

Спецпрактикум по электрохимии

Строение заряженной межфазной границы идеально поляризуемый электрод/раствор

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
I. Экспериментальная часть	
I.1. Описание экспериментальной установки.....	5
I.2. Общие принципы проведения измерений.....	5
II. Порядок проведения измерений и обработка полученных данных	
II.1. Проведение измерений.....	7
II.2. Сохранение результатов измерений в текстовом формате (код ASCII).....	10
II.3. Описание работы прибора для формирования стационарного ртутного электрода.....	11
II.4. Описание ячейки для исследования строения межфазной границы идеально поляризуемый ртутный электрод/раствор.....	13
II.5. Мытье ячейки и лабораторной посуды.....	15
II.6. Подготовка ячейки к измерениям.....	18
1.1. Изучение электрокапиллярных явлений на границе жидкий электрод/раствор	21
1.2. Изучение строения заряженной межфазной границы с использо- ванием метода измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала	
1.2.1. Строение межфазной границы в растворах поверхностно-неактивного электролита	
1) Измерение C, E -зависимостей на стационарном капельном ртутном электроде.....	21
2) Обработка полученных данных.....	22
3) Получение q, E -зависимостей.....	23
4) Получение σ, E -зависимостей и расчет адсорбции ионов.....	24
5) Расчеты с использованием модели Грэма.....	25
6) Расчет скачков потенциала на заряженной межфазной границе.....	26
1.2.2. Строение межфазной границы при специфической адсорбции ионов	
1) Измерение C, E -зависимостей на стационарном капельном ртутном электроде.....	27
2) Обработка полученных данных	28

	2
3) Получение q, E -зависимостей	28
4) Получение σ, E -зависимостей и расчет адсорбции ионов	29
5) Расчеты с использованием модели Грэма	30
6) Расчет скачков потенциала на заряженной межфазной границе	31
1.2.3. Строение межфазной границы адсорбции органических веществ	
1) Измерение C, E -зависимостей на стационарном капельном ртутном электроде	31
2) Обработка полученных данных	33
3) Получение q, E -зависимостей	33
4) Расчет степеней заполнения поверхности органическим веществом θ , получение изо- термы адсорбции	34
Литература.....	35

Введение

Целью данной задачи является ознакомление с модельными представлениями о строении заряженной межфазной границы электрод/раствор и адсорбционных явлениях в отсутствие фарадеевских процессов переноса электрона через эту границу, а также с методами экспериментального исследования таких границ. Предлагаются два основных варианта задачи, выполняемых на жидком (ртуть) электроде. Первый из них (1.1) предполагает изучение явлений, связанных с зависимостью обратимой поверхностной работы (σ) от потенциала E на границе жидкий электрод/раствор с использованием электрометра Гуи (электрокапиллярные явления). Экспериментально определяют величины σ , по положению максимума σ , E -зависимости – потенциал нулевого заряда электрода (п.н.з.), а затем в рамках термодинамических соотношений для идеально поляризуемого электрода проводят расчеты плотности заряда поверхности электрода и Гиббсовских адсорбций компонентов системы.

Второй вариант (1.2) основан на методе измерения зависимости дифференциальной емкости (C) от потенциала, что позволяет определить п.н.з. и рассчитать зависимости заряда и обратимой поверхностной работы от потенциала. Этот метод применим не только к жидким, но и к твердым электродам. Полученные результаты анализируются в рамках различных моделей строения межфазной границы, а также сопоставляются с литературными данными для разных металлов.

Исследование строения межфазной границы и адсорбционных явлений проводится для всех вариантов в следующих системах:

1. электрод/раствор поверхностно-неактивного электролита;
2. электрод/раствор поверхностно-активного электролита;
3. электрод/раствор поверхностно-неактивного электролита с добавками органического вещества.

Методы: измерение электрокапиллярных кривых, измерение импеданса на различных частотах.

Вопросы, обсуждаемые на коллоквиуме:

Понятия адсорбции, адсорбента и адсорбата, изотермы адсорбции. Адсорбция обратимая и необратимая; электростатическая и специфическая. Причины специфической адсорбции. Поверхностные избытки и поверхностная концентрация. Вывод уравнения Гиббса для систем, содержащих заряженные частицы. Пространственное разделение зарядов на границе раздела фаз.

Поверхностная термодинамика в условиях одной потенциал-определяющей частицы. Вывод основного уравнения электрокапиллярности. Электрокапиллярные кривые (ЭКК) и методы их измерения. ЭКК ртутного электрода в водных растворах различного состава. Электрокапиллярные свойства твердых металлов.

Емкость двойного электрического слоя на идеально поляризуемом электроде. Методы ее измерения и зависимость от природы раствора и его концентрации. Различие дифференциальной и интегральной емкости. Потенциал нулевого заряда. Основы модельных теорий Гельмгольца, Гуи - Чапмена, Штерна и Грэма. Модели, учитывающие ориентированную адсорбцию на поверхности диполей растворителя и выход электронной плотности за пределы ионного остова при отсутствии специфической адсорбции. Дискретный характер специфически адсорбированных ионов и эффект Есина - Маркова, его модельная интерпретация. Модельная теория адсорбции простых органических молекул на идеально поляризуемом электроде. Изотерма Фрумкина.

Принципы построения молекулярных модельных теорий межфазных заряженных границ. Принципы оптических и зондовых методов изучения поверхности электродов, методы *in-situ* и *ex-situ*.

I. Экспериментальная часть

I.1 Описание экспериментальной установки

Экспериментальная установка для исследования строения межфазной границы Hg-электрод/раствор (Hg-электрод в виде висящей капли) состоит из следующих основных частей:

- 1) потенциостат-гальваностат AUTOLAB,
- 2) персональный компьютер, использующийся для управления прибором AUTOLAB и регистрации результатов измерений,
- 3) трехэлектродная электрохимическая ячейка, схематически изображенная на рис.1,
- 4) прибор для формирования стационарного ртутного капельного электрода.

Для управления потенциостатом-гальваностатом и регистрации результатов измерения используется специализированное программное обеспечение. Программа для измерения зависимостей составляющих электродного импеданса от потенциала, времени и частоты переменного тока, а также их последующего анализа называется “FRA” (Frequency Response Analysis).

I.2 Общие принципы проведения измерений

На заряженной межфазной границе электрод/раствор существуют пространственно разделенные слои зарядов противоположных знаков. При моделировании в первом приближении такая система может рассматриваться как конденсатор с емкостью C . С учетом сопротивления раствора (R) границу электрод/раствор в отсутствие переноса через нее заряда моделируют простым $R - C$ элементом. Свойства такого элемента могут быть изучены путем наложения переменноточкового сигнала между рабочим (WE) (рис.1(1)) и вспомогательным (SE) (рис.1(3)) электродами. Определяют сопротивление переменному току для комплексного элемента, эквивалентного системе WE/раствор/SE (импеданса). При измерениях необходимо учитывать вклады обоих электродов, WE и SE, в общий измеряемый импеданс. Однако если площадь (и, соответственно, емкость) вспомогательного электрода, включенного в цепь последовательно с рабочим электродом, на два или более порядка превышает площадь рабочего электрода, то вкладом вспомогательного электрода в измеряемый импеданс можно пренебречь. В используемой для измерений импеданса в данной задаче ячейке площадь ртутной капли (WE) (рис.1(1)), расположенной в центре платинового цилиндра (SE) (рис.1(3)), составляет примерно 10^{-2} см², что в 600-700 раз меньше площади SE. Включенная

параллельно емкости WE емкость геометрического пространства между WE и CE, наоборот, очень мала, т.к. эффективные толщины конденсаторов различаются примерно на семь порядков (расстояние между WE и CE составляет как минимум несколько миллиметров, а область неравномерного распределения заряда у межфазной границы распространяется вглубь раствора на расстояния примерно до 10 нм).

В ячейке описанной выше геометрии получаемые в эксперименте значения импеданса могут быть отнесены именно к межфазной границе WE/раствор. Подробнее это изложено в книге [1, стр.167].

