

C w i c z e n i e 17

POLARYZACJA - NATEŻENIE PRĄDU W PROCESACH ELEKTROLIZY I W OGNIWACH

Przybory i odczynniki

układ kompensacyjny lub woltomierz lampowy	1 m CuSO_4	} 0,1 m względem H_2SO_4^*
amperomierz wielozakresowy od kilku mA do 1 A na całej skali	0,1 m CuSO_4	
źródło napięcia stałego na 6-8 V np. zasilaacz, bateria akumulatorów	0,01 m CuSO_4	
	1 m ZnSO_4	
dwie elektrody kalomelowe		
opornica suwakowa (R = 100 - 200 Ω)		
opornica suwakowa (R = 10 - 20 Ω)		
dwa klucze elektrolityczne	alkohol etylowy	
zlewka na 150 ml		
2 naczynka pośrednie		
mieszadło elektryczne		
po dwie elektrody: Cu, Ag, Zn oraz jedna elektroda Pb (pow. jednostronna elektrod 3 cm ² (1,5 x 2,0 cm))		
wata		

Wstęp

Potencjał elektrody, przez którą przepływa prąd, różni się od równowagowego. Różnicę tę, tym większą, im większa jest gęstość prądu (stosunek natężenia do wielkości powierzchni elektrody), na-

*Dodatek kwasu ma na celu polepszenie przewodnictwa roztworu oraz zapobiegnięcie hydrolizie soli w wyniku możliwej alkalizacji roztworu w pobliżu katody (podczas elektrolizy).

zywa się polaryzacją lub nadnapięciem*. Przyczyną powstawania polaryzacji jest powolny przebieg jednego ze stadiów pośrednich procesu elektrodowego. Prowadzi to do gromadzenia się ładunków na elektrodzie i w jej pobliżu.

Dokonując na przykład uproszczonej analizy mechanizmu procesu katodowego można wyróżnić trzy jego stadia: dopływ elektronów do powierzchni fazowej, dopływ jonów do powierzchni fazowej oraz reakcję jonów z elektronami (rozładowanie jonów)**. Przepływ elektronów dokonuje się tak szybko, że wolnymi stadiami, określającymi obserwowaną doświadczalnie szybkość przepływu ładunków (natężenie prądu), są: transport jonów lub reakcja łączenia się ich z elektronami. W obydwu przypadkach prowadzi to do gromadzenia się elektronów na powierzchni metalu. Katoda staje się w efekcie tym bardziej ujemna (tym silniej polaryzuje się katodowo), im większa jest gęstość prądu. Gdy szybkość przepływu ładunków (natężenie prądu) jest określona szybkością rozładowania jonów, mówi się o polaryzacji aktywacyjnej; jeśli czynnikiem ograniczającym jest dyfuzja, mówi się o polaryzacji stężeniowej***.

Podobnie rozumując można dojść do wniosku, że w wyniku polaryzacji anodowej potencjał elektrody staje się bardziej dodatni. Zależność: gęstości prądu - potencjał podaje dla przypadku polaryzacji aktywacyjnej równanie (1), dla polaryzacji stężeniowej - równanie (2):

$$P = \varepsilon - \varepsilon_0 = a_{a,k} + b_{a,k} \log i_{a,k} \quad (1)$$

gdzie: P - polaryzacja

ε - oznacza potencjał spolaryzowanej elektrody;

*Niektórzy autorzy nadają tym pojęciem różne znaczenia nazywając - nadnapięciem różnicę potencjału równowagowego reakcji elektrodowej oraz potencjału odpowiadającego danej szybkości przebiegu tej reakcji (gęstość prądu); polaryzacją - różnicę potencjału elektrody, na której przebiegają równocześnie dwie lub więcej reakcji (bez udziału prądu zewnętrznego) oraz potencjału tej samej elektrody przy określonej gęstości prądu zewnętrznego.

**Dla uproszczenia pominięto udział procesów hydratacyjnych, adsorpcyjnych itp.

***Pominięto tu inne rodzaje polaryzacji, związane np. z wolnym przebiegiem reakcji poprzedzających proces elektrodowy lub z pojawieniem się na powierzchni elektrody warstewki o dużym oporze.

