

《电磁学》课程论文



| | |
|------|--------------------|
| 论文题目 | <u>水中等势线的分布与影响</u> |
| 学生姓名 | <u>修中淇</u> |
| 学生学号 | <u>PB21020666</u> |
| 指导教师 | <u>殷月伟</u> |
| 完成日期 | <u>2022年6月4日</u> |

水中等势线的分布与影响

摘要： 本文对纯水与盐水中接入电极后的等势线分布进行探究与讨论，通过不同模型构建电极对水中电势的分布影响，根据测量数据与理论拟合模型比较，对双电层电容理论、气泡理论、交流电代替理论与离子浓度理论进行了公式分析，最终得到水中等势线的真实分布与各个理论因素在实际状态下的影响。

关键词： 等势线分布 石墨电极 拟合电路

Distribution and influence of equipotential lines in water

Abstract: In this paper, the distribution of equipotential lines in pure water and salt water after electrodes are connected is explored and discussed. The influence of electrodes on the distribution of potential in water is constructed through different models. According to the comparison of measured data and theoretical fitting models, the formula analysis of electric double layer capacitance theory, bubble theory, alternating current substitution theory and ion concentration theory is carried out. Finally, the real distribution of equipotential lines in water and the influence of various theoretical factors in the actual state are obtained.

Keywords: equipotential line distribution graphite fitting circuit

目录

| | |
|---------------------|----|
| 1.绪论 | 4 |
| 2.初步探究 | 4 |
| 2.1 理想模型 | 4 |
| 2.2 预实验 | 4 |
| 2.3 数据误差与思考 | 5 |
| 3.理论分析与模型构建 | 6 |
| 3.1 构建电路模型 | 6 |
| 3.1.1 双电层电容结构..... | 6 |
| 3.1.2 等效电路的建立..... | 6 |
| 3.2 电极表面的气泡影响 | 6 |
| 3.3 交流电模拟静电场 | 7 |
| 3.4 离子浓度的影响 | 8 |
| 4.实验与数据分析 | 8 |
| 4.1 气泡理论的验证 | 8 |
| 4.1.1 气泡与额外电阻..... | 8 |
| 4.1.2 气泡与表面电容..... | 9 |
| 4.2 交流电理论的验证 | 9 |
| 4.3 离子理论的验证 | 10 |
| 5.总结与展望 | 10 |
| 5.1 影响因素的总结 | 11 |
| 5.2 实验深入进行的展望 | 11 |
| 参考文献..... | 12 |
| 附录..... | 12 |

1.绪论

1851 年,法拉第提出场线的概念,场线是由矢量场和初始点设定的轨迹。等势线在电磁学相关的理论计算中应用十分广泛,同时和相关电子元件的制作中也起到了巨大的作用。在设计电子仪器(如导波管,电子显微镜等)中电极的形状、大小和相互位置时,都要利用试验来模型测绘等势面的形状和分布,推知电极产生的电场情况,以便测定符合实际要求的设计方案。同时,根据电场线与等势线垂直的原理,我们可以通过测量一通电导体周围的电势从而间接测量该导体产生的电场分布。

但是,由于外场对实验体系的影响,等势线与等势面的实际测量结果会与模拟结果具有较大偏差。特别是在水中,如果用石墨电极为水供电,实际结果出现的偏差会很大。在国内各教材中几乎未具体分析过水中影响因素对最终结果的偏差。因此本文通过预实验,理论分析,正式实验与数据分析探究实际条件下等势线的分布情况与各因素对等势线分布的影响程度。

2.初步探究

2.1 理想模型

将两电极视为理想导线,在不同深度下的等势线分布相同,同一水平平面上的等势线分布对称,在通入 10V 直流电的条件下,通过 COMSOL 模拟出的理想状态下的等势面分布如图 1 所示。其中理论计算过程如下:

$$\begin{cases} V_+ = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln r_+ + C_1 \\ V_- = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln r_- + C_2 \end{cases}$$
$$V = V_+ + V_- = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{r_+}{r_-} + C$$

边界条件:

$$V(r_+ = d, r_- = L - d) = V_{+0}$$

$$V(r_+ = L - d, r_- = d) = V_{-0}$$

由唯一性定理知,该电场系统各点的

$$\text{电势分布 } V = \frac{V_+ - V_-}{2} \frac{\ln \frac{r_+}{r_-}}{\ln \frac{L-d}{d}} + \frac{V_+ + V_-}{2}$$

