

Ćwiczenie nr 37

NAPIĘCIE ROZKŁADOWE

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

- przebadanie wpływu przemian chemicznych zachodzących na elektrodach w czasie elektrolizy na przebieg tego procesu dla układu: Pt | KBr | Pt oraz wyznaczenie wartości napięcia rozkładowego,
- wyznaczenie potencjału wyładowania jonów bromkowych na platynie pokrytej czernią platynową i przebadanie wpływu stężenia jonów bromkowych w roztworze na wartość tego potencjału.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicje: ogniwa galwanicznego, półogniwa, SEM ogniwa, potencjału półogniwa.
2. Pomiar SEM ogniwa.
3. Procesy zachodzące na elektrodach w warunkach samorzutnego (pracujące ogniwo) i wymuszonego (elektrolizer) przepływu prądu; polaryzacja elektrod; napięcie rozkładowe; potencjał wyładowania; nadnapięcie.
4. Przebieg procesu elektrolizy układu Pt | KBr | Pt.

Literatura obowiązuja:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Pigoń i Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1993.
3. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
4. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, cz.1, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 1991.
5. Praca zbiorowa pod redakcją W. Wójciaka, *Ćwiczenia z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UAM, Poznań, 1975.

III. Część teoretyczna

Efekt energetyczny reakcji chemicznej może się przejawiać bądź jako ciepło reakcji, praca mechaniczna, bądź w postaci pracy elektrycznej. Podstawą wytwarzania energii elektrycznej w reakcji chemicznej są reakcje redoks związane z przeniesieniem elektronu od cząsteczki jednego związku do cząsteczki drugiego związku. Proces ten nie odbywa się na drodze bezpośredniej wymiany, lecz poprzez przewodnik zamykający obwód między elektrodami ogniwa.

Ogniwo elektrochemiczne składa się z dwu elektrod (przewodniki elektryczności) zanurzonych w elektrolicie (przewodnik elektrolityczny). Elektrolit z zanurzoną w nim elektrodą stanowi **półogniwo**. Półogniwa mogą mieć różny lub wspólny elektrolit. W przypadku wspólnego elektrolitu roztwory obu półogniw mogą stykać się bezpośrednio z utworzeniem ciekłej granicy faz albo za pośrednictwem ośrodka przewodzącego jonowo (klucza elektrolitycznego). W tym przypadku klucz elektrolityczny pozwala na wyeliminowanie (prawie całkowite) efektów związanych z ciekłą granicą faz (efekty te znoszą się wzajemnie na granicach faz: roztwory obu półogniw – klucz). Gdy obie elektrody ogniwa zanurzone są w różnych elektrolitach kontakt elektryczny pomiędzy nimi można uzyskać np. za pomocą klucza elektrolitycznego.

Ogniwo elektrochemiczne, w którym przebiega samorzutna reakcja chemiczna, w wyniku której wytwarzana jest energia elektryczna nazywamy ogniwem galwanicznym. Jeżeli w ogniwie elektrolitycznym wymusza się przebieg niesamorzutnej reakcji chemicznej w wyniku przyłożenia napięcia pomiędzy dwiema elektrodami, wówczas zachodzi elektroliza.

W czasie przepływu prądu w ogniwie galwanicznym na elektrodach zachodzą cząstkowe reakcje utleniania i redukcji. Elektrony uwalniane w reakcji utleniania, przebiegającej na elektrodzie o niższym potencjale:



przepływają zewnętrznym obwodem do drugiej elektrody o wyższym potencjale wywołując reakcję redukcji:



gdzie n – liczba elektronów biorących udział w reakcji ogniwa.

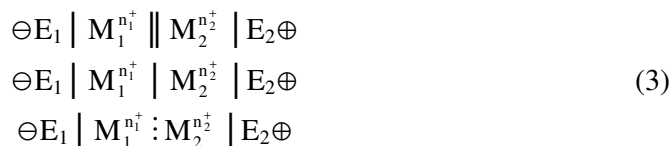
Substancja ulegająca redukcji odbiera elektrony z elektrody nadając jej ładunek dodatni, odpowiadający wyższej wartości potencjału. Natomiast na drugiej elektrodzie, w wyniku reakcji utleniania następuje wydzielanie elektronów powodujące pojawienie się ładunku ujemnego (odpowiada to niższej wartości potencjału elektrody).

W czasie przepływu prądu w ogniwie elektrolitycznym elektroda, na której zachodzi utlenianie (anoda) przybiera wyższy potencjał aniżeli elektroda, na której zachodzi redukcja (katoda). Jest to wynikiem niesamorzutnego charakteru reakcji przebiegającej w tym układzie. Substancja ulegająca utlenianiu jest zmuszona do oddania elektronów, które zewnętrzne źródło napięcia przekazuje do katody wymuszając reakcje redukcji.