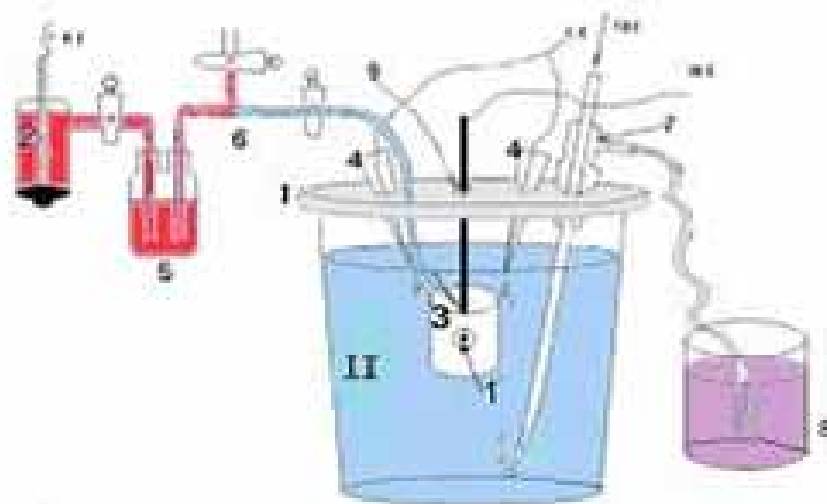


Рис.1

I – тefлоновая крышка, II – центральная часть ячейки

- 1. рабочий электрод (WE) – ртутная капля, формирующаяся на конце капилляра**
- 2. электрод сравнения (RE) - насыщенный каломельный электрод**
- 3. вспомогательный электрод (CE) - платиновый цилиндр**
- 4. шлифы с платиновыми крючками для крепления вспомогательного электрода**
- 5. соединительный сосуд с насыщенным раствором KCl**
- 6. электролитический мостик; вертикальный кран соответствует границе насыщенного раствора KCl (обозначен красным цветом) с рабочим раствором (обозначен голубым цветом)**
- 7. шлиф с трубочками для ввода и вывода газа**
- 8. гидравлический затвор**
- 9. гибкое полиэтиленовое кольцо вокруг капилляра**

Еще одним очень важным условием проведения корректных измерений является максимально симметричное расположение рабочего и вспомогательного электродов. Если это условие не выполняется, т.е. линии тока вокруг рабочего электрода распределены асимметрично, то при повышении частоты переменного тока будет наблюдаться дисперсия емкости: участки электрода, вблизи которых окажется выше омическое падение потенциала, будут заряжаться в меньшей степени, и измеряемая емкость электрода будет уменьшаться. Наиболее симметричная для используемых электродов конфигурация достигается расположением рабочего электрода (ртутной капли) в центре цилиндра из платины. Анализ различных методов измерения и описания электрохимического импеданса с использованием эквивалентных схем содержится в [2-4].

II. Порядок проведения измерений и обработки полученных данных

II.1. Проведение измерений

Подробное описание операций, выполняемых при измерении импеданса и обработке полученных данных, содержится в инструкции по работе с Autolab [5].

Программное обеспечение «FRA» потенциостата-гальваностата Autolab позволяет проводить как измерение импеданса электрохимической системы, так и анализ измеряемых величин с выделением активной и реактивной составляющих. Режим измерений задается опцией “**Edit procedure**”. При измерении импеданса осуществляется ступенчатое изменение потенциала в интервале, задаваемом значениями начального (**Start potential**) и конечного (**End potential**) потенциалов. Также задаются шаг потенциала (**Step potential**) и время выдержки при каждом его значении (**Equilibration time**).

После включения Autolab (всегда включается первым и отключается также первым!) и компьютера, подключения подготовленной ячейки (см. ниже в разделе 6) к контактам Autolab и запуска программы «FRA» следует выполнить следующие операции.

1. В подменю “**Potentiostatic**” в меню “**Method**” выбрать режим “**Potential scan**”.
2. В меню “**Windows**” активировать опции “**Manual control**”, “**Edit procedure**”, “**Data presentation**”.
3. В окне “**Edit procedure**”
 - а) в подменю “**Edit frequency**” задать характеристики переменноточкового сигнала: частоту и амплитуду потенциала,
 - б) активировать закладку “**Page 1**” и задать условия измерений: **Equilibration time (0- 10 c)**, **Repeat pretreatment before every frequency (frequency)**, **A.C.mode (single sine)**, **Cell off after measurement (x)**, **Start potential**, **End**

potential, Step potential, Title and Subtitle (ввести комментарий: Ваша фамилия, состав раствора, условия измерений),

в) активировать закладку “**Page 2**” и ввести полное имя файла (диск, папка (для каждого студента своя), имя файла без расширения. Имя файла даже при измерениях в одинаковых растворах должно быть индивидуальным для каждого эксперимента).

4. В окне “**Data presentation**” в меню “**View**” активировать опции “**Potential scan plot**” и далее “**C, versus E**”(1/ ωZ ”).

5. Нажав на четвертую слева кнопку на панели инструментов, активировать “**Sleep mode**”.

6. В окне “**Manual control**” зафиксировать и записать в лабораторный журнал значение стационарного потенциала.

7. Начать измерения: кнопка “**Start**”.

В лабораторном журнале перед началом измерений должны быть зафиксированы следующие данные: дата опыта, состав раствора, имя и расположение файла с результатами измерений (строго индивидуальны для каждого экспериментатора).

В ходе эксперимента в лабораторном журнале необходимо по порядку номеров записывать следующие характеристики каждого проведенного измерения, результаты которого образуют отдельный файл: начальный и конечный потенциалы, шаг потенциала, **Equilibration time**, время формирования ртутной капли (описано ниже в разделе 3), имя файла с присвоенным номером (1÷n). Таким образом, выполненные для данного раствора измерения, отвечающие различным значениям заданных параметров, будут иметь одинаковые буквенные обозначения, но разные номера.

Развертку потенциала лучше производить от наиболее отрицательных значений, так как случайные примеси поверхностно-активных веществ, как правило, не адсорбируются при высоких отрицательных зарядах поверхности, а также снижается вероятность засорения капилляра продуктами окисления ртути, что возможно при потенциалах около +0,2 В (нас.к.э.). Для каждого раствора следует выполнить два измерения, чтобы убедиться в воспроизводимости C,E–зависимостей. Перед каждым новым измерением следует сформировать новый капельный электрод (описано ниже в разделе 3). Сопоставление полученных данных может быть осуществлено непосредственно на экране монитора с помощью опции “**Plot**” в панели инструментов над графическим изображением полученной зависимости. Команда “**Load overlay file**” в появившемся меню позволяет извлечь из памяти результаты ранее выполненных измерений. В случае невозможности данных или когда не удается полностью снять

кривую С – Е (например, произошел отрыв капли в ходе измерений), измерения следует повторить на свежесформированном капельном электроде.

Конкретные значения задаваемых параметров и соответствующие объяснения приведены для каждого варианта задачи в соответствующих разделах (1.2.1. – 1.2.3.). **Equilibration time** - это интервал времени между моментом наложения на электрод заданного потенциала и моментом измерения импеданса. В конце этого интервала времени прибор фиксирует среднее значение импеданса при данном потенциале. Для установления потенциала требуется ~1 с. Таким образом, задание для **Equilibration time** значения «0» не означает, что сканирование потенциала в указанном интервале потенциалов происходит мгновенно. Время установления равновесия в ионном двойном слое для неорганических электролитов составляет при не слишком низкой концентрации около 10^{-6} с [6, стр.17], поэтому при измерениях в таких растворах для параметра **Equilibration time** может быть установлено значение «0». Значительно медленнее может происходить установление равновесия при образовании на межфазной границе электрод/раствор адсорбционных слоев поверхностно-активных органических соединений. Это учтено в варианте 1.2.3 данной задачи: при работе с растворами органических соединений необходимо путем варьирования **Equilibration time** найти такое значение, при котором результаты измерений импеданса перестают зависеть от значения этого параметра. Одновременно при этом можно определить, как быстро устанавливается равновесие на межфазной границе электрод/раствор. Далее этот процесс может быть изучен путем измерения зависимости импеданса от времени при данном потенциале с использованием соответствующей программы в рамках «FRA» (**Method-Potentiostatic-Single potential**).

Чем меньше амплитуда переменного сигнала, тем точнее измерения, так как тем уже интервал потенциалов ($E \pm$ амплитуда), в котором производится усреднение результатов. Как правило, значение указанной амплитуды выбирается в интервале 1 – 10 мВ. При меньших значениях амплитуды точность измерений резко уменьшается [1,стр.168].

Autolab может производить измерения импеданса в интервале частот от 0.1 МГц до 1 МГц. Импеданс идеально поляризуемого электрода (и, соответственно, его активная и реактивная составляющие) не должен зависеть от частоты переменного сигнала вплоть до частот около 0.5 МГц, близких к характерным частотам установления равновесия на межфазной границе. В литературе приводятся надежные данные для измерений дифференциальной емкости идеально поляризуемого электрода в растворах неорганических электролитов для интервала частот от нескольких герц до 0.5 МГц [6, стр. 12-21]. Эти данные действительно свидетельствуют о постоянстве значений емкости в

столь широкой области частот. Однако подобные эксперименты требуют специальных усовершенствований измерительных установок и использования электрохимических ячеек с низким сопротивлением в цепи WE - RE. Для используемой трехэлектродной ячейки сопротивление этой цепи велико, поскольку электроды WE и RE соединены между собой электролитическим мостиком (рис.1(6)), кран которого в ходе измерений находится в закрытом состоянии во избежание быстрого загрязнения рабочего раствора раствором из соединительного сосуда (рис.1(5)).

Как показывает опыт, в этих условиях независимость импеданса от частоты наблюдается лишь до значений 35 – 50 кГц. При исследованиях строения межфазной границы в растворах неорганических электролитов в отсутствие фарадеевских и адсорбционных процессов обычно используются частоты порядка сотен герц. При этом, чтобы избежать наводок от сети переменного тока, не устанавливают частот, кратных 50 Гц. В данной задаче измерения проводятся при частоте 370 Гц. Для установления надежности полученных данных и определения интервала частот, в котором результаты измерений импеданса в растворах неорганических электролитов не зависят от частоты (отсутствует частотная дисперсия), следует выполнить измерения в широком интервале частот, включающем частоту 370 Гц (подробно в разделе 1.2.1.).

В растворах поверхностно-активных органических веществ результаты измерений импеданса, как правило, зависят от частоты, поскольку при высоких частотах установление адсорбционного равновесия не успевает следовать за изменением потенциала. Для этих систем равновесные значения дифференциальной емкости, получают экстраполяцией опытных значений емкости, найденных по результатам измерения импеданса, к нулевому значению частоты [6,стр.44-48] (подробнее изложено в разделе 1.2.3.).