ϵ_0 - potencjał równowagowy;
 $i_{a,k}$ - gęstość prądu polaryzującego (anodowego lub katodowego);
 $a_a = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} \log i_0$; $a_k = \frac{2,3 RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0$;
 F - stała Faradaya;
 n - ilość elektronów biorących udział w elementarnej reakcji elektrodowej;
 α - współczynnik symetrii bariery potencjałowej, zazwyczaj = 1/2;
 i_0 - gęstość prądu wymiany);
 $b_a = \frac{2,3 RT}{\alpha n F}$; $b_k = \frac{-2,3 RT}{(1-\alpha)nF}$;
 $P = |\epsilon - \epsilon_0| = - \frac{2,3 RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_{gr}} \right)$; (2)

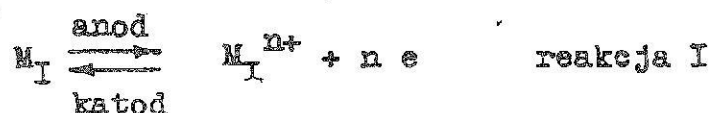
gdzie: i - gęstość prądu polaryzującego (katodowego);

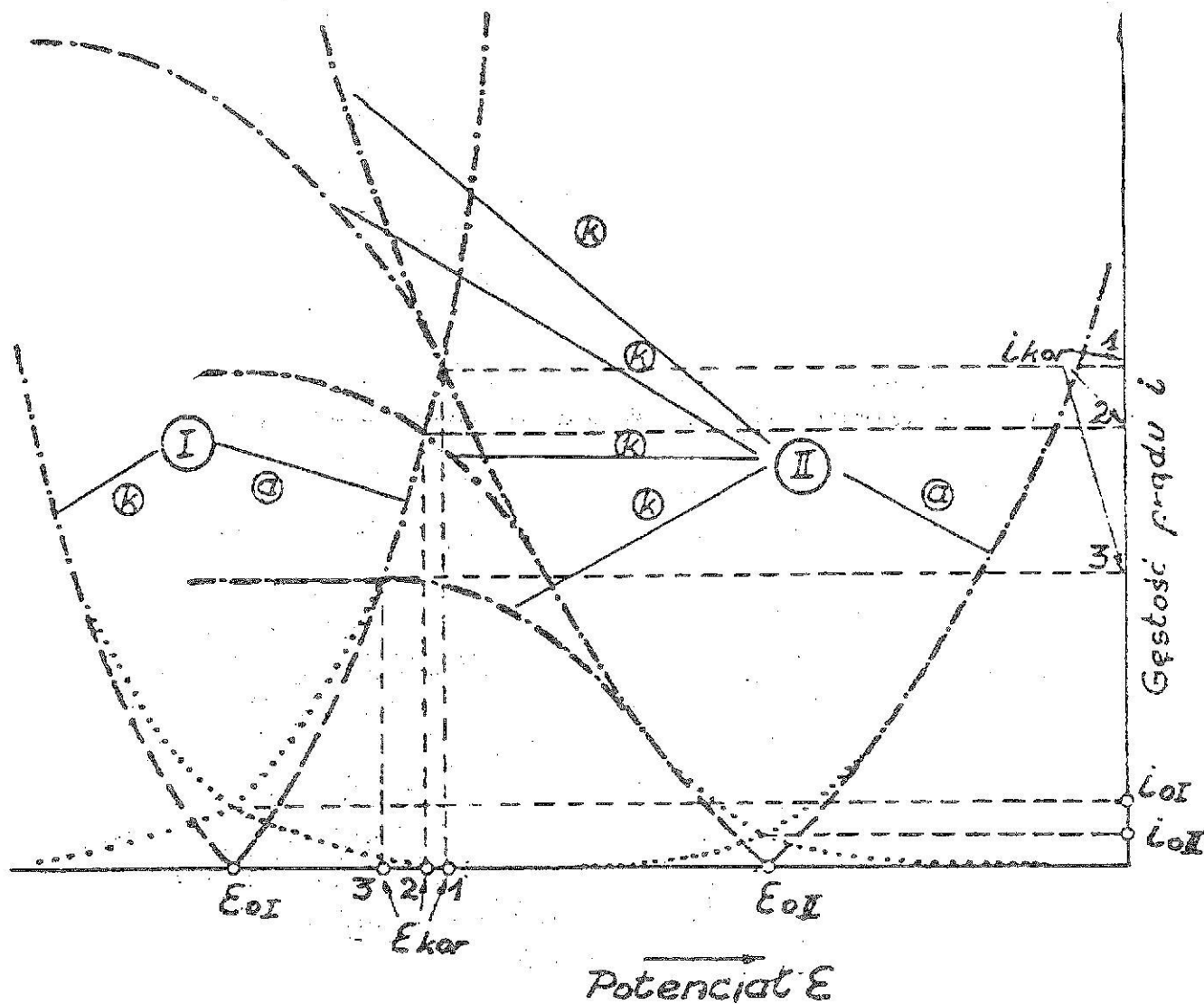
i_{gr} - gęstość prądu granicznego rozładowywanych jonów.