Analizując sumaryczny proces przebiegający w ogniwach możemy wyróżnić dwa ich zasadnicze typy:

- **ogniwa chemiczne** – źródłem energii elektrycznej jest reakcja chemiczna
- **ogniwa stężeniowe** – źródłem energii elektrycznej jest zmiana aktywności elektrolitu (elektrolityczne ogniwo stężeniowe – w obu półogniwach stężenie elektrolitu jest różne; elektrodowe ogniwo stężeniowe – różne stężenia elektrod, np. elektrody gazowe różniące się ciśnieniem gazu, lub elektrody amalgamatowe różniące się stężeniem amalgamatu).

Schematy ogniw galwanicznych przedstawia się w następujący sposób:



gdzie: \ominus , \oplus – ujemna i dodatnia elektroda ogniwa, \mid – granica faz: elektroda (E) – roztwór elektrolitu (M), \parallel – granica faz, na której został wyeliminowany potencjał dyfuzyjny (klucz elektrolityczny), $:$ – ciekła granica faz (potencjał dyfuzyjny).

Schematy ogniw galwanicznych zapisujemy w taki sposób, aby reakcja redukcji zachodziła w prawym półogniwie.

Jeżeli na granicy faz zachodzą procesy odwracalne to ogniwo takie nazywamy odwracalnym.

Reakcje przebiegające w ogniwie z przepływem elektronów są źródłem pracy, która zależy od różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa. Pracę elektryczną może wykonywać ogniwo, w którym sumaryczna reakcja nie osiągnęła stanu równowagi (reakcja ta powoduje przepływ elektronów w zewnętrznym obwodzie). Jeżeli różnica potencjałów między elektrodami ogniwa jest duża to duża jest też praca elektryczna uzyskana z przepływu określonej liczby elektronów w ogniwie. Jeżeli różnica ta jest mała to przepływ tej samej liczby elektronów dostarczy małej ilości pracy elektrycznej. Po osiągnięciu stanu równowagi reakcji w ogniwie różnica potencjałów jego półogniw jest równa zero i ogniwo takie nie może wykonać pracy (np. „wyładowany” akumulator samochodowy). Maksymalną pracę można uzyskać tylko w ogniwie odwracalnym. Dla dokonania pomiarów termodynamicznych przez pomiar pracy wykonywanej przez ogniwo musimy zapewnić, aby pracowało ono odwracalnie. Gdy różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa zrównoważymy przeciwnym napięciem zewnętrznym

zatrzymamy przebieg samorzutnej reakcji w ogniwie i układ jako całość znajdzie się w stanie równowagi (reakcja w ogniwie nie jest w stanie równowagi, ale mierzona jest w stanie równowagi), a zachodzące w nim procesy cząstkowe będą odwracalne. Różnica potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa zmierzona w takich warunkach nosi nazwę siły elektromotorycznej ogniwa (SEM), E , lub napięcia ogniwa w warunkach bezprądowych. Jeżeli oba półogniwa są w warunkach standardowych (aktywności lub lotności reagentów reakcji redoks są równe jedności) to SEM takiego ogniwa określamy jako standardową siłę elektromotoryczną, E^0 . Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy przedstawić za pomocą równania Nernsta:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (4)$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura w [K], F – stała Faradaya, Q – iloraz reakcji, iloraz aktywności (stężeń) jonów biorących udział w reakcji zachodzącej w ogniwie.

Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy wyrazić poprzez różnicę potencjałów tworzących go półogniw:

$$E = \Pi_p - \Pi_L \quad (5)$$

gdzie: Π_p , Π_L – potencjały półogniwa prawego i lewego.

Podobną zależność możemy zapisać dla standardowej siły elektromotorycznej ogniwa wyrażając ją poprzez różnicę potencjałów standardowych dwu półogniw:

$$E^0 = \Pi_p^0 - \Pi_L^0 \quad (6)$$

gdzie: Π_p^0 , Π_L^0 – standardowe potencjały półogniwa prawego i lewego.

Potencjał półogniwa jest mierzalną wielkością charakteryzującą dane półogniwo. Można go zdefiniować, jako siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z badanego półogniwa i standardowego półogniwa wodorowego.

Rozważmy kinetyczne zjawiska związane z przepływem prądu w półogniwie. Jeżeli elektroda znajduje się w stanie równowagi, to przez granicę faz metal-roztwór płynie jednakowy prąd wymiany w obu kierunkach. Zwiększając przepływ prądu anodowego lub katodowego zakłócamy stan równowagi, przebiega proces nieodwracalny. Zjawisko to nosi nazwę polaryzacji elektrolitycznej. Polaryzację elektrod może wywołać zarówno przepływ prądu ze źródła zewnętrznego, jak i prąd własny ogniwa po zamknięciu jego obwodu. Elektrody, których potencjał ulega niewielkim zmianom pod wpływem przepływu prądu noszą nazwę niepolaryzowalnych. Do tego typu elektrod należy elektroda kalomelowa i wodorowa, stąd wynika powszechność ich wykorzystania w badaniach elektrochemicznych. Natomiast elektrody, których potencjały ulegają dużym zmianom podczas przepływu prądu noszą nazwę polaryzowalnych.

