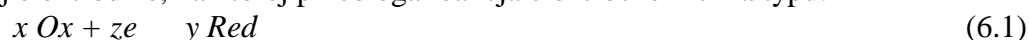


WICZENIE 6

Nad napi cie wydzielania wodoru na metalach

WPROWADZENIE

Ka dej elektrodzie, na której przebiega reakcja elektrochemiczna typu:



gdzie: *Ox* - substancja utleniona

Red - substancja zredukowana,

odpowiada okre lona warto potencjału równowagowego. Potencjał ten, opisany równaniem Nernsta, zale y od aktywno ci reagentów oraz temperatury:

$$E_{o,Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}^x}{a_{Red}^y} \quad (6.2)$$

gdzie: $E_{o,Ox/Red}$ - potencjał równowagowy odpowiadaj cy aktualnym warunkom równowagi reakcji (6.1)

$E_{Ox/Red}^o$ - potencjał równowagowy standardowy (tzn. w warunkach, gdy aktywno ci wszystkich reagentów s równe 1)

R - stała gazowa

T - temperatura (w skali Kelvina)

F - stała Faradaya

z - liczba elektronów bior cych udział w elementarnej reakcji elektrodowej

a - aktywno reagenta

Sens fizyczny warto ci potencjału równowagowego elektrody *Red/Ox* jest taki, e przy tym potencjale szybko redukcji formy utlenionej (proces katodowy) jest taka sama jak szybko utleniania formy zredukowanej (proces anodowy) - ustala si stan równowagi dynamicznej: $i_A = |i_K| = i_0$; i_0 - g sto pr du wymiany. W skali makroskopowej na elektrodzie nie obserwuje si adnych zmian; ilo substancji *Red* i *Ox* w układzie pozostaje bez zmian – układ jest w stanie równowagi.

W przypadku, gdy jeden z reagentów (*Red* lub *Ox*) jest gazem, wówczas elektrod nazywa si elektrod gazow . Elektrody tego rodzaju realizowane s na powierzchni metalu, na której zachodzi reakcja elektrodowa (6.1). Najbardziej znan elektrod gazow jest *elektroda wodorowa*. Stanowi j blaszka platynowa pokryta czerni platynow¹ zanurzona w roztworze zawieraj cym jony H^+ i omywana gazowym wodorem. Na powierzchni takiej elektrody ustala si równowaga:



Równanie Nernsta (6.2) mo na wówczas zapisa w postaci uproszczonej. Przyjmuj c zało enie, e współczynnik aktywno ci jonów H^+ w roztworze jest równy jedno ci

¹ Czer platynowa – silnie rozdrobniona platyna, stosowana w celu rozwini cia powierzchni elektrody.

(aktywność jest równa stężeniu²) oraz aktywność gazowego wodoru jest równa ciśnieniu gazu, potencjał równowagowy elektrody wodorowej można przedstawić równaniem:

$$E_{o,H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (6.4)$$

Potencjał standardowy elektrody wodorowej jest przyjęty umownie jako równy 0 (jest to tzw. *normalna elektroda wodorowa* NEW, dla której $a_{H^+} = 1$ i $p_{H_2} = 1$ atm w temperaturze 298 K), stąd:

$$E_{o,H_2/H^+} = -\frac{2,303RT}{F} pH \quad (6.5)$$

W przypadku włączenia elektrody w obwód prądowy (ródło prądu i elektroda pomocnicza), jej potencjał można zmieniać w szerokim zakresie, zaburzając równowagę reakcji (6.1). W tych warunkach elektroda ulega *polaryzacji*, a różnicę między potencjałem elektrody E_i (przez którą płynie prąd o gęstości i) a potencjałem równowagowym E_o nazywa się nadnapieniem:

$$\eta = E_i - E_o \quad (6.6)$$

Jeśli elektroda w badanym układzie jest anodą, mówimy o nadnapieniu anodowym η_A , jeśli katodą – o nadnapieniu katodowym η_K .

Reakcje elektrodowe są procesami wieloetapowymi, a sumaryczne reakcje elektrodowe (6.1) nie oddają rzeczywistego mechanizmu procesu. Proces elektrodowy składa się z kolejnych, następujących po sobie etapów, z których jeden jest najwolniejszy i stanowi główną przyczynę hamowania procesu elektrodowego (czyli polaryzacji elektrody). Jest to etapem powolnym reakcji (6.1) jest:

- *reakcja elektrodowa* przebiegająca na granicy fazowej przewodnik elektronowy-elektrolit (przejście ładunku przez granicę fazową) – mówi się o **nadnapieniu aktywnym**. W takim przypadku zależność nadnapienia elektrody od gęstości prądu opisuje równanie Tafela:

$$\eta = E_i - E_o = a + b \log i \quad (6.7)$$

W przypadku polaryzacji katody współczynniki w równaniu Tafela wynoszą:

$$a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \log i_0 \quad \text{oraz} \quad b = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF}$$

gdzie: α – współczynnik symetrii bariery energetycznej, który w większości przypadków przyjmuje się jako równy 0,5.