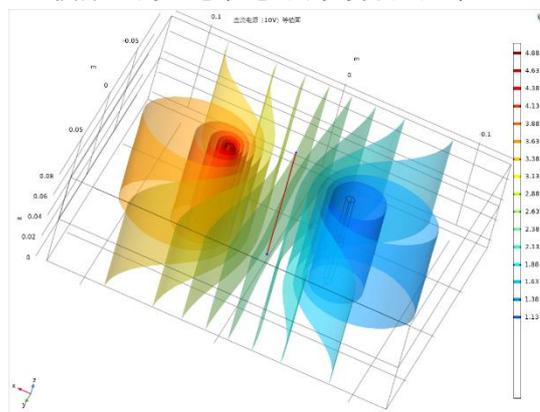
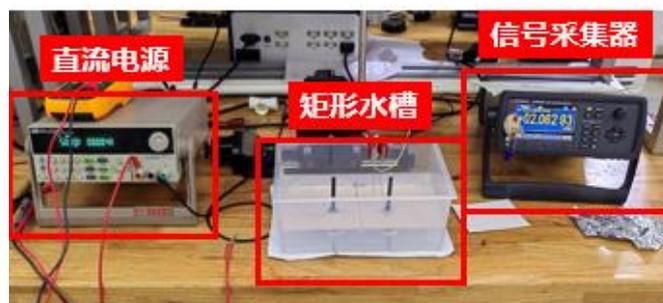


图 1: COMSOL 静电场模拟等势线

2.2 预实验

在实验室环境下,利用直流电源,步进电机与现有的实验装置(如图 2),进行矩形水槽与圆柱形水槽的初步测量。在进行预实验时,发现信号采集器测得的电压不稳定,即使将探针固定在某一位置,测得的电压仍会上下浮动。而且,随着时间的推移,同一位置的电势会发生改变,导致测量较为困难,无法获得有效的数据便于模拟研究。



同时发现，两石墨电极周围会产生气泡，且有大量气泡附着在电极上（如图 3 所示）。

推测：气泡为水槽中物质产生了电解，这会干扰石墨电极产生的电场在水中的分布。这会导致在不同时间下水的导电性不同，从而对电势的分布产生较大影响。

图 2: 预实验的实验装置

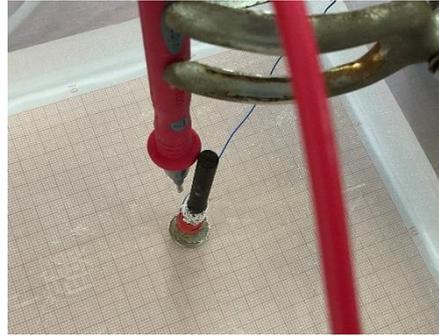
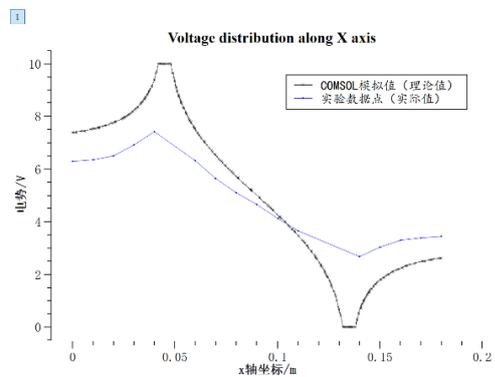


图 3: 石墨电极上产生的气泡

2.3 数据误差与思考

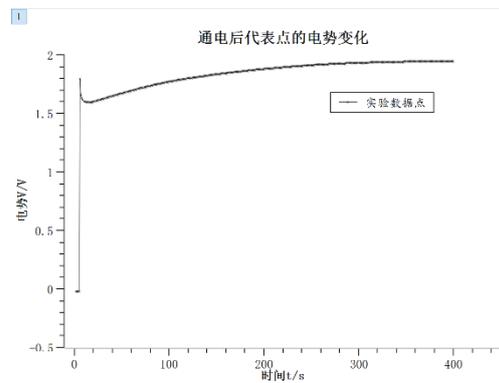
在对预实验的数据进行处理与比对中发现（如右图），两电极连线上的电势测量值与理论模拟值偏差较大，甚至在中点处测得的电势并非 5V!