Jak wynika z równania (1), w zakresie kontroli aktywacyjnej, potencjał elektrody jest liniową funkcją logarytmu gęstości prądu polaryzującego. Odchylenie od tej liniowości może świadczyć o zaznaczającym się udziale polaryzacji stężeniowej.

Polaryzację aktywacyjną obserwuje się zazwyczaj przy niskich gęstościach prądu i dużych stężeniach rozładowywanych jonów. W miarę wzrostu gęstości prądu (lub spadku stężenia jonów) coraz większą rolę odgrywa polaryzacja stężeniowa (transport jonów nie nadąża za ich rozładowaniem). Prowadzi to w efekcie końcowym do osiągnięcia prądu granicznego, to jest prądu, którego wielkość jest określona szybkością transportu rozładowywanych jonów do powierzchni elektrody, a więc nie zależy praktycznie od wielkości potencjału.

Na rysunku 17.1 pokazano krzywe polaryzacyjne (anodowe - a , katodowe - k) dwu reakcji, na przykład:





Rys.17.1. Krzywe polaryzacyjne dwu reakcji w układzie współrzędnych: gęstość prądu - potencjał

ϵ_{oI} , ϵ_{oII} - potencjały równowagowe
 i_{oI} , i_{oII} - prądy wymiany

$\epsilon_{1,2,3 \text{ kor}}$ } potencjały oraz prądy korozyjne odpowiadające różnym
 $i_{1,2,3 \text{ kor}}$ } przebiegom krzywej polaryzacji katodowej reakcji II.

Liniami kropkowanymi przedstawiono rzeczywiste przebiegi krzywych polaryzacyjnych. Prąd zmierzony amperomierzem (linia przerywana) jest równy różnicy rzeczywistego prądu anodowego i katodowego przy danym potencjale. Potencjałowi równowagowemu odpowiada $i_a = i_k = i_0$ - wielkość tę nazywa się prądem wymiany (prądy wymiany większości reakcji wahają się w granicach 10^{-5} do 10^{-12} A/cm²).

Rysunek 17.1 pokazuje również przykładowo różne prądy graniczne katodowego przebiegu reakcji II.

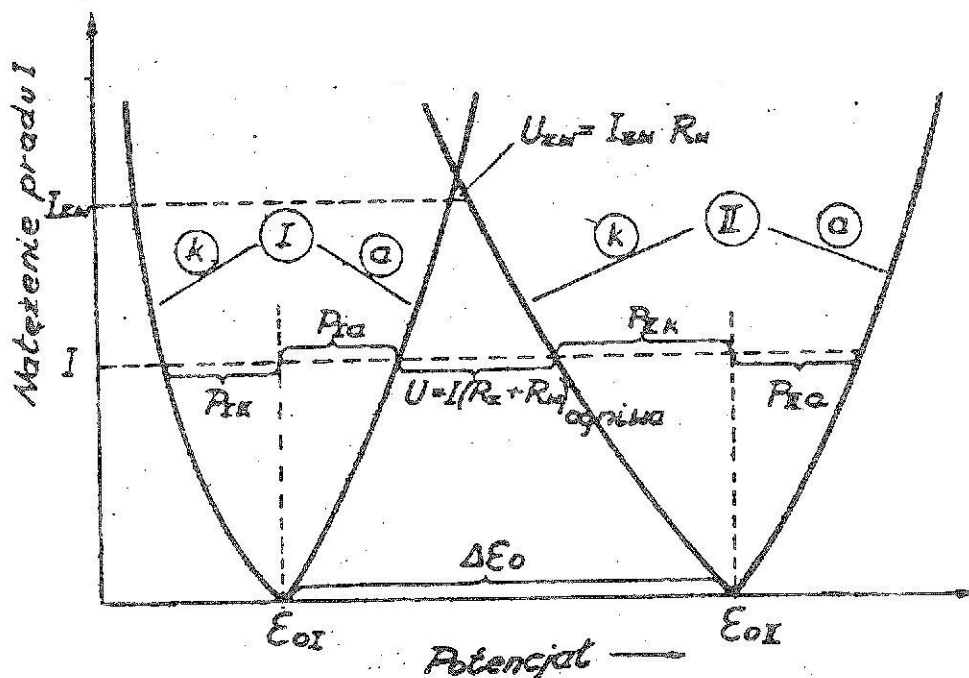
W szeregu przypadków na elektrodzie przebiegają jednocześnie dwie lub więcej reakcji potencjałotwórczych. Może to dawać w efekcie przepływ prądu pomiędzy poszczególnymi punktami powierzchni elektrody (układ działa jak zwarte ogniwo). Typowymi przykładami takich układów są korodujące metale. Na przykład pokazane na rysunku 17.1 krzywe wskazują, że w przypadku zanurzenia metalu bardziej elektroujemnego do roztworu soli bardziej elektrododatniego możliwy jest proces korozyjny, w którym ten pierwszy będzie się rozтворяł, a drugi wytrącał (reakcja cementacyjna $M_I + M_{II}^{n+} \longrightarrow M_I^{n+} + M_{II}$). W praktyce częstszy jest przypadek korozji kwasowej ($M + n H^+ \longrightarrow M^{n+} + \frac{n}{2} H_2$).