- *transport jonu* do granicy fazowej przez warstwę dyfuzyjną – mówi się o **nadnapieniu dyfuzyjnym**. W tym przypadku istnieje następująca zależność nadnapienia katodowego od gęstości prądu:

$$\eta_K = \frac{2,3RT}{zF} \log \left(1 - \frac{i}{i_{gr}} \right) \quad (6.8)$$

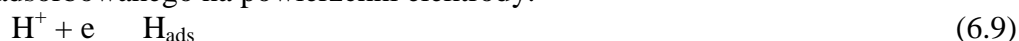
gdzie: i_{gr} – gęstość prądu granicznej katodowej redukcji jonu (np. M^{z+} , H^+).

Proces wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych jest opisany sumaryczną reakcją (6.3). W rzeczywistości składa się on z następujących etapów po rednieniu:

1. transport jonu H^+ z głębi roztworu do powierzchni elektrody na drodze konwekcji
2. transport jonu H^+ przez warstwę Nernsta do powierzchni elektrody na drodze dyfuzji

² $a = f \cdot c$ gdzie: f – współczynnik aktywności; c – stężenie

3. dehydratacja jonu i rozładowanie kationu z utworzeniem atomu wodoru zaadsorbowanego na powierzchni elektrody:



4a. rekombinacja katalityczna (etap powolny)



4b. rekombinacja elektrochemiczna (etap wolny)



5. wydzielanie wodoru w postaci pcherzyków gazu (gdy ci nienie wydzielaj tego si gazu osi gnie warto ci nienia zewn trznego)

Warto potencjału, przy którym zachodzi wydzielanie wodoru zależy m.in. od rodzaju metalu i stanu powierzchni. Różnicą między tym potencjałem a potencjałem równowagowym elektrody wodorowej (równanie (6.5)) nosi nazwę *nadnapienia wydzielania wodoru*. Nadnapienie wydzielania wodoru jest silnie związane z wartościami prądów wymiany elektrody na poszczególnych metalach – nadnapienie osiąga znaczne wartości przy małych prądach wymiany (Tabela 6.1).

Tabela 6.1.

Stałe w równaniu Tafela w odniesieniu do katodowej redukcji jonów H^+ na różnych metalach

Metal	Roztwór	b , mV/dekada	$-\log i_0$, A/cm ²	η , mV (dla $i = 10^{-1}$ A/cm ²)
Ag	1 M HCl	130	3,70	900
	1 M NaOH	120	6,50	-
Cu	0,1 M HCl	114	6,84	820
	0,01 M NaOH	107	6,09	-
Fe	0,01 M HCl	118	6,29	820
	0,1 M NaOH	120	6,06	-
Hg	0,1 M HCl	116	12	1 180
Pb	2 M H ₂ SO ₄	120	12,7	1 200
Pt	0,1 M H ₂ SO ₄	30	3,53	390
	0,5 M NaOH	117	4,06	-
Zn	2 M H ₂ SO ₄	120	10,8	1 060

* Pt - etap powolny: rekombinacja katalityczna: $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$

Pozostałe metale - etap powolny: rekombinacja elektrochemiczna $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_2$

Nadnapienie wydzielania wodoru na metalach uzależnione jest od wielu czynników.

S to:

- *gsto prądu* – nadnapienie wzrasta ze wzrostem gstości prądu
- *temperatura* - nadnapienie maleje ze wzrostem temperatury, a przy wyższych temperaturach może wynosić 0 (np. H_2/Ni 0V w 90°C).
- *cinienie* – w warunkach podwyższonego ciśnienia nadnapienie wydzielania wodoru praktycznie nie ulega zmianom, natomiast w warunkach niskiego ciśnienia – zmienia się drastycznie (np. w przypadku katod z Cu, Ni, Hg).
- *metal podłoża* – silna zmiana w zależności od rodzaju metalu (Tabela 6.1).
- *jakość powierzchni podłoża* – nadnapienie wydzielania wodoru na gładkich, błyszczących, wypolerowanych powierzchniach metalicznych jest wyższe niż na podłożu chropowatym.
- *pH* – ze wzrostem pH nadnapienie wydzielania wodoru w roztworach kwaśnych początkowo wzrasta, natomiast w roztworach alkalicznych – maleje.

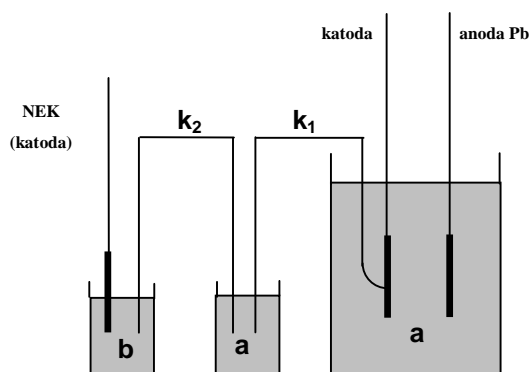
Pomiar zależności potencjału elektrody od gęstości prądu stanowi podstawę konstrukcji tzw. *krzywych polaryzacyjnych*. Przedstawia się je na wykresie w postaci zależności $E = f(i)$ lub $i = f(E)$. Krzywe polaryzacyjne pozwalają określić etap powolnego procesu. Dane do wiadczalnie uzyskuje się w pomiarach galwanostatycznych (zmieniając skokowo natężenie prądu mierzy się potencjał elektrody) lub potencjostatycznych (zmieniając potencjał elektrody mierzy się natężenie prądu). Zastosowanie potencjostatu umożliwia zmiany potencjału elektrody lub natężenia prądu w zaprogramowany sposób, tzn. w określonych, krótkich przedziałach czasowych zmienia się potencjał lub natężenie prądu o określone wartości rejestrując równocześnie, odpowiednio: natężenie prądu lub potencjał. Uzyskane w ten sposób krzywe polaryzacyjne noszą nazwy, odpowiednio: potencjokinetycznych oraz galwanokinetycznych.