同时由图像可知在两电极连线上，水中电势的改变量普遍小于理论预测值。由此可见，使用预实验中的条件进行实验，与理论模型差距较大。



对时间条件进行研究时，发现电势呈现先下降，后上升的形式，且下降过程迅速，上升过程先快后慢，最终几乎稳定。

思考实验的偏差后，通过查阅文献与资料，构建了以下的理论体系以解释。



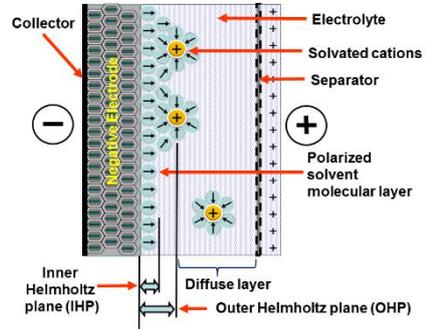
3.理论分析与模型构建

3.1 构建电路模型

3.1.1 双电层电容结构

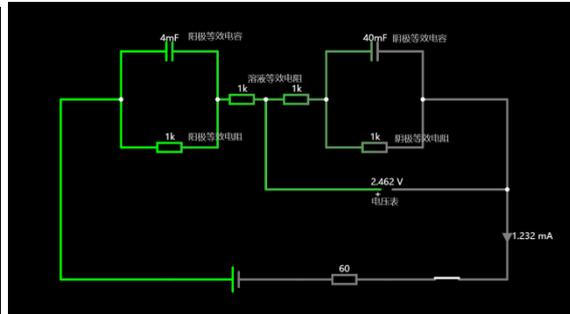
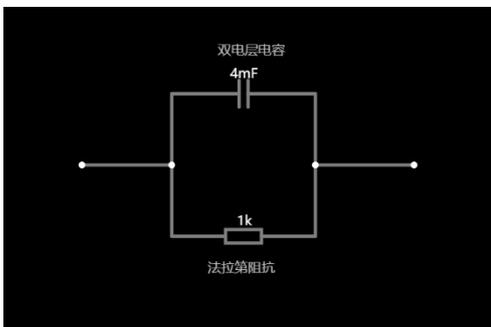
由于石墨电极的存在，不可避免的会有溶剂分子附着在电极表面，此时电极和溶液之间形成类似双电层结构，IHP 和 OHP 之间的结构类似于双电层的电容。

由公式 $C = \frac{\epsilon S}{d}$ 可知， d 的具体取值与溶剂分子的直径有关，可用 Debye 长度表述 (0.1~10nm),而S 的取值与电极表面有关。



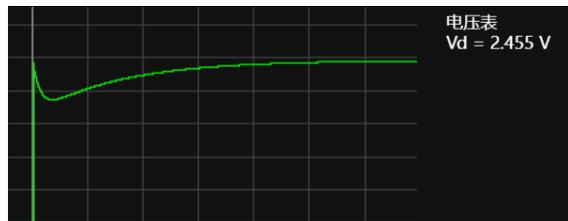
双电层电容结构示意图

3.1.2 等效电路的建立



分别建立单侧电极所等效的电路与全电路的示意图如上图所示，此时可以模拟出特殊点电势随时间的变化，以解释实验中图像的变化。

双电层电容结构使阴阳两极存在分压，导致溶液的分压 \neq 阴阳两极之间的分压。同时，两侧电容充放电不对称，导致中点电势 \neq 阴阳两极电势平均，也导致了电势的先降后升。



点电势随时间变化示意图

3.3 电极表面气泡影响

实验中观察到电极上充满了气泡，故构建了气泡均匀分布的柱状电极模型如右图所示。

电极表面无气泡时，其周围以 $r + L$ 为半径的柱形水层的电阻：

$$R = \frac{L}{\kappa_{H_2O} A}$$

电极表面存在气泡时，设气泡层的等效电导率为 κ_e ，柱形水层总电阻变为：

$$R' = \frac{R_{bubble}}{\kappa_e A} + \frac{L - R_{bubble}}{\kappa_{H_2O} A}$$

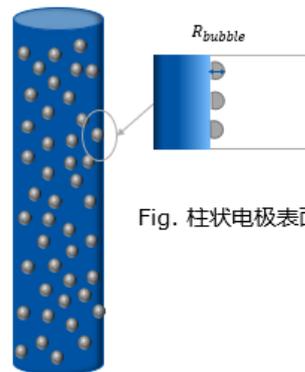


Fig. 柱状电极表面放大图

Fig. 柱状电极及气泡示意图

两种情形下的电阻之差：

$$\Delta R = R' - R = \frac{R_{bubble}}{\kappa_{H_2O} A} \left(\frac{\kappa_{H_2O}}{\kappa_e} - 1 \right)$$