II.2. Сохранение результатов измерений в текстовом формате (код ASCII)

Эта опция позволяет преобразовать данные, полученные с помощью программы «FRA» и записанные в ее формате, в текстовый формат “dat”. Конвертированные файлы могут быть прочитаны с помощью любой программы, предназначенной для работы с электронными таблицами (Excel, Origin, и др.)

- Порядок конвертирования**
1. В строке меню основного окна выбрать пункт “File” и далее - подпункт “Convert to ASCII”.
 2. Для конвертирования данных, прежде всего, необходимо левой кнопкой мыши нажать на кнопку “Select”.

3. В окне **“Open data file”** выделить искомый файл, после чего из открывшегося списка файлов, записанных в формате программы FRA (файлы с расширением *.dfr), выбрать требуемый, нажав кнопку **“Open”**.
4. В появившемся окне выбрать формат таблицы, включающий совокупность следующих элементов: E/V , $Y'/M\Omega$, $-Y''/M\Omega$ и C_s/F , где Y' и Y'' - соответственно действительная и мнимая составляющие адмиттанса, а C_s - емкость двойного слоя при постоянной частоте.
5. Для исключения из файла времени (t_m), а также постоянных составляющих потенциала (E_{dc}) и тока (I_{dc}) в момент измерения, отменить выделение в окошке **“Include t_m , E_{dc} и I_{dc} ”**.
6. Нажать кнопку **“Convert”**.

По окончании этих операций данные будут сохранены в виде файла с тем же названием (но имеющим расширение *.E00) и в той же директории, что и исходный файл.

Конвертированные в формат dat данные в колонках E и C_s используют для построения зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Для нахождения удельной (относящейся к единице поверхности) емкости полученные значения C_s нормируют на величину площади электрода, S . Оценку S осуществляют по C_s -зависимости для того же раствора, полученной с использованием ртутного капельного электрода при фиксированном времени жизни капли. В этом случае возможно точное определение площади электрода. Необходимые для этих расчетов табличные данные предоставляет преподаватель. Более подробно этот этап обработки экспериментальных данных описан в разделе **1.2.1**.

При исследовании частотной зависимости импеданса полученные данные можно анализировать с использованием метода комплексной плоскости (диаграммы Найквиста или годографы импеданса). В случае идеально поляризуемого электрода в отсутствие адсорбционных процессов на межфазной границе соответствующий график представляет собой вертикальную линию, которая пересекает ось активного сопротивления в точке, отвечающей сопротивлению раствора. При исследовании систем, для которых на межфазной границе имеют место процессы адсорбции, с помощью диаграмм Найквиста может быть изучена кинетика этих процессов [7, стр.80-85].

II.3. Описание работы прибора для формирования стационарного ртутного электрода

Прибор, обеспечивающий формирование и смену стационарного ртутного капельного электрода, является частью полярографического анализатора (рис.2).

Принцип действия этого устройства заключается в том, что остро заточенный и отшлифованный конец стальной иглы, находящийся в расширенной верхней части капилляра (рис.3), может перемещаться и тем самым либо открывать (в поднятом

состоянии) путь току ртути в капилляр из расположенного выше резервуара, либо плотно закрывать сверху отверстие капилляра, прекращая доступ в него ртути. Расширенная верхняя часть капилляра полимерной трубкой соединяется с металлической трубочкой, внутри которой с помощью электромагнитного устройства перемещается игла (рис.3(5)).

На передней панели прибора надписью ON/OFF (рис.2 (1)) обозначена кнопка подключения к сети, при ее нажатии загорается контрольная лампочка, под которой стоит надпись MAINS рис.2(2)). Кнопка DISPENSE (рис.2(3)) при нажатии обеспечивает непрерывный поток ртути через капилляр, что используется только между измерениями, например, при смене ртутной капли. При проведении измерений на



Рис. 2

- 1 – кнопка подключения к сети**
- 2 – контрольная лампочка**
- 3 – кнопка, обеспечивающая в нажатом состоянии непрерывный поток ртути через капилляр**
- 4 – переключатель, регулирующий время нахождения стальной иглы в поднятом состоянии и, соответственно, размер ртутной капли**

стационарном ртутном капельном электроде и между опытами кнопка DISPENSE находится в отжатом состоянии. Регулирование размера капли осуществляют с помощью переключателя, обозначенного надписью DROP SIZE DISPENSE (ms) (рис.2(4)). Переключатель задает отрезок времени, в течение которого игла находится в поднятом состоянии, и вытекающая из капилляра ртуть формирует на его конце рабочий электрод в виде капли. Шкала переключателя (рис.2(4)) имеет отметки 40, 80 и 160 мс. Между ними находятся отметки, обозначенные значком «0». Поворачивая последовательно несколько раз переключатель от значка «0» до одной из вышеназванных отметок,

увеличивают во столько же раз указанное на отметке время. При диаметре отверстия капилляра, из которого вытекает ртуть, 80 мкм и времени формирования капли 160 мс ($80 \text{ мс} \cdot 2$) площадь образующейся капли составляет около $0,01 \text{ см}^2$.

II.4. Описание ячейки для исследования строения межфазной границы идеально поляризуемый ртутный электрод/раствор

Ячейка для получения С, Е-зависимостей по данным измерения импеданса границы Hg- электрод /раствор (рис.1) состоит из двух основных частей :

I - тефлоновая крышка с отверстиями для ввода электродов: рабочего (подключается к проводу WE прибора Autolab), вспомогательного (подключается к проводу SE) и электрода сравнения (подключается к проводу RE), ввода и вывода газа, который служит для деаэрирования раствора (7)

II - стеклянный цилиндрический сосуд емкостью около 100 мл; верхний расширенный и плоский край этого сосуда обработан стеклянным порошком для притирки шлифов и имеет матовую шероховатую поверхность.

С целью обеспечения лучшей герметизации ячейки между крышкой **I** и сосудом **II** располагается кольцо из специальной вакуумной резины марки ТУ-38-105116-81 (на рисунке не показано). При монтаже ячейки в это кольцо упирается расширенный и обработанный (как указано выше) верхний край стеклянного сосуда.

Тефлоновая крышка снабжена металлическим стержнем (на рисунке не показан), с помощью которого ее крепят к штативу. Ее центральное отверстие предназначено для стеклянного цилиндрического капилляра длиной около 13 см (рис.3), на конце которого формируется ртутная капля (рабочий электрод), WE (рис.1(1), рис.3(1)).



С целью герметизации это отверстие снабжено тонким гибким кольцом из полиэтилена, с внутренним диаметром, равным внешнему диаметру капилляра (0.4 см)

(рис.1(9)). Внутренний канал наиболее длинной (~11 см) цилиндрической части капилляра имеет диаметр 100-120 мкм (рис.3(2)). Нижний конец капилляра длиной около 2 см оттянут на конус, так что диаметр внутреннего канала в этой части капилляра постепенно уменьшается от 100-120 мкм (в начале конусовидной части) до 60-80 мкм в его конце (рис.3(4)). При оттягивании наружный диаметр капилляра уменьшается до значений около 1 мм (главным образом за счет утоньшения стенок). Таким образом, формирование ртутной капли (рабочего электрода) происходит при вытекании ртути из круглого отверстия диаметром 60-80 мкм в торце стеклянного капилляра с внешним диаметром около 1 мм. Уменьшение толщины капилляра повышает точность измерений, поскольку способствует более равномерному распределению линий тока вокруг рабочего электрода и, соответственно, ослаблению эффекта частотной дисперсии. Постепенное уменьшение внутреннего диаметра капилляра в концевой части также способствует его более устойчивой работе и повышению точности измерений, поскольку при этом устраняется эффект затекания раствора внутрь капилляра. Верхняя расширенная часть капилляра (длиной около 0.5 см) соединяется, как упомянуто выше, с резервуаром для ртути. Ее внутренняя часть имеет воронкообразную форму. Узкую часть этой воронки, плавно переходящую во внутренний цилиндрический канал капилляра, называют его устьем.

В два отверстия в крышке, расположенные симметрично по обе стороны капилляра, вставляют стеклянные шлифы (рис.1(4)), оканчивающиеся трубочками, в которые впаяны платиновые проволочки для крепления вспомогательного электрода (платиновый цилиндр) с приваренными к нему крючками из платиновой проволоки. Диаметр платинового цилиндра и его высота - около 15 мм, висящая на кончике капилляра ртутная капля площадью $\sim 10^{-2}$ см² располагается в центре цилиндра (для удобства наблюдения за капельным электродом в цилиндре вырезаны два расположенных друг против друга круглых отверстия диаметром около 3 мм).

В одно из отверстий тефлоновой крышки вставляют стеклянный шлиф (рис.1 (7)), снабженный двумя трубочками для ввода и вывода газа при деаэрировании раствора. Более длинная трубочка, погруженная в рабочий раствор почти до дна центральной части ячейки, имеет оттянутый кончик.