Rozważmy prosty przypadek półogniwa I rodzaju z aktywną elektrodą metalową. Procesy elektrodowe przebiegające w tym układzie składają się z kilku etapów: dyfuzja jonów z głębi roztworu do obszaru międzyfazowego, odszczepienie solwatujących jonów, przejście przez warstwę podwójną, zobojętnienie na powierzchni elektrody, wbudowanie w sieć krystaliczną. Każdy z tych etapów może hamować szybkość sumarycznej reakcji elektrodowej i zmieniać potencjał elektrody w stosunku do jej potencjału równowagowego E . Ta różnica nosi nazwę nadpotencjału (nadm napięcia) η :

$$\eta = E' - E \quad (7)$$

Gdy najwolniejszym etapem procesu elektrodowego jest dyfuzja mówimy o efekcie polaryzacji stężeniowej, a jego wkład do całkowitego nadpotencjału określamy jako nadpotencjał stężeniowy. Z kolei nadpotencjał aktywacyjny związany jest z reakcją wymiany ładunku.

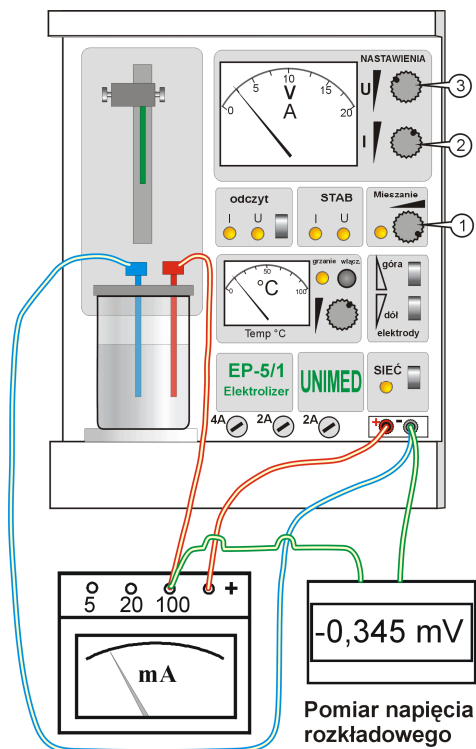
Aby wymusić przepływ prądu przez ogniwo elektrolityczne przyłożone napięcie musi przekraczać napięcie przy zerowym prądzie przynajmniej o wielkość nadpotencjału ogniwa. Nadpotencjał ogniwa jest sumą nadpotencjałów obydwu półogniw i omowego spadku napięcia, wynikającego z przepływu prądu przez elektrolit (zmiany oporu elektrolitu w warstwie dyfuzyjnej, opór powierzchniowej warstwy ochronnej na elektrodzie).

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

- Aparatura:
 - elektrolizer EP-4,
 - woltomierz cyfrowy,
 - miliamperomierz,
 - elektrody platynowe pokryte czernią platynową – 2 szt.,
 - nasycona elektroda kalomelowa,
 - naczynko pomiarowe,
 - pipeta miarowa 10 cm³,
 - pipeta miarowa 25 cm³,
 - cylinder miarowy o poj. 50 cm³.
- Odczynniki:
 - 1 M roztwór KBr,
 - 0,9 M roztwór KCl.

B. Wyznaczenie napięcia rozkładowego



Rys. 1. Układ do pomiarów napięcia rozkładowego.

1. Zmontowanie układu pomiarowego

Zmontować zestaw pomiarowy wg schematu przedstawionego na rys. 1. Przed włączeniem do sieci elektrolizera i woltomierza cyfrowego należy poprosić osobę prowadzącą ćwiczenia o sprawdzenie zestawu pomiarowego.

15 min. przed pomiarami włączyć do sieci elektrolizer i miernik w celu ich rozgrzania.

2. Przeprowadzenie elektrolizy badanych układów

Uruchomić mieszadło magnetyczne pokręcając w prawo gałką potencjometru „1”. Pokrętkę „2” przez cały czas trwania ćwiczenia powinno być przekręcone maksymalnie w prawo. Obracając w prawo gałkę potencjometru „3” elektrolizera

podwyższać skokowo napięcie pomiędzy katodą i anodą o wartość nie większą niż 0,1 V (odczytaną na woltomierzu cyfrowym). Po każdej zmianie napięcia odczekać 0,5 min. i po upływie tego czasu odczytywać natężenie prądu na miliamperomierzu.

3. *Przedstawienie wyników pomiarów*