假设气泡在电极表面均匀分布，覆盖率为 ϕ ，可以有：

$$\frac{\kappa_e}{\kappa_{H_2O}} = \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\phi}{1-\phi} \right)^{-1} *$$

最终可得：

$$\Delta R = \frac{3 R_{bubble} \phi}{2 \kappa_{H_2O} A (1-\phi)}$$

(*James Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism)

3.4 交流电模拟静电场

预实验中使用了直流电模拟静电场，但是由于 3.1.2 构建模型中双电层电容的存在，直流电对静电场的模拟并不理想。为了消除电容的影响，故尝试用交流电为电源模拟水中的静电场。先从稳恒电场入手，

$$\begin{cases} \nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \\ \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{B} = 0 \\ \nabla \times \vec{H} = \vec{j} \end{cases}$$

理想状态下，通过稳恒状态下的公式，可以用静电场的规律求解等势线分布。

而实际问题中的稳恒电场可以用交流电产生的非稳恒电场近似模拟，将电容视作阻抗处理，通过上述麦克斯韦方程组与交流电的复数表示，可知

$$\vec{E} = E \cdot e^{i\omega t} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = i\omega E \cdot e^{i\omega t} & \left| \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right| \ll |j| \Rightarrow \omega \ll \frac{\sigma}{\epsilon} \\ \vec{j} = \sigma \vec{E} = \sigma E \cdot e^{i\omega t} \end{cases}$$

即当满足 $\omega \ll \frac{\sigma}{\epsilon}$ 条件时，交流电产生的非稳恒电场可以较好的模拟稳恒电场。

由于有： $j = \sigma E + i\omega D \approx \sigma E$

$$\begin{cases} V_+ = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln r_+ + C_1 \\ V_- = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln r_- + C_2 \end{cases}$$

$$V = V_+ + V_- = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{r_+}{r_-} + C$$

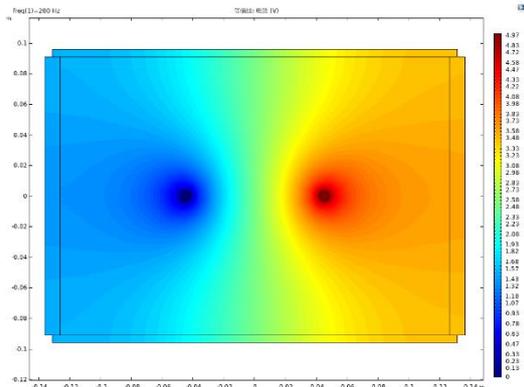
边界条件：

$$V(r_+ = d, r_- = L - d) = V_{+0}$$

$$V(r_+ = L - d, r_- = d) = V_{-0}$$

$$\text{电势分布 } V = \frac{V_+ - V_-}{2} \frac{\ln \frac{r_+}{r_-}}{\ln \frac{d}{L-d}} + \frac{V_+ + V_-}{2}$$

由推导过程可知，实验中交流电的频率 ω (信号源有效值 5.353V，电极电势差 5.100V)



利用 COMSOL 模拟的等势线

较为重要，其改变了双电层电容的等效阻抗 ($Z_c = \frac{1}{i\omega C}$)，且满足似稳条件 $\omega \ll \frac{\sigma}{\epsilon}$

3.5 离子浓度的影响

由于纯水的导电性不强，在实际实验的时候需要向水槽中加入一定量的无水硫酸钠以加大溶液中的可移动离子浓度。随着时间的推移，离子浓度可能减小，这也影响了溶液的导电性能。同时浓度的变化影响了溶液中分压的变化，也可能时溶液中的等势线偏离理想状态。

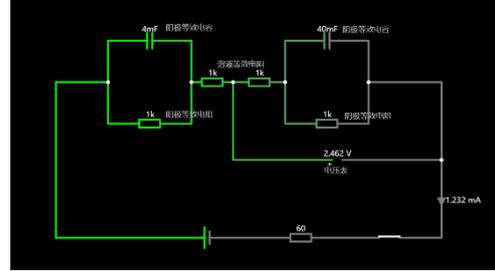
由 Kohlrausch 公式：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - K\sqrt{c}$$