Электродом сравнения, RE, при выполнении данной задачи служит насыщенный каломельный электрод (рис.1(2)). Каломельные электроды и электроды сравнения других типов подробно описаны в [1, стр. 20-23]. RE соединяют с ячейкой посредством соединительного сосуда (рис.1(5)), заполненного насыщенным раствором KCl, и стеклянного электролитического мостика (рис.1(6)), который на шлифе вставляется в еще одно отверстие тефлоновой крышки. Погруженный в рабочий раствор тонкий оттянутый

кончик этого мостика (капилляр Луггина) подводят как можно ближе к капилляру. При таком расположении минимально омическое падение потенциала в столбике раствора между рабочим электродом и кончиком электролитического мостика, и, следовательно, минимальна ошибка при установлении потенциала рабочего электрода. При этом, однако, необходимо учитывать, что присутствие в объеме раствора между WE (ртутная капля) и СЕ (платиновый цилиндр) любых инородных тел нарушает распределение линий тока в этом пространстве и может исказить результаты измерений. Чтобы избежать этого, кончик электролитического мостика подводят к капилляру на уровне верхнего края платинового цилиндра (рис.1).

За исключением тефлоновой крышки все остальные части ячейки изготовлены из химически стойкого стекла: капилляр и трубочка для ввода и вывода газа для деаэрирования - из стекла №23, центральная часть ячейки и остальные ее части – из стекла марки «Пирекс».

Прибор для формирования и смены статического ртутного капельного электрода (описанный выше) и соединенный с ним штатив (на нем закреплен резервуар со ртутью и связанный с ним стеклянный капилляр, а также крепится тефлоновая крышка ячейки) постоянно находятся с специальным шкафу из оргстекла (так называемый воздушный термостат). Перед экспериментом в нем монтируют ячейку. Поверхность этого шкафа покрыта алюминиевой фольгой, которая заземлена (зеленый штекер на кабеле прибора Autolab), при проведении эксперимента дверцы шкафа должны быть закрыты. Таким образом осуществляется экранирование ячейки от возможного влияния электромагнитных полей других установок и общей электрической сети лаборатории.

II.5. Мытье ячейки и лабораторной посуды

Перед экспериментом все составляющие части электрохимической ячейки должны быть тщательно вымыты с целью удаления с поверхностей, контактирующих с изучаемым раствором, следов органических и неорганических примесей. Некоторые детали этой операции более подробно изложены в книге [1, стр.27, 28]. Невыполнение этого требования неизбежно влечет за собой искажение экспериментальных данных, поскольку примеси электроактивных и поверхностно-активных веществ могут существенным и неконтролируемым образом влиять на строение межфазной границы. Последнее особенно сильно проявляется при адсорбции примесных органических веществ.

Центральную часть ячейки (II), электролитический мостик между ячейкой и электродом сравнения (рис.1(6)), шлифы с трубочками для крепления вспомогательного платинового электрода (рис.1(4)) и ввода-вывода газа (рис.1(7)) вначале промывают теплым (~55-60⁰С) содовым раствором (16 г NaHCO₃ (насыщенный раствор) в воде), а

затем многократно водопроводной водой. Далее все поверхности этих элементов, включая шлифы и краны, которые будут контактировать с исследуемым раствором и газовой фазой внутри ячейки, ополаскивают над широким стаканом (или эксикатором) теплой концентрированной серной кислотой (около 50-60⁰С) и затем тщательно промывают водопроводной водой. Недопустимо мыть стеклянные части ячейки более горячей кислотой, так как при последующем ополаскивании водой возможно растрескивание стекла. Накопившуюся в широком стакане (эксикаторе) после мытья кислоту сливают в специальную стеклянную склянку с притертой пробкой объемом 0.5 - 1 л с надписью «Кислота после мытья».

Учитывая хорошую смачиваемость стекла серной кислотой, следует многократно (15-20 раз) повторить операцию промывания стеклянных частей ячейки водой, уделяя особенное внимание шлифам и кранам. При мытье шлифов и отдельных кранов их части разъединяют и моют отдельно. Если кран представляет собой часть более сложной детали (например, упомянутый выше электролитический мостик между ячейкой и каломельным электродом), поступают следующим образом. Сначала заполняют эту стеклянную деталь кислотой и ополаскивают ею наружные части, которые будут соприкасаться с рабочим раствором, затем вынимают пробку крана и отдельно тщательно промывают ее и стеклянную деталь без пробки под струей водопроводной воды. Затем пробку вставляют обратно в кран и промывают деталь снова попеременно снаружи и изнутри. При этом следует обращать внимание на то, чтобы поток воды внутри детали полностью заполнял ее внутренний объем. Если этого не происходит (например, если пузырьки воздуха мешают потоку воды в трубке), то с внутренней поверхности детали кислота не будет удалена полностью. Во время этой операции следует давать возможность воде вытекать как из отверстий трубок, так и в течение нескольких секунд из щели между пробкой крана и шлифом, слегка выдвигая пробку из шлифа. Последнюю процедуру нужно повторять не менее пяти раз. Чтобы не уронить и не разбить при мытье пробку крана, ее нужно закрепить на шлифе крана тонкой резинкой. Герметизирующее кольцо из вакуумной резины, расположенное между тefлоновой крышкой и стеклянной цилиндрической частью ячейки, также ополаскивают серной кислотой и многократно промывают водой.

На последнем этапе вымытые описанным выше способом части ячейки 4-5 раз ополаскивают дистиллированной водой и не менее трех раз водой, используемой для приготовления растворов (Millipore Simplicity). Для хранения такой воды нужно использовать тщательно вымытые стеклянные склянки с хорошо притертыми пробками. Поверхностей этих пробок, обработанных стеклянным порошком, ни в коем случае нельзя касаться руками. Эти пробки следует класть таким образом, чтобы поверхность шлифа не

касались загрязненных поверхностей. Периодически, примерно раз в 3-4 недели, склянки для хранения воды Millipore Simplicity необходимо мыть описанным выше способом.

Во избежание загрязнения вымытые части ячейки нельзя класть на поверхность какой-либо лабораторной мебели или касаться руками поверхностей, которые непосредственно будут контактировать с рабочим раствором. Чистые части ячейки нужно размещать либо на предварительно вымытых аналогичным образом поверхностях (подходящие по размеру стаканы, чашки Петри), либо сразу после мытья помещать в ячейку. Например, когда тefлоновая крышка ячейки уже полностью вымыта и закреплена на штативе, в ее отверстия можно вставлять также полностью вымытые соответствующие элементы ячейки.

Наружную поверхность капилляра моют таким же образом. Мытье капилляра лучше проводить накануне дня эксперимента. После этой операции нужно дать вытечь из капилляра 15-20 каплям ртути и оставить кончик капилляра на ночь в воде Millipore Simplicity. Платиновый цилиндр моют отдельно в стеклянном стакане. Перед обработкой серной кислотой его нужно промыть концентрированной азотной кислотой. Это необходимо в целях удаления возможных следов ртути с его поверхности. Попадания ртути из-за близкого расположения ртутного капилляра не всегда удается избежать. Дальнейшие манипуляции с платиновым цилиндром осуществляют с помощью стального пинцета, мытье которого проводят аналогично тому, как это описано выше для частей ячейки. Храниться этот инструмент должен в чистом, вымытом так же, как описано выше для ячейки, стеклянном стаканчике.

Аналогичным образом моют всю лабораторную посуду, используемую для приготовления растворов (пипетки, стеклянные шпатели, бюксы, воронки, колбы). При необходимости высушивания посуду помещают в сушильный шкаф либо на чашке Петри, либо в стеклянной пробирке, подготовленных так же тщательно.

При проведении серии измерений в растворах близкого состава (например, растворы разных концентраций одного и того же электролита) между отдельными экспериментами можно не проводить описанные выше операции подготовки ячейки с использованием серной кислоты. В этом случае можно ограничиться ополаскиванием ячейки водой, используемой для приготовления растворов (5-6 раз), и раствором, подготовленным для следующего эксперимента (1-2 раза). В серии с одним и тем же электролитом следует начинать с измерений в более разбавленных растворах, переходя затем к более концентрированным.

II.6. Подготовка ячейки к измерениям

Сборку отмытых частей ячейки осуществляют следующим образом. Тефлоновую крышку подносят снизу к капилляру, ориентируют горизонтально, располагая центральное отверстие (рис.1(9)) строго против кончика капилляра (рис.1(1)), поднимают вверх и закрепляют на штативе. В соответствующие отверстия вставляют шлиф с трубочками для пропускания газа (рис.1(7)) и два шлифа с платиновыми держателями-контактами в виде крючков (рис.1(4)). Чистым стальным пинцетом закрепляют платиновый цилиндр, к которому также припаяны изогнутые платиновые проволочки, на этих контактах. Предварительно с кончика капилляра следует удалить ртутную каплю, стряхнув ее во вспомогательный сосуд, во избежание попадания ртути на поверхность платинового цилиндра. Если необходимо, осторожным поворотом шлифов с контактами достигают более симметричной конфигурации, отвечающей расположению ртутной капли на кончике капилляра в центре платинового цилиндра. Контроль за взаимным расположением этих электродов осуществляют визуально через одно из небольших круглых отверстий, расположенных на середине высоты цилиндра. При оптимальном взаимном расположении WE и CE ртутная капля должна быть видна в центре отверстия.