Prąd korozyjny oraz potencjał korozyjny są tu wyznaczone przecięciem się krzywych polaryzacji anodowej reakcji I oraz katodowej reakcji II. Należy zwrócić uwagę, że potencjał korozyjny jest różny od potencjałów równowagowych elementarnych reakcji elektrodowych. Dla przedyskutowania zależności natężenia prądu od napięcia w ogniwach lub w procesach elektrolizy, konieczne jest przedstawienie krzywych polaryzacyjnych w układzie współrzędnych: natężenia prądu (gęstość powierzchniowa elektrody) - potencjał. Należy zwrócić uwagę, że w takim układzie współrzędnych przebieg krzywych polaryzacyjnych jest zależny od wielkości powierzchni elektrod. Im większa powierzchnia elektrody, tym bardziej stromy przebieg krzywej i na odwrót. Krzywe polaryzacyjne w tym układzie współrzędnych przedstawia schematycznie rysunek 17.2.

Jeżeli elektrody połączy się oporem zewnętrznym R_z , wówczas układ będzie pracował jako ogniwo. Reakcja I będzie przebiegała anodowo (utlenianie), reakcja II (o bardziej elektrododatnim potencjale równo-

wagowym) katodowo. Na przykład w układzie $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ reakcje: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$, $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$. Różnica potencjałów pracujących elektrod (napięcie pracującego ogniwa):

$$U = \Delta \epsilon = I (R_z + R_w) = \Delta \epsilon_0 - P_{Ia} - P_{IIk} \quad (3)$$



Rys. 17.2. Krzywe polaryzacyjne dwu reakcji w układzie współrzędnych: natężenie prądu - potencjał

Gdy $R_z \ll R_w$ (np. elektrody zwarte bezpośrednio ze sobą), w układzie płynie tak zwany prąd zwarcia. Układ taki spotyka się często w przypadku ogniw korozyjnych.

Prowadzenie procesu elektrolizy w omawianym układzie wymaga przyłożenia z zewnątrz przeciwnie skierowanego napięcia, $U > \Delta \epsilon_0$.

Reakcja I będzie wówczas przebiegała katodowo, II zaś anodowo. (np. $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$; $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$). Wykres 17.2 wskazuje, że celem uzyskania natężenia prądu, na przykład I, należy przyłożyć napięcie

$$U = \Delta \epsilon_0 + P_{Ik} + P_{IIa} \quad (4)$$

Uwzględniając omowy spadek napięcia na oporze układu elektrolizera, otrzymuje się napięcie elektrolizy:

$$U = \Delta \epsilon_0 + P_{Ik} + P_{IIa} + I (R_w + R_z) \quad (5)$$

Cel ćwiczenia

1) Wyznaczenie przebiegu krzywych polaryzacji anodowej i katodowej elektrod:

Ag/ 0,1 m AgNO_3 ,

Cu/ 0,1 m CuSO_4 ,

Zn/ 0 m ZnSO_4 .

2) Wyznaczenie przebiegu krzywych polaryzacji katodowej elektrod:

Cu/0,5 m CuSO_4 ,

Cu/ 0,01 m CuSO_4 .