可得溶液电导率随离子浓度的关系：

$$\kappa = \Lambda_m c = c(\Lambda_m^\infty - K\sqrt{c})$$

$$\Rightarrow \frac{1}{I} = \frac{R_{else}}{\varepsilon} + \frac{\frac{R_0}{\varepsilon}}{c(\Lambda_m^\infty - K\sqrt{c})} = A + \frac{B}{c - Kc^{1.5}}$$



4. 实验与数据分析

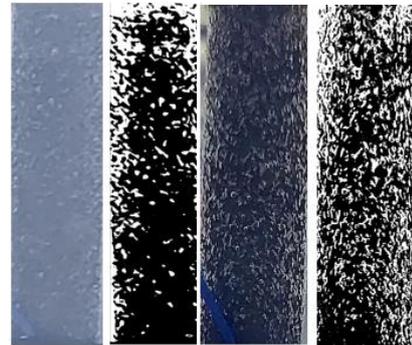
4.1 气泡理论的验证

4.1.1 气泡与额外电阻

为了验证气泡理论对电阻的影响，拍摄与处理得到气泡在电极上的覆盖率。同时，为了增大气泡的影响，实验中另设计了一组加入洗洁精的实验组，以增多产生的气泡。

通过软件处理得到纯水的气泡覆盖率 $\phi_1 = 0.02132$ 加入 1ml 洗洁精后，电极的气泡覆盖率 $\phi_2 = 0.1147$ 同时，由于拍摄角度的问题，计算实际气泡覆盖面积时应注意偏差的处理。

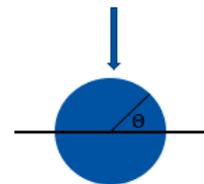
拍摄的方向和角度如右图所示。



纯水

加入 1ml 洗洁精

拍摄方向



$$S_{实际} = n\pi r h S_0$$

$$S_{测} = \int n r h S_0 \cos\theta d\theta = 2 n r h S_0$$

$$\Rightarrow S_{实际} = \frac{\pi}{2} S_{测}$$

通过查阅得到参量 $\kappa_{H_2O} = 5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} S \cdot m^{-1}$ ，后由实验数据计算得到，

$$I = 4 \times 10^{-4} A$$

$$\phi_1 = 2.132 \times 10^{-2}$$

$$R_{bubble1} = 5.335 \times 10^{-4} m$$

$$\Delta R_1 = \left(\frac{\kappa_{H_2O}}{\kappa_e} - 1 \right) \frac{2R_{bubble1}}{\pi r h \kappa_{H_2O}} = 0.018 \sim 0.18 \Omega$$

$$\phi_2 = 1.147 \times 10^{-1}$$

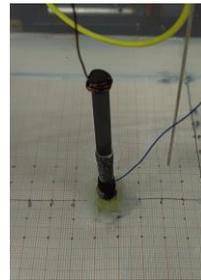
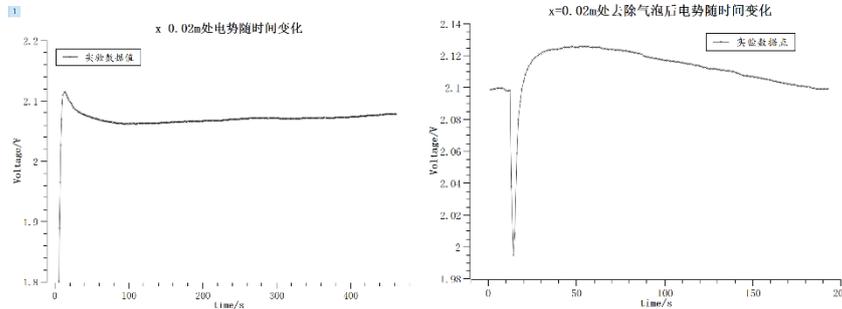
$$R_{bubble2} = 2.124 \times 10^{-4} m$$

$$\Delta R_2 = \left(\frac{\kappa_{H_2O}}{\kappa_e} - 1 \right) \frac{2R_{bubble2}}{\pi r h \kappa_{H_2O}} = 4.206 \sim 42.06 \Omega$$

该条件下气泡对电势的影响 $\Delta U_{max} \approx 0.017V$ ，气泡电阻并非电势分布偏差的主要因素。

4.1.2 气泡与表面电容

预实验过程中气泡产生后并未进行干预，导致电极上的气泡不断积累。将气泡及时去除，测量通电后代表点电势随着时间的变化过程。(气泡去除的方法见右图)