MATERIAŁY I APARATURA

płytki: Pt, Cu, Sn, Ni, Fe, Zn, Pb	0,5 M H ₂ SO ₄
nasycona elektroda kalomelowa NEK	1 M H ₂ SO ₄
klucz elektrolityczny z kapilarą Ługgina	KCl roztw. nasyc.
klucz elektrolityczny	96 % C ₂ H ₅ OH
elektrolizer szklany z pokrywą	
3 zlewki 150 cm ³	
mieszadło magnetyczne	
zasilacz	
woltomierz	
amperomierz	

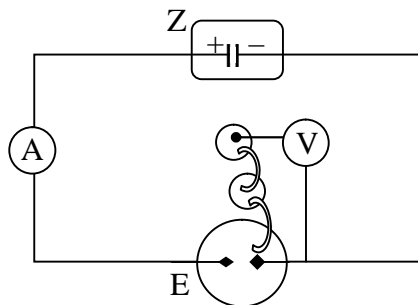
WYKONANIE WICZENIA

1. Płytki metalowe należy wyczyścić papierem ciemnym, przemyć wodą i alkoholem, wysuszyć i zaizolować jedną stronę lakierem.
2. Zestawić układ do pomiaru potencjału elektrod według schematu przedstawionego na rys.6.1.



Rys. 6.1. Schemat układu do pomiaru potencjału elektrod
 a - roztwór badany, b - nasycony roztwór KCl
 k₁ - klucz elektrolityczny z kapilarą Ługgina, napełniony roztworem "a"
 k₂ - klucz elektrolityczny napełniony roztworem "b"

Tak przygotowany układ elektrochemiczny należy włączyć w obwód prądowy, którego schemat przedstawiono na rys. 6.2.



Rys. 6.2. Schemat połączenia elektrod do układu prądowego
 Z - zasilacz stabilizowany prądowo stałym, A - amperomierz, V - woltomierz cyfrowy

3. Należy dokonać pomiaru potencjału elektrody badanej względem nasyconej elektrody kalomelowej NEK
 - a) w układzie, w którym nie płynie prąd z zewnętrznego źródła
 - b) w układzie włączonym w układ prądowy elektrolizy - za pomocą zasilacza prądowo stałego należy ustawić kolejno wartości natężenia prądu (w zakresie 0-1,5 A, co 0,1A). Po każdej dorazowej zmianie natężenia prądu należy odczekać minutę i odczytać wartość potencjału elektrod względem NEK. Wyniki pomiarów należy zanotować w tabeli 6.2.

Pomiary należy wykonać dla różnych elektrod metalicznych w 0,5M lub 1 M roztworze H₂SO₄ mieszanym i bez stosowania mieszania elektrolitu.

Tabela 6.2
 Wyniki pomiarów polaryzacji katodowej

Natężenie prądu	Gęstość prądu katodowego	Logarytm gęstości prądu katodowego	Różnica potencjałów: elektroda badana - elektroda odniesienia NEK	Potencjał elektrody wzgl. NEK	Polaryzacja elektrody
I, A	$i_K, A \cdot dm^{-2}$	$\log i_K$	$E_{K(NEK)}, mV$	E_K, mV	$\eta_K = E_K - E_{i=0}, mV$
Metal..... / roztwór H₂SO₄/ Pb					
Powierzchnia katody : $S_K = \dots\dots\dots cm^2$		Temperatura: $\dots\dots\dots ^\circ C$		mieszanie $\dots\dots\dots$	

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Wartości potencjału elektrody zmierzone względem NEK należy przeliczyć względem normalnej elektrody wodorowej NEW. Potencjał NEK względem NEW wynosi:

$$E_{o,NEK} = 241,5 - 0,76(t^{\circ} - 25) \text{ mV} \quad (6.12)$$

gdzie: t° - temperatura pomiaru w $^{\circ}\text{C}$.

2. Wyniki uzyskane w pomiarach polaryzacji elektrod należy przedstawić na wykresach w układzie współrzędnych: $i = f(E_K)$ oraz $\eta_K = f(\log i)$. Wyznaczyć graficznie współczynniki b w równaniu Tafela.
3. Na podstawie uzyskanych zależności należy omówić wpływ:
 - a) rodzaju podłoża
 - b) gęstości prądu
 - c) pH
 - d) mieszaniana wielkość nad napięcia wydzielania wodoru.