Далее в центральную часть ячейки II заливают 40-50 мл приготовленного для исследования раствора, обеспечивая полное погружение вспомогательного электрода в раствор. После этого на верхний расширенный и обработанный стеклянным порошком край этого сосуда с помощью стального пинцета помещают кольцо из вакуумной резины. Оно должно быть слегка влажным, для чего его нужно сполоснуть чистой водой и встряхнуть, удаляя лишнюю влагу. Подготовленный таким образом сосуд с раствором следует поднести снизу к собранной части ячейки так, чтобы край этого сосуда с находящимся на нем резиновым кольцом располагался точно под тефлоновой крышкой, снабженной по краю бортиком. Далее, поднимая сосуд вверх, нужно совместить его край с тефлоновой крышкой так, чтобы он полностью располагался внутри крышки. При этом при легком горизонтальном смещении край сосуда с раствором будет упираться в бортик крышки. Затем следует прижать сосуд с раствором к тефлоновой крышке и зафиксировать положение цилиндрического сосуда, поместив под плоское дно ячейки подставку в виде бруска из полимерного материала, с помощью которой сосуд с рабочим раствором плотно прижимают к тефлоновой крышке. Затем в отверстие крышки вставляют стеклянный электролитический мостик. При этом ближний к тефлоновой крышке кран на мостике должен быть закрыт. На этом монтаж ячейки завершают.

Следующий этап подготовки к измерениям – удаление из исследуемого раствора кислорода воздуха (деаэрирование). Поскольку кислород является электроактивным веществом, его присутствие в изучаемой системе искажает результаты измерения.

Деаэрирование осуществляют пропусканием через раствор в ячейке потока аргона из баллона. В данной задаче предусмотрена также возможность использования очищенного водорода, получаемого в лабораторном электролизере (если в составе раствора нет веществ, которые восстанавливаются водородом). При использовании водорода процесс удаления кислорода из рабочего раствора должен продолжаться 70-80 мин при объеме рабочего раствора около 50 мл. Газ выходит в раствор из кончика погруженной почти до дна ячейки трубочки (рис.1(7)) в виде пузырьков диаметром 1-1,5 мм. Скорость пропускания газа составляет 1-2 пузырька в секунду. Пройдя через раствор, газ выходит из центрального сосуда через короткую трубочку шлифа (7). К ней присоединяют тефлоновую трубочку, конец которой погружают в сосуд с водой (рис.1(8)) для создания гидравлического затвора. При одной и той же объемной скорости потока газа чем меньше диаметр пузырьков, тем больше их площадь, и, соответственно, эффективнее процесс деаэрирования. В случае применения газа из баллона время деаэрирования может быть сокращено до 20-25 мин, так как при этом может быть обеспечена более высокая объемная скорость потока газа (3-6 пузырьков в секунду). По окончании этого времени скорость потока газа из баллона через раствор уменьшают, и в ходе эксперимента пропускают через раствор слабый ток газа (примерно 1 пузырек за 2 секунды) с целью предотвращения возможного проникновения кислорода воздуха в ячейку.

После деаэрирования электролитический мостик (рис.1(6)) заполняют освобожденным от кислорода рабочим раствором (от кончика капилляра Луггина до начала вертикального отростка – это часть мостика, снабженная краном и прилегающая к центральному сосуду, а затем насыщенным раствором KCl (от начала вертикального отростка до конца мостика – это часть мостика, прилегающая к заполненному раствором KCl соединительному сосуду (рис.1(5)) между центральной частью ячейки и электродом сравнения). На направленный вертикально вверх отросток мостика, также снабженный краном, надевают полимерную трубку и, плотно зажав отверстие направленной вниз концевой части мостика и открыв оба крана, с помощью резиновой груши или поршневого пипетатора засасывают рабочий раствор так, чтобы он заполнил мостик до начала отростка. Как только раствор достигнет этой точки, следует быстро закрыть кран на горизонтальной части мостика. Затем оставшуюся пустой после этой операции часть мостика вставляют в шлиф соединительного сосуда с насыщенным раствором хлористого калия и аналогичным образом заполняют этим раствором. После этого кран на вертикальном отростке электролитического мостика закрывают (в ходе выполнения эксперимента этот кран необходимо смачивать чистой водой, т.к. при его высыхании находящийся под ним раствор стекает обратно в соединительный сосуд, что приводит в какой-то момент к размыканию цепи измерения потенциала). Во второй шлиф

соединительного сосуда вставляют оттянутый носик каломельного электрода. После формирования ртутной капли на кончике капилляра и подключения электродов ячейки к клеммам потенциостата-гальваностата Autolab может быть начат процесс измерения.

1.1. Изучение электрокапиллярных явлений на границе жидкий электрод/раствор

Описание варианта задачи (1.1.) см. в [1], стр. 148 - 165.

В весеннем семестре 2010/2011 учебного года задача выполняется в варианте 1.2.

1.2. Изучение строения заряженной межфазной границы с использованием метода измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала

1.2.1. Строение межфазной границы в растворах поверхностно-неактивного электролита

1) Измерение С,Е-зависимостей на стационарном капельном ртутном электроде

Общее описание установки и ячейки для измерения этих зависимостей содержится в **Экспериментальной части** (разделы **I, II (II(5), II(6) – подготовка ячейки к измерениям, II(2) - выполнение измерений и обработка полученных данных**). Для всех растворов измерения проводят в интервале потенциалов от **-1.8 В (Start Potential)** – до **0.3 В (End Potential)** (нас.к.э.) с шагом **0.025 В (Step Potential)** для растворов с концентрациями (с) 0.66 , 10^{-1} и 10^{-2} М NaF и с шагом **0.010 В** для 10^{-3} М NaF (с целью более точного определения положения минимума на С,Е-кривой в этом растворе, отвечающего потенциалу нулевого заряда Hg-электрода в растворах поверхностно-неактивного электролита).

Большая часть измерений проводится с использованием частоты переменного тока сигнала **370 Гц**. Однако, как указано в **Экспериментальной части (II (1))**, следует провести с одним из растворов измерения в широкой области частот, чтобы определить условия измерений, при которых отсутствует частотная дисперсия. Для концентрации 10^{-1} М NaF измерения проводят при частотах в интервале **20 Гц – 50 кГц** (см. ниже).

Таким образом, в окне **Edit procedure** после активирования **Page 1** следует задать следующие величины:

Equilibration time,c	0
Repeat pretreatment every frequency	frequency
A.C. mode	single sine
Cell off after measurement	x
Start potential, V	-1.8

End potential, V	0.3
Step potential, V	0.025 (0.010 - для 10^{-3}М NaF)
В подменю Edit frequency задается частота переменного тока сигнала	370 Гц (для 10^{-1} М NaF частоты, Гц: 20, 370, 830, 5020, 10070, 20070, 35020, 50030)
и его амплитуда	0.001 V

После активирования **Page 2 (Экспериментальная часть, II (1, п.3в))** выполнить требуемые действия и далее операции, указанные в разделе **II (1, п.п. 4-6) Экспериментальной части**.

Далее необходимо сформировать на кончике капилляра стационарную ртутную каплю, служащую рабочим электродом. Описание применяемого для этого устройства и выполняемых операций содержится в **Экспериментальной части (II (3))**.

После выполнения всех описанных выше операций нажатием кнопки **“START” (Экспериментальная часть, II (1, п.7))** следует начать измерения.

2) Обработка полученных данных

По окончании измерений необходимо конвертировать полученные экспериментальные данные в формат “dat”, как описано в **Экспериментальной части (раздел II(2))**. Далее массив конвертированных таким образом данных для каждого эксперимента обрабатывается в программе OriginPro. Для дальнейших расчетов нужны только колонки, содержащие значение потенциала (в Вольтах относительно насыщенного каломельного электрода) и дифференциальной емкости (в Фарадах). Для удобства дальнейших расчетов значения емкости в фарадах переводятся в микроФарады. Полученные в эксперименте значения емкости относятся ко всей поверхности капельного электрода. Для нахождения удельной емкости ($C_{уд}$) следует точно знать поверхность электрода. В данной задаче для этого используются опубликованные ранее данные по значениям удельных емкостей в аналогичных или близких системах. Например, для растворов электролитов одинаковой концентрации с одним и тем же катионом и разными анионами $C_{уд}$ -зависимости должны совпадать в области значительных отрицательных зарядов (отстоящей от потенциала нулевого заряда электрода на 0.7 В и более). В этой области строение заряженной межфазной границы со стороны раствора определяется только катионами электролита.

В классических работах Грэма [8] получены многочисленные данные о строения заряженной межфазной границы Hg-электрод /растворы электролитов. Табличные $C_{уд}$, E - и q , E -данные этого автора доступны в атласе [9] и используются в данной задаче для сравнения с результатами проведенных экспериментов и расчетов, а также для определения площади рабочего электрода. Ниже приведены значения удельной дифференциальной емкости Hg-электрода при потенциале в области значительных отрицательных зарядов поверхности для нескольких концентраций NaF. Эти значения могут использоваться для получения $C_{уд}$, E -зависимостей по данным измерений зависимостей C - E в растворах солей натрия тех же концентраций.

[NaF], М	[NaCl], М	$C_{уд}^T$, мкФ/см ² при $E = -1.513$ В (нас.к.э.)
0.66	0.1	18.27
0.1		17.53
0.01		17.03
0.001		16.04

Полученное для раствора данной концентрации значение C (в мкФ) при $E = -1.513$ В (нас.к.э.) делят на приведенное выше соответствующее табличное значение $C_{уд}^T$ (при отсутствии в таблице значения C , точно отвечающего потенциалу $E = -1.513$ В, это значение находят интерполяцией). Величина $C/C_{уд}^T$ представляет собой площадь ртутного капельного электрода S . Делением экспериментальных значений C на эту величину получают значения $C_{уд}$ во всем интервале потенциалов, в котором проводились измерения.