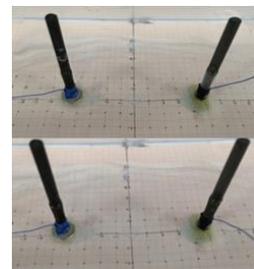


去除气泡示意

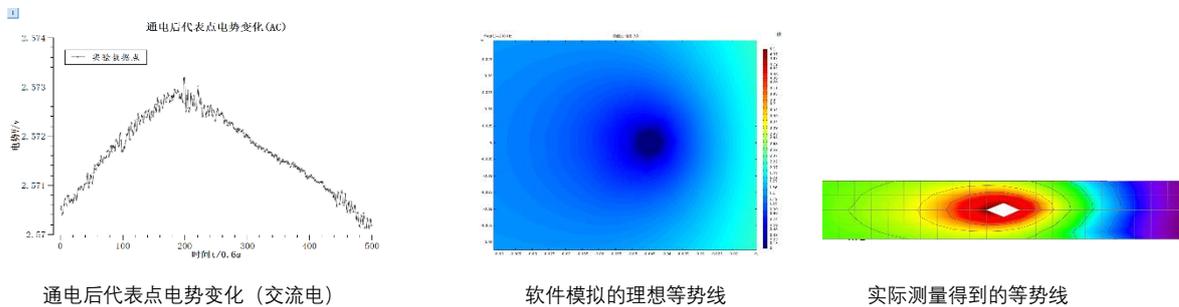
4.2 交流电理论的验证

换用交流电模拟静电场，在对代表点电势进行测量过程中，发现电极上产生的气泡明显减少。同时，代表点的电势在 $\pm 0.003V$ 范围内波动，相对较为稳定。(右侧上图为直流电，下图为交流电)

通过软件模拟与实际测量的数据对比可知，此时水中电场分布相较于预实验时的条件更趋近于静电场的分布，故使用交流电进行模拟静电场的理论可行性较强。(信号源有效值 5.353V，电极电势差 5.100V)



气泡比较图

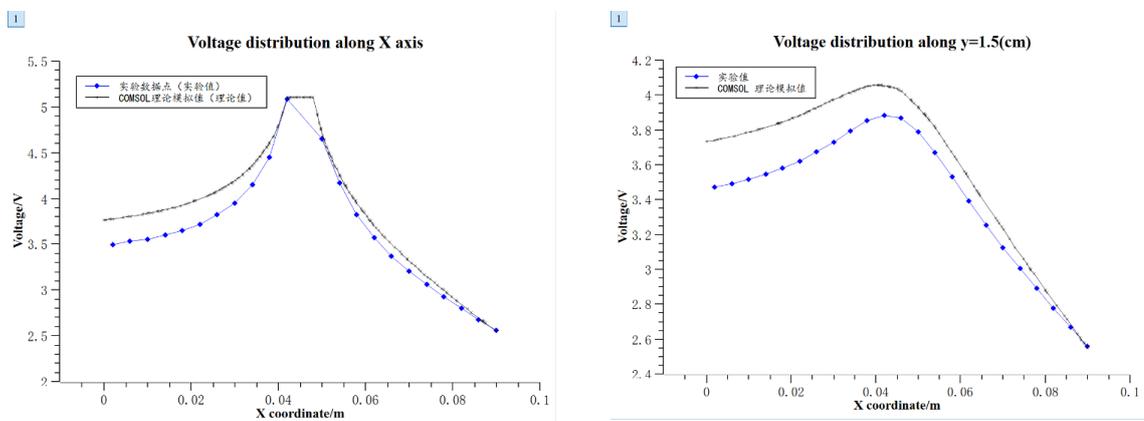


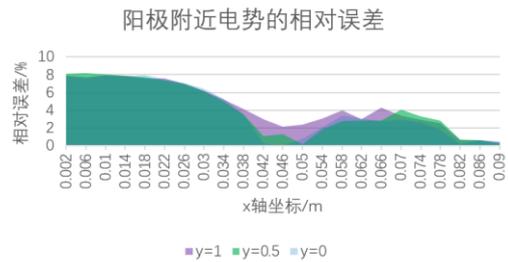
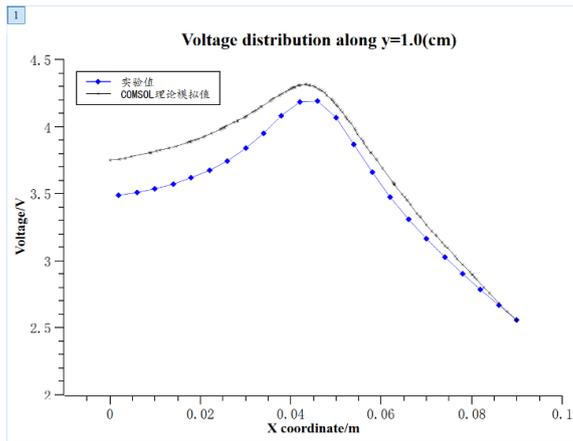
通电后代表点电势变化 (交流电)