3) Wyznaczenie przebiegu krzywej polaryzacji anodowej elektrody

Pb / 1 m względem H_2SO_4 .

4) Określenie wpływu mieszania na polaryzację katodową i anodową elektrody Cu/0,1 m CuSO_4 .

5) Wyznaczenie, na podstawie znajomości krzywych polaryzacyjnych, prądów zwarcia w ogniwach z uwzględnieniem wpływu wielkości powierzchni elektrod na wielkość tych prądów (np. przypadek korozji kontaktowej).

6) Wyznaczenie na podstawie znajomości krzywych polaryzacyjnych napięć, jakie trzeba przyłożyć, aby uzyskać żądane natężenie prądu elektrolizy.

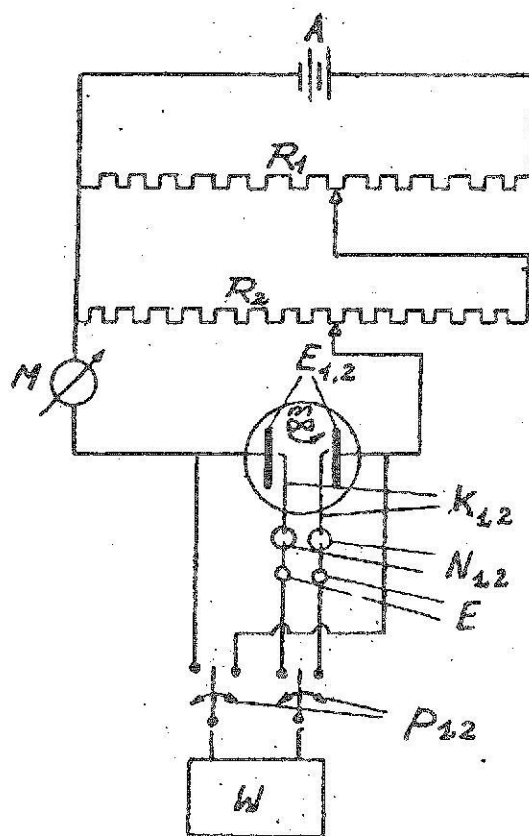
Wykonanie

Schemat układu służącego do wyznaczania zależności: natężenie prądu polaryzacyjnego-potencjał, pokazano na rysunku 17.3.

1. Elektrody przeczyszczą się papierem ściernym (za wyjątkiem srebrnych), przemywa się watą zwilżoną alkoholem, izoluje jedną stronę warstwą parafiny i zanurza w odpowiednim roztworze. Klucze elektrolityczne ustawia się tak, aby ich kapilarne zakończenia były możliwie blisko powierzchni elektrod. Klucze oraz naczynka pośrednie napełnia się tym samym roztworem, w którym zanurzono elektrody*.

Pierwszym pomiarem jest pomiar potencjałów elektrod, gdy nie płynie przez nie prąd polaryzujący (otwarty obwód ogniwa). Następnie zamyka

*Jedynie w przypadku elektrod srebrnych klucze i naczynka pośrednie wypełnia się roztworem azotanu potasu (wyjaśnić dlaczego).



Rys. 17.3. Schemat obwodu prądowego: A źródło napięcia stałego; R_1 , R_2 - opornice suwakowe (100-200 i 10-20 Ω); M - amperomierz; E_1 , E_2 - badane elektrody; k_1 , k_2 - klucze elektrolityczne; E - elektrody porównawcze (nasycone kalomelowe); p_1 , p_2 - przełączniki; m - mieszadło; W - układ kompensacyjny lub woltmierz lampowy, N_1 , N_2 naczynka pośrednie

się obwód ogniwa i operując opornicami R_1 i R_2 zmienia się stopniowo napięcie przykładane na elektrody (od 0 przy skrajnych położeniach suwaków po lewej stronie, do pełnego napięcia źródła przy skrajnym położeniu suwaków po prawej stronie). Zmieniając napięcie zmienia się tym samym prąd płynący w układzie. Po każdorazowej zmianie natężenia prądu odczeka się 2 minuty, po czym mierzy się potencjał obydwu elektrod. Wyniki pomiarów notuje się według schematu tabeli 17.I.

W czasie trwania pomiarów roztwory miesza się mechanicznie.