Найденные таким же путем $C_{уд}$, E -зависимости для всех изученных концентраций NaF строят и сравнивают с литературными данными. По положению глубокого минимума на $C_{уд}$, E -кривой для 10^{-3} М NaF определяют потенциал нулевого заряда ртутного электрода в данном электролите (по вошедшим в таблицы [9] данным Грэма при комнатной температуре он равен -0.473 В (норм.к.э.) или -0.439 В (нас.к.э.)).

3) Получение q , E -зависимостей

Полученные для всех исследованных концентраций $C_{уд}$, E -зависимости интегрируют для нахождения q , E - и σ , E -зависимостей. Для выполнения этих операций найденные значения $C_{уд}$ должны быть представлены относительно значений потенциала ϕ_0 , выраженных в рациональной шкале (в ней за ноль принят потенциал нулевого заряда ртутного электрода в данном растворе, $E_{н.з.}$): $\phi_0 = E - E_{н.з.}$. В растворах поверхностно-неактивного электролита $E_{н.з.}$ не зависит от концентрации раствора, поэтому значение этого потенциала для Hg-электрода в растворах NaF, найденное по положению минимума в разбавленном растворе (10^{-3} М), следует использовать в

дальнейших расчетах для всех изученных растворов NaF. Полученные интегрированием $C_{уд}$, E-зависимостей q , E-зависимости должны быть представлены графически в координатах q , мКл/см² - ϕ_0 , В.

4) Получение σ , E-зависимостей и расчет адсорбции ионов σ

Интегрированием q , E-зависимостей следует получить зависимости $\Delta\sigma$ - E ($\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$), т.е. зависимости, описывающие понижение пограничного натяжения (σ) относительно его значения при потенциале нулевого заряда (σ_0). Для получения зависимостей σ - E (электрокапиллярные кривые, ЭКК) необходимо знать константу интегрирования, которая представляет собой значение пограничного натяжения, σ , в точке нулевого заряда электрода в данном растворе. Для поверхностно-неактивных электролитов в качестве константы интегрирования при проведении расчетов для ртутного электрода используют величину 426.7 мН/м, найденную в классической работе Гуи по форме ртутных капель [10]. С использованием этой величины построить σ , E-зависимости для всех изученных растворов¹.

Для области потенциалов $\phi_0 \leq -0.6$ В найти сдвиги ветвей ЭКК, сравнить полученные значения с предсказываемыми уравнением:

$$\Delta E = \pm \frac{2,3RT}{|z_i|F} \lg \left(\frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}} \right). \quad (1)$$

Это уравнение описывает сдвиг по потенциалу ветвей ЭКК при возрастании концентрации электролита от c_1 до c_2 , z_i – заряд ионов бинарного электролита. Для разбавленных растворов вместо активностей можно использовать концентрации.

Далее для нескольких потенциалов (0.2, 0.4, 0.5, и -0.2, -0.4, -0.6, -0.8, -0.9 В) следует при $\phi_0 = \text{const}$ найти σ для всех изученных растворов и построить для них зависимости σ - $\ln c$. По наклону этих зависимостей, подчиняющихся уравнению:

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right)_E \cong \Gamma_+ + \Gamma_-. \quad (2)$$

определить суммарную адсорбцию катионов и анионов. Заряд электрода представляет собой выраженную в электрических единицах разность (с обратным знаком) величин адсорбции катионов и анионов. Для раствора z_+z_- – валентного электролита справедливо

¹ При проведении расчетов следует внимательно отнестись к использованию размерностей и учесть, что значение σ принято представлять в системе СИ в единицах мН/м.

$$q = -|z|F(\Gamma_+ - \Gamma_-). \quad (3)$$

Путем совместного решения уравнений (2) и (3) (с использованием полученных в разделе 3 этой задачи q , φ_0 - зависимостей) рассчитать в отдельности величины адсорбции катионов и анионов для перечисленных выше потенциалов и представить полученные зависимости в виде графиков в координатах $\Gamma_+(\Gamma_-) - \varphi_0$.

5) Расчеты с использованием модели Грэма

Согласно модели Грэма в отсутствие специфической адсорбции ионов емкость заряженной межфазной границы может быть представлена в виде:

$$1/C = 1/C_{02}^0 + 1/C_2, \quad (4)$$

здесь C_{02}^0 - емкость плотного слоя, C_2 - емкость диффузного слоя. Согласно этой модели емкость плотного слоя не зависит от природы и концентрации поверхностно-неактивного электролита и определяется только зарядом поверхности электрода. Наиболее точно зависимость $C_{02}^0 - q$ может быть определена с использованием экспериментальных данных $C_{уд} - E$ для концентрированного раствора. Такие данные были получены Грэмом для границы Hg-электрод/ раствор 0.916 M NaF (предельная концентрация в воде при комнатной температуре). Согласно теории Гуи-Чапмена, емкость диффузного слоя выражается следующим уравнением:

$$C_2 = (|z| F / 2RT) \sqrt{4A^2 c + q^2}. \quad (5)$$

С использованием уравнений (4), (5) и полученной в разделе 2) q, E -зависимости для 0.66 M NaF рассчитать и построить зависимости емкости плотного и диффузного слоев от заряда, а затем от потенциала электрода. Далее, используя полученную зависимость $C_{02}^0 - q$ (одинаковую для Hg во всех растворах NaF) рассчитать и построить C, E -зависимости для растворов 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} M NaF [1, стр.141]. Сравнить результаты расчетов с полученными экспериментальными данными и табличными данными Грэма [9]. Подобное сопоставление, а также результаты описанного ниже расчета по методу Парсонса-Цобеля служат для подтверждения справедливости модельной теории строения заряженной межфазной границы в отсутствие специфической адсорбции компонентов системы (подробнее в [1, стр.142]).

Упомянутый выше метод Парсонса-Добеля состоит в построении зависимостей $1/C - 1/C_2$ при $q = \text{const}$ (реально это может быть осуществлено при малых зарядах поверхности электрода) для разных концентраций поверхностно-неактивного электролита. При условии справедливости изложенных выше модельных представлений следует ожидать получения серии прямолинейных зависимостей, отсекающих на оси ординат отрезок, равный $1/C_{02}^0$.

Используя полученные экспериментальные результаты ($C_{уд}$, E-зависимости) и результаты расчета по уравнению (5) для $q = -1, -2, -3$ мкКл/см² (или близких величин) построить зависимости $1/C - 1/C_2$ для изученных растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF. Сопоставить полученные результаты с теми, которых следует ожидать в соответствии с моделью Грэма.

б) Расчет скачков потенциала на заряженной межфазной границе

Согласно упомянутым в предыдущих разделах модельным представлениям скачок потенциала на заряженной межфазной границе может быть представлен суммой

$$\Phi_0 = \psi_u + \psi_0. \quad (6)$$

Здесь ψ_u и ψ_0 - скачки потенциала в плотном и диффузном слоях, соответственно. В отсутствие специфической адсорбции (все ионы находятся в диффузном слое) значение ψ_0 может быть выражено уравнением теории Гуи-Чапмена:

$$\psi_0 = (2RT/|z|F) \operatorname{arcsch}(q/2A\sqrt{c}) \quad (7)$$

Зная ψ_0 , по уравнению (6) можно найти значение ψ_u (эта величина, как и C_{02}^0 , в поверхностно-неактивном электролите зависит только от заряда электрода. С использованием рассчитанных q , ψ_0 -зависимостей для всех изученных растворов NaF рассчитать по уравнению (7) и представить графически ψ_0 , ψ_0 -зависимости. По уравнению (6) найти и представить графически для этого электролита ψ_u , ψ_u -зависимость.

Для дополнительной информации о моделях строения межфазной границы используйте, наряду с учебниками, фундаментальную монографию [11].

1.2.2. Стрoение межфазной границы при специфической адсорбции ионов

1) Измерение C, E-зависимостей на стационарном капельном ртутном электроде

Перед началом измерений следует ознакомиться с разделами **I и II**

Экспериментальной части. Задача может быть выполнена в двух вариантах:

а) измерение C, E-зависимостей в растворе 10^{-3} М NaF и в растворах NaF, NaCl и NaBr одинаковой для всех концентрации 10^{-1} М.

б) измерение C, E-зависимостей в растворе 10^{-3} М NaF и в растворах NaBr нескольких концентраций (10^{-3} М, 10^{-2} М, 10^{-1} М).

Измерения в растворе 10^{-3} М NaF проводятся в интервале потенциалов -1,8 В (**Start potential**) – 0.3 В (**End potential**) (нас.к.э.). Для растворов с концентрацией 10^{-1} М потенциал границы интервала измерений различен для электролитов с разными анионами (см. ниже) в связи со сдвигом начала процесса анодного растворения ртути к более отрицательным потенциалам в присутствии галоидных анионов.