软件模拟的理想等势线

实际测量得到的等势线

找到接近理论状态的实验条件后，分别对 x, y 方向上的直线各点进行准确的测量，与理论曲线的比较与阳极附近的相对误差如下图所示。





由此可见, 交流电理论构建得较好, 与理想状态下的等势线分布较为接近。

4.3 离子理论的验证

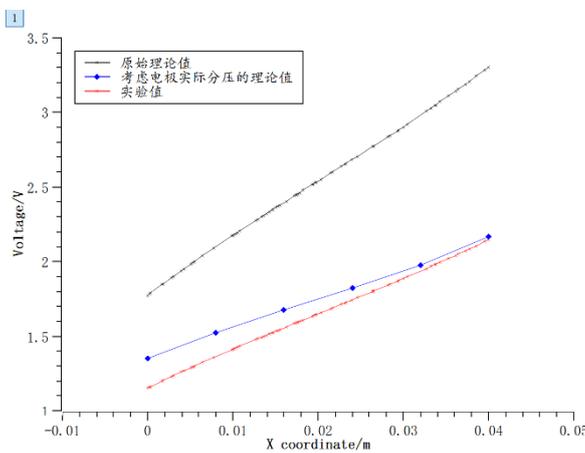
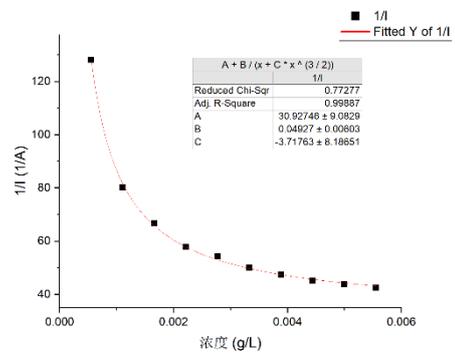
实验中通过改变加入无水硫酸钠的质量以控制离子浓度, 改变离子浓度进行实验, 由理论公式

$$\frac{1}{I} = A + \frac{B}{c - Kc^{1.5}}$$

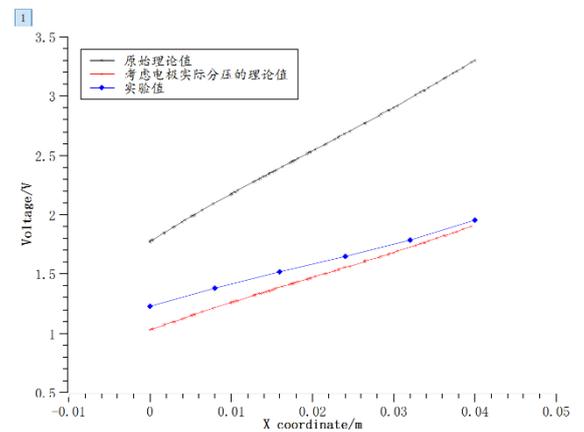
可知, 回路电流 I 与离子浓度的关系

可由 $y = \frac{A}{x - Bx^2} + C$ 描述, 故通过实验拟合出图像从而得出 A, B, C 的值。根据拟合所得系数, 可得在使用交流电的情形下, 电极表面的等效阻抗非常小 (1Ω 量级), 这也验证了气泡理论。