2.3. Pomiar polaryzacji elektrod wykonuje się, jak w przypadku 1, stosując 0,01 m lub 1 m roztwory CuSO_4 (obydwa 0,1 m względem H_2SO_4).

W tym ostatnim przypadku (roztwór 1 m) stosuje się anodę ołowianą, należy przy tym zwrócić uwagę na zachodzące na niej procesy.

4. Wykonuje się pomiary polaryzacji anodowej i katodowej miedzi w mieszanym oraz nie mieszanym 0,1 m roztworze CuSO_4 .

Wyniki uzyskane w opisanych wyżej doświadczeniach przedstawia się zbiorczo w postaci dwu wykresów: gęstość prądu - potencjał oraz logarytm gęstości prądu - potencjał.

Należy przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników zwracając szczególną uwagę na porównanie wielkości polaryzacji anodowych i katodowych różnych metali, rodzaj polaryzacji (aktywacyjna, stężeniowa), wpływ stężenia jonów i szybkości mieszania na polaryzację itp.

W czasie opisanych wyżej pomiarów roztwory nie zmieniają praktycznie swoich stężeń poza przypadkiem elektrolizy z anodą ołowianą (wyjaśnić dlaczego), toteż po zakończeniu pomiarów zlewa się je z powrotem do flaszek.

Konieczne jest zachowanie dużej czystości (przemywanie naczyń, kluczów itp. wodą destylowaną), gdyż obecność śladowych zanieczyszczeń może zasadniczo zmieniać mierzone wielkości (szczególnie niebezpieczne są ślady soli Cu lub Ag w pomiarach polaryzacji Zn - wyjaśnić dlaczego).

W tabeli 17.II przedstawiono dane polaryzacyjne wydzielania wodoru na różnych katodach z 1 m H_2SO_4 oraz dane polaryzacyjne wydzielania tlenu na różnych anodach z 0,1 m roztworu kwasu.

5. Posługując się uzyskanymi wynikami oraz danymi tabeli 17.II należy sporządzić wykresy krzywych polaryzacyjnych ogniw:

$\text{Cu} / 1 \text{ m } \text{CuSO}_4 / 1 \text{ m } \text{ZnSO}_4 / \text{Zn}$,

$\text{M} / 1 \text{ m } \text{H}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ m } \text{ZnSO}_4 / \text{Zn}$.

(M oznacza tu jeden z materiałów, dla których podano w tabeli 17.II dane dotyczące warunków katodowego wydzielania wodoru). Wykresy sporządza się w układzie współrzędnych natężenie prądu - (iloczyn gęstości prądu i powierzchni elektrody $I = i \cdot S$) - potencjał.

Wielkości powierzchni elektrod, dla których wykonuje się obliczenia, podaje każdorazowo prowadzący ćwiczenia.

Na podstawie sporządzonych wykresów należy określić prądy zwarcia tych ogniw ($R_z = 0$; R_w przyjmujemy np. 1Ω).

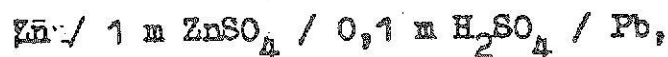
Zależność: gęstość prądu - potencjał dla procesów katodowego wydzielenia wodoru ($2n H_2SO_4$ w temperaturze $25^{\circ}C$) oraz anodowego wydzielenia tlenu (pH roztworu = 1) na elektrodach sporządzonych z różnych materiałów

Gęstość katodowa i_k [A/cm ²]	Katodowe wydzielenie wodoru (2 n H ₂ SO ₄); 25°C ^a						Anodowe wydzielenie tlenu (pH roztworu = 1) ^b 25°C			
	Potencjał elektrody względem normalnej elektrody wodorowej ϵ [V]						Gęstość anodowa i_a [A/cm ²]	C (el. Grafit)	Cu	Ag
	Pb	Zn	Cu	Fe	Ag					
0,001	-1,05	-0,83	-0,48	-0,36	-0,34	0,001	1,69	1,60	1,74	
0,005	-1,11	-0,95	-0,56	-0,44	-0,40	0,005	1,87	1,71	1,83	
0,010	-1,14	-1,01	-0,60	-0,47	-0,42	0,010	2,06	1,74	1,89	
0,020	-1,17	-1,05	-0,66	-0,51	-0,44	0,020	2,12	1,77	1,97	
0,040	-1,20	-1,10	-0,68	-0,55	-0,47	0,050	-	1,80	2,07	
0,060	-1,22	-1,13	-0,71	-0,57	-0,49	0,100	2,26	1,82	2,14	
0,100	-1,24	-1,17	-0,74	-0,60	-0,50	0,200	2,31	1,85	2,20	
0,200	-1,26	-1,22	-0,78	-0,64	-0,53	0,500	2,35	1,90	2,24	

^a N. Żuk, Korrozja i Zaszczita Miałow, Moskwa 1957.