Для растворов с концентрацией 10^{-1} М шаг по потенциалу при измерениях должен составлять 0.025 В, для разбавленных растворов (10^{-3} М, 10^{-2} М) шаг должен быть равен 0,01 В для более точного определения положения минимума на C, E-зависимостях. В случае раствора 10^{-3} М NaF этот минимум отвечает положению потенциала нулевого заряда ртутного электрода. Для раствора 10^{-1} М NaF следует провести измерения в широкой области частот (см. ниже) для установления условий, отвечающих отсутствию частотной дисперсии. Таким образом, в окне **Edit procedure** после активирования

Page 1 следует задать следующие величины и команды:

Equilibration time	0		
Repeat pretreatment every frequency	frequency		
A.C. mode	single sine		
Cell off after measurement	x		
Start potential, V	NaF	NaCl	NaBr
	-1.8	-1.8	-1.8
End potential , V	NaF	NaCl	NaBr
	0.3	0	-0.2
Step potential , V	0.025 (0.10M); 0.010 (10^{-3}М, 10^{-2}М)		
В подменю Edit frequency задается частота переменного тока сигнала	370 Гц (для 10^{-1} М NaF частоты, Гц: 20, 370, 830, 5020, 10070, 20070, 35020, 50030)		
и его амплитуда, V	0.001		

2) Обработка полученных данных

Перед началом операций с полученными данными следует внимательно ознакомиться с разделом **II(2) Экспериментальной части**. Представить найденные $C_{уд}$, E-зависимости графически:

- Для варианта а) 1. для растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF;
2. для 10^{-1} М растворов NaF, NaCl и NaBr.

- Для варианта б) 1. для растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-3} М NaBr;
2. для растворов NaBr (10^{-3} М, 10^{-2} М, 10^{-1} М).

По положению глубокого минимума на $C_{уд}$, E-кривой для 10^{-3} М NaF определяется потенциал нулевого заряда ртутного электрода в данном электролите (по вошедшим в таблицы [9] данным Грэма при комнатной температуре он равен -0.473В (норм.к.э.) или -0.439В (нас.к.э.)). Объяснить различие в форме и положении минимумов на $C_{уд}$, E-зависимостях для 10^{-3} М NaF и 10^{-3} М NaBr.

3) Получение q,E-зависимостей

Для нахождения q, E-зависимостей интегрируют $C_{уд}$, E-зависимости (см.1.2.1., п.3)). Найденные значения $C_{уд}$ должны быть представлены относительно значений потенциала, выраженных в рациональной шкале: $\varphi_0 = E - E_{н.з.}$. В растворах поверхностно-неактивного электролита $E_{н.з.}$ не зависит от концентрации раствора, поэтому значение $E_{н.з.}$ для Hg-электрода в растворах NaF, найденное по положению минимума в разбавленном растворе (10^{-3} М), используют в расчетах для всех изученных растворов NaF. Полученные интегрированием $C_{уд}$, E-зависимостей q, E-зависимости для растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF должны быть представлены графически в координатах q, мкКл/см² - φ_0 , В.

Потенциал нулевого заряда электрода в поверхностно-активном электролите не может быть определен по положению минимума на C, E-зависимостях в его разбавленных растворах. Об этом свидетельствует несовпадение потенциалов минимумов в растворах 10^{-3} М NaF и 10^{-3} М NaBr. Обычно положение этого минимума отвечает более отрицательным потенциалам, чем истинный п.н.з. (найденный независимыми методами, например, по потенциалу максимума ЭКК), а его положение зависит от концентрации раствора. Тем не менее для растворов, содержащих поверхностно-активные анионы или поверхностно-активные органические вещества, п.н.з. могут быть найдены методом обратного интегрирования $C_{уд}$, E-зависимостей. Этот метод можно использовать, если в исследованном интервале потенциалов происходит полная десорбция поверхностно-

активного компонента с поверхности электрода (обычно это имеет место при значительных величинах заряда поверхности электрода). Соответственно, в некотором интервале потенциалов значения емкости в растворах, содержащих и не содержащих этот компонент, совпадают. Из совпадения значений емкости следует и равенство значений заряда поверхности электрода в данном интервале потенциалов. Зная для поверхностно-неактивного электролита заряд поверхности электрода в области указанного выше совпадения, можно методом обратного интегрирования с использованием экспериментальных значений емкости для поверхностно-активного электролита найти потенциал, при котором заряд поверхности электрода в этом растворе равен нулю, т.е. потенциал нулевого заряда.

Определить по полученным данным $C_{уд} - E$ области их совпадения для растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-3} М NaBr, а также 10^{-1} М растворов NaF, NaCl и NaBr. Найти соответствующие $E = \sim -1.3$ В заряды поверхности электрода для 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF. Методом обратного интегрирования определить потенциалы нулевого заряда Hg-электрода:

вариант а) в растворах 10^{-1} М NaCl и 10^{-1} М NaBr;

вариант б) для разных концентраций NaBr.

Построить для изученных систем q, E -зависимости для:

вариант а) 10^{-1} М растворов NaF, NaCl и NaBr.

вариант б) для растворов NaBr (10^{-3} М, 10^{-2} М, 10^{-1} М).

4) Получение σ, E -зависимостей и расчет адсорбции ионов

Перед выполнением расчетов необходимо ознакомиться с п.4) раздела 1.2.1. Далее интегрированием q, E -зависимостей получают зависимости $\Delta\sigma - E$ ($\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$). Для поверхностно-активного электролита константа интегрирования зависит от концентрации раствора и может быть найдена независимым методом. Для определения этой величины используется факт совпадения при высоких отрицательных потенциалах ЭКК для растворов одинаковой концентрации, содержащих и не содержащих поверхностно-активные анионы (такой же эффект, как обсуждалось выше, имеет место для $C_{уд}, E$ - и q, E -зависимостей). Таким образом, при потенциалах отрицательнее ~ -1.2 В (нас.к.э.) σ в растворах 10^{-1} М NaF, NaCl и NaBr одинаковы. Для этой области потенциалов по уравнению $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, зная σ (данные для поверхностно-неактивного электролита NaF) и $\Delta\sigma$ (найденное интегрированием q, E -зависимости), определить σ_0 для каждого изученного раствора поверхностно-активного электролита. Далее с использованием этих величин построить зависимости $\sigma - E$ для:

вариант а) 10^{-1} М растворов NaF, NaCl и NaBr;

вариант б) растворов NaBr (10^{-3} М, 10^{-2} М, 10^{-1} М).

Найти сдвиги ветвей ЭКК, сравнить полученные значения с предсказываемыми согласно уравнению (1).

Для области потенциалов $\varphi_0 \leq -0.6$ В найти сдвиги ветвей ЭКК:

для варианта а) для растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF;

для варианта б) для растворов NaBr (10^{-3} М, 10^{-2} М, 10^{-1} М).

Далее для варианта б) (растворы NaBr) для нескольких потенциалов ($-0.4, -0.5, -0.6, -0.8, -0.9$ В) следует при $E = \text{const}$ найти σ для всех изученных растворов и построить для них зависимости $\sigma - \text{Inc}$. По наклону этих зависимостей, подчиняющихся уравнению (2), определить суммарную адсорбцию катионов и анионов. Поскольку заряд электрода представляет собой выраженную в электрических единицах разность (с обратным знаком) величин адсорбции катионов и анионов (уравнение 3), путем совместного решения уравнений (2) и (3) (с использованием полученных в разделе 3) этой задачи q, E -данных) рассчитать в отдельности величины адсорбции катионов и анионов для перечисленных выше потенциалов и представить полученные зависимости в виде графиков в координатах $\Gamma_+(\Gamma_-) - \varphi_0$. По уравнениям теории Гуи-Чапмена:

(8)

$$q_2^+ = A \sqrt{c^-} [\exp(-z_+ F\psi_0/2RT) - 1]$$

$$q_2^- = -A \sqrt{c^-} [\exp(-z_- F\psi_0/2RT) - 1], \quad (9)$$

в предположении, что все катионы находятся в диффузном слое, рассчитать скачок потенциала в этом слое и заряд специфически адсорбирующихся анионов, находящихся в этом слое q_2 .

С учетом того, что суммарный заряд специфически адсорбирующихся анионов на заряженной межфазной границе определяется зарядом этих ионов в диффузном и плотном слоях, рассчитать заряд ионов брома в плотном слое. Представить полученные зависимости графически.

5) Расчеты с использованием модели Грэма

Перед выполнением расчетов необходимо ознакомиться с п.5 раздела 1.2.1. С использованием уравнений (4) и (5) в разделе 1.2.1. рассчитать и построить $C_{\text{уд}}, q$ -зависимости для исследованных растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF. Сравнить результаты расчетов с полученными экспериментальными данными. Подобное сопоставление, а также результаты описанного в разделе 1.2.1.(5) расчета по методу Парсонса-Цобеля служат для подтверждения справедливости модельной теории строения

заряженной межфазной границы в отсутствие специфической адсорбции компонентов системы (подробнее в [1,стр.142]).

Используя полученные экспериментальные результаты ($C_{уд}$, E-зависимости) и результаты расчета по уравнению (5) для $q = -1, -2, -3$ мкКл/см² (или близких величин), построить зависимости $1/C - 1/C_2$ для изученных растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF (метод Парсонса-Цобеля). Сопоставить полученные результаты с теми, которых следует ожидать в соответствии с модельными представлениями.

б) Расчет скачков потенциала на заряженной межфазной границе

Как описано в п.6 раздела 1.2.1. выполнить расчет скачков потенциала на межфазной границе для изученных систем.

Вариант а) С использованием рассчитанных q , φ_0 -зависимостей для изученных растворов 10^{-3} М NaF и 10^{-1} М NaF рассчитать по уравнению (7) и представить графически ψ_0 , φ_0 - (ψ_0 , E-) зависимости. По уравнению (6) найти и представить графически для этого электролита ψ_u , φ_0 -зависимость.