下面分析离子理论对现有实验结果的修正效果, 加入较多的离子时, 计算电极分压需要考虑离子的影响, 如下图所示, 该实验中对两电极连线上的一段进行电势测量。

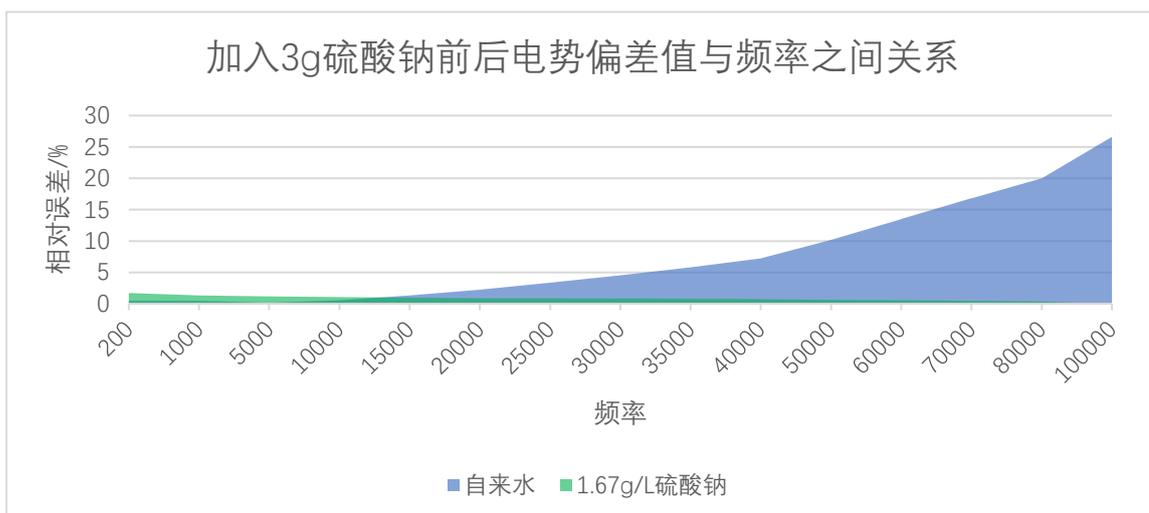


3.33g/LNa₂SO₄溶液阴阳两极各点电势



4.44g/LNa₂SO₄溶液阴阳两极各点电势

同时, 实验发现, 适当的离子浓度可以减小交流电频率不满足似稳条件 $\omega \ll \frac{\sigma}{\epsilon}$ 时对水中电势分布的影响。纯水中, 当频率在 15000rad/s 后, 似稳条件被破坏, 电势的相对偏差随着频率的增加逐渐增大, 而在 Na₂SO₄ 溶液中, 频率的增加对参照点处的电势影响很小。



5.总结与展望

5.1 影响因素的总结

对水中等势线分布的影响因素可以从三个方面来看：时间，空间与电源。

时间方面，由于气泡理论与电极附近的双电层电容结构，导致电极表面形成了含有电容的电路，在使用直流电进行实验时会出现电势随时间（电容的充电）的变化。同时由于电极附着气泡随着时间的变化，电极附近的电势也会随着时间的推移发生改变。

空间方面，由于水的导电性不强，实际实验时需要向纯水中加入适当的无水硫酸钠以增加导电性。溶液中的离子浓度也随之增加，由离子浓度理论知，这就导致了电极间各点电势出现了偏移，经过修正之后与实验结果较为接近。

电源方面，预实验中选用了较易分析的直流电源，效果不好，很难在实际状态下的水中建立较为稳定的静电场。但是通过构建交流电的理论模型与实际实验我们得知，在满足似稳条件 $\omega \ll \frac{\sigma}{\epsilon}$ 时，交流电通过电极在实验环境中建立的电场更加稳定。

5.2 实验深入进行的展望

本实验中仍未对溶液中气泡对双电层电容的影响进行定量化分析，同时没有精确测算电极上的阻抗，定性分析的内容偏多，仍有待进行下一步实验。

参考文献

Fudan University, 似稳场讲义

Wikipedia, Double layer capacitor

Kisdnasamy S, Neelakantaswamy P S. A quantitative assessment of bubble-curtain effects upon interelectrode resistance of a conductimetric cell[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1984, 14(6):749-754.

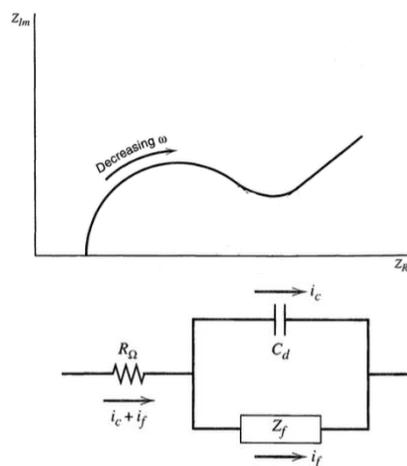
S. Mayer, Faradic resistance of the electrode/electrolyte interface

附录

确定电极表面等效阻抗的方法·EIS

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2}$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2}$$



气泡带来的额外电流 The corona of a surface bubble promotes electrochemical reactions