^b przeliczone wg I. Piaksin, D. Juchtanow, Gidromietallurgija, Moskwa 1949.

6. Posługując się uzyskanymi wynikami oraz danymi tabeli 17.II, należy wyznaczyć, przy zadanej wielkości powierzchni elektrod, napięcie jakie trzeba przyłożyć, aby uzyskać określone natężenie prądu elektrolizy w układach:



(M jak w punkcie 5). Wykresy sporządza się w układzie współrzędnych, jak w punkcie 5. Wielkość powierzchni elektrod, dla których wykonuje się obliczenia oraz natężenia prądu elektrolizy, podaje każdorazowo prowadzący ćwiczenia. Wyliczając szukaną wartość napięcia należy przyjąć, że opór układu elektrolizera jest rzędu kilkudziesięciu omów (np. 50).

Znaczenie praktyczne

Znajomość przebiegu krzywych polaryzacyjnych elektrod pozwala przewidzieć wpływ czynników takich, jak stosunek wielkości powierzchni anodowej do katodowej, rodzaj i stężenie elektrolitów itp. na wielkość prądu w ogniwach zbudowanych z tych elektrod. Jest to szczególnie ważne dla prawidłowego przeanalizowania mechanizmu korozji elektrochemicznej oraz przy doborze środków przeciwdziałania jej.

Znajomość przebiegu krzywych polaryzacyjnych pozwala również wyznaczyć wielkości napięcia, które trzeba przyłożyć, aby uzyskać żadaną wartość natężenia prądu w procesie elektrolizy. Ma to duże znaczenie dla ustalenia bilansu energetycznych tych procesów.

Wyniki pomiarów polaryzacji

Natężenie prądu polaryzującego I [A]	Gęstość prądu polaryzującego		Logarytm gęstości prądu polaryzującego		Różnica potencjałów elektroda badana - elektroda odniesienia		Potencjał elektrody badanej przeliczony względem normalnej wodorowej	
	Katodowa	Anodowa	Katoda	Anoda	Katoda	Anoda	Katoda	Anoda
	i_k^a [A/m ²]	i_a^a [A/m ²]	log i_k	log i_a	ϵ_k [V]	ϵ_a [V]	ϵ_k [V]	ϵ_a [V]

Zn/lm ZnSO₄ / Zn, pow. katody S_k = [cm²] pow. anody S_a = [cm²]; t° [°C]
 roztwór mieszany; potencjał elektrody odniesienia (nasycona kalomelówka) $\epsilon_{kal} = [V]$

	0							
	1							
	10							
	50							
	100							
	250							
	500							
	750							
	1000							

Ag/0,1 m AgNO₃ / Ag; pow. katody S_k = [cm²]; pow. anody S_a = [cm²]; t° [°C]
 roztwór mieszany; potencjał elektrody odniesienia (nasycona kalomelówka) $\epsilon_{kal} = [V]$

	0							
	10							
	.							
	.							

Cu/0,1 m CuSO₄ / Cu; pow. katody S_k = [cm²]; pow. anody S_a = [cm²]; t° [°C]
 roztwór mieszany; potencjał elektrody odniesienia (nasycona kalomelówka) $\epsilon_{kal} = [V]$

	0							
	1							
	10							
	.							
	.							

Cu/0,01 m CuSO₄ / Cu; pow. katody S_k = cm²; pow. anody S_a = cm²; t° °C
 roztwór mieszany; potencjał elektrody odniesienia (nasycona kalomelówka) $\epsilon_{kal} = V$

	0							
	1							
	10							
	.							
	.							

Cu / 1m CuSO₄ / Pb
 roztwór mieszany

	0							
	1							
	10							
	.							
	.							

Cu / 0,01 m CuSO₄ / Cu
 roztwór niemieszany

	0							
	1							
	10							
	.							
	.							

^a Gęstości prądów polaryzujących nie muszą odpowiadać ściśle wartościom podanym w tabeli; powinny być do nich zbliżone, należy zanotować zmierzoną ich wartość.