Вариант б) С использованием q^+_{2} , E-зависимостей, полученных для растворов NaBr, рассчитать и представить графически ψ_0 , E-зависимости. По уравнению (6) найти и представить графически для изученных растворов этого электролита ψ_u , E-зависимости.

1.2.3. Стрoение межфазной границы при адсорбции органических веществ

1) Измерение C,E-зависимостей на стационарном капельном ртутном электроде

Общее описание установки и ячейки для измерения этих зависимостей содержится в **Экспериментальной части** (разделы I, II (II(5), II(6) – подготовка ячейки к измерениям, II(2) - выполнение измерений и обработка полученных данных). Измерения C,E-зависимостей проводятся в растворе фонового электролита (10^{-1} М NaF) и в этом растворе с добавками бутилового спирта (БС) в различных концентрациях, $c_{БС}$, М: 0.1, 0.2, 0.4 и 0.6. Для всех растворов измерения проводят в интервале потенциалов от -1.8 В (**Start Potential**) – до 0.3 В (**End Potential**) (нас.к.э.) с шагом 0.01 В (**Step Potential**). В этих экспериментах используют меньший шаг по потенциалу, чем в экспериментах, представленных в разделах 1.2.1. и 1.2.2. для растворов неорганических электролитов с концентрацией 10^{-1} М. Это необходимо в связи с тем, что C,E-зависимости при адсорбции поверхностно- активных органических веществ (ПАОВ) имеют более сложную форму. В

области адсорбции наблюдается снижение емкости, т.к. на межфазной границе из молекул ПАОВ образуется слой, который раздвигает пространственно разделенные слои зарядов и снижает в этой области диэлектрическую проницаемость. На границах области потенциалов адсорбции, как правило, наблюдаются пики емкости, обусловленные процессами адсорбции-десорбции ПАОВ на поверхности электрода, которые протекают с близкими скоростями. При высоких частотах эти процессы не успевают следовать за изменениями приложенного потенциала, что приводит к снижению упомянутых пиков. В области между пиками скорость адсорбции высока, а скорость десорбции, наоборот, мала, поэтому указанные эффекты проявляются меньше и практически не проявляются при потенциале максимальной адсорбции, который отвечает примерно середине области адсорбции.

Таким образом, изменяя частоту переменного сигнала можно наблюдать за проявлениями процессов адсорбции-десорбции по изменению формы C,E-зависимостей. В данной задаче для раствора 10^{-1} М NaF + 0.6 М бутиловый спирт измерения проводятся в широком интервале частот (см. ниже). Для остальных растворов – при частоте 370 Гц. В растворах с добавками ПАОВ равновесие на межфазной границе устанавливается значительно медленнее, чем в растворах неорганических электролитов. В связи с этим в каждом эксперименте следует провести измерения при нескольких значениях параметра **Equilibration time**, чтобы найти такое значение, при котором результаты измерения импеданса перестают зависеть от значения этого параметра.

В окне **Edit Procedure** после активирования Page 1 следует задать следующие величины:

Equilibration time,c	0 -10
Repeat pretreatment every frequency	frequency
A.C. mode	single sine
Cell off after measurement	x
Start potential, V	-1.8
End potential, V	0.3
Step potential, V	0.010
В подменю Edit frequency задается частота переменного сигнала	370 Гц (для 10^{-1} М NaF + 0.6 М БС частоты, Гц: 20, 370, 830, 5020, 10070, 20070, 35020, 50030)
и его амплитуда, V	0.001

После активирования **Page 2 (Экспериментальная часть, II (1, п.3в))** выполнить требуемые действия и далее операции, указанные в разделе **II (1, п.п. 4-6) Экспериментальной части**.

Далее необходимо сформировать на кончике капилляра стационарную ртутную каплю, служащую рабочим электродом. Описание применяемого для этого устройства и выполняемых операций содержится в **Экспериментальной части (II (3))**.

После выполнения всех описанных выше операций нажатием кнопки “**START**” (**Экспериментальная часть, II (1, п.7)**) следует начать измерения зависимостей импеданса от потенциала. Для раствора 10^{-1} М NaF + 0.6 М БС выполнить измерения зависимостей емкости от времени при заданном значении потенциала (C, t – зависимости) для потенциалов в области пиков емкости и для потенциала в области максимальной адсорбции (- 0.5 В (нас.к.э.)). Для этого нужно использовать соответствующую программу в рамках “FRA” (Method - Potentiostatic - Single potential).

2) Обработка полученных данных

Перед началом операций с полученными данными следует внимательно ознакомиться с разделом **II(2) Экспериментальной части**. Представить найденные $C_{уд}$, E-зависимости графически. С использованием найденных значений потенциалов пиков определить области потенциалов адсорбции для каждой исследованной системы. Найти для каждого раствора области потенциалов, для которых имеет место совпадение $C_{уд}$, E-зависимостей в растворах с добавками БС и без них, т.е. области, где БС не адсорбируется на межфазной границе. Графически представить полученные $C_{уд}$, t - зависимости, объяснить наблюдаемые для разных систем и потенциалов различия.

3) Получение q, E-зависимостей

Далее методом прямого (в растворе фона) и обратного (для остальных растворов) интегрирования $C_{уд}$, E-зависимостей (см. **п.3**) раздела **1.2.2.**) найти заряды поверхности электрода. Значения $C_{уд}$ должны быть представлены относительно значений потенциала, выраженных в рациональной шкале: $\varphi_0 = E - E_{н.з}$. Значение $E_{н.з}$ для Hg-электрода в растворах поверхностно-неактивных электролитов согласно данным Грэма составляет -0.439В (нас.к.э.). Представить найденные q, E-зависимости графически. Сравнить значения зарядов ртутного электрода в растворе фона и в растворе фона с добавками БС в области отрицательных потенциалов, в которой имеет место совпадение $C_{уд}$, E-зависимостей. Совпадение значений заряда поверхности электрода для всех изученных систем в этой области потенциалов свидетельствует о равновесности процесса адсорбции в условиях проведенных измерений. По наклону q, E-зависимостей для систем с добавками БС в области максимальной адсорбции определить емкость при

предельном заполнении (C'), а по точкам их пересечения с q , E -зависимостью для раствора фона и с осью потенциалов - потенциал максимальной адсорбции и $E_{н.з}$ при адсорбции БС, соответственно [7, стр.57-61].

4) Расчет степеней заполнения поверхности органическим веществом (θ), получение изотермы адсорбции

Путем экстраполяции зависимости $1/C_{уд} - 1/c_{БС}$ при потенциале максимальной адсорбции к $1/c_{БС} = 0$ найти значение C' и сравнить его с найденным выше с использованием q , E -зависимостей. Для каждой концентрации БС с использованием найденного значения C' рассчитать при потенциале максимальной адсорбции степени заполнения поверхности органическим веществом (θ) по уравнению:

$$\theta = (C_{уд}^0 - C_{уд}) / (C_{уд}^0 - C'), \quad (10)$$

где $C_{уд}^0$ и $C_{уд}$ - значения емкости в растворе фона и в этом растворе с добавкой ПАОВ, соответственно. Построить изотерму адсорбции $\theta - c_{БС}$ и найти значение концентрации БС, отвечающее половинному заполнению поверхности электрода молекулами ПАОВ ($c^{\theta=0.5}$). Для дальнейших расчетов используется уравнение изотермы Фрумкина:

$$\beta c_{БС} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta). \quad (11)$$

Здесь β - константа адсорбционного равновесия, a - параметр межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое (аттракционная постоянная). Использование этого уравнения для относительной концентрации $y = c_{БС}/c_{БС}^{\theta=0.5}$ позволяет найти значение аттракционной постоянной для изучаемого ПАОВ.

Интегрированием q, E -зависимостей получить и представить графически $\Delta\sigma$, $\ln c_{БС}$ -зависимости. Определить по наклону этих зависимостей значения адсорбции БС для потенциалов: -0.1, -0.5 и -1.1 В (подробнее описано в п.4 раздела 1.2.1.)

Адсорбция ПАОВ на заряженной межфазной границе может быть исследована методом комплексной плоскости (номографы импеданса). Этот метод позволяет определить механизм процесса адсорбции: является ли замедленной стадией диффузия молекул ПАОВ к межфазной границе, процесс формирования равновесного адсорбционного слоя или на общую скорость процесса адсорбции оказывают влияние обе эти стадии [4, 7],

Литература

1. Практикум по электрохимии /под ред. Б.Б.Дамаскина. М.:Высш.шк.1991.С.27,28.
2. Методы измерения в электрохимии /Ред. Э.Егер, А.Залкинд . М.: Изд.Мир. 1977. Стр. 241.
3. Б.М.Графов, Е.А.Укше. Электрохимические цепи переменного тока. Наука.1973
4. A.Lasia Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. In Modern aspects of electrochemistry/Edited by B.E.Convay, J.O'M.Bocris and R.E.White. Cluwer Academic Publishers. 2002. no.32. Chapter 2. P.143-242.
5. Описание прибора Autolab. Раздел "Frequency Response Analyser System". 2005.
6. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М.:Наука. 1968.
7. Электродные процессы в растворах органических соединений /Под редакцией проф.Б.Б.Дамаскина. Изд.МГУ.1985.
8. D.C.Grahame// J.Am.Chem.Soc. V.76 .1954. P.4819
- 9.
10. G.Gouy//Ann.Phys.(9) 6 (1916). P.5.
11. П.Делахей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир. 1967. С.24-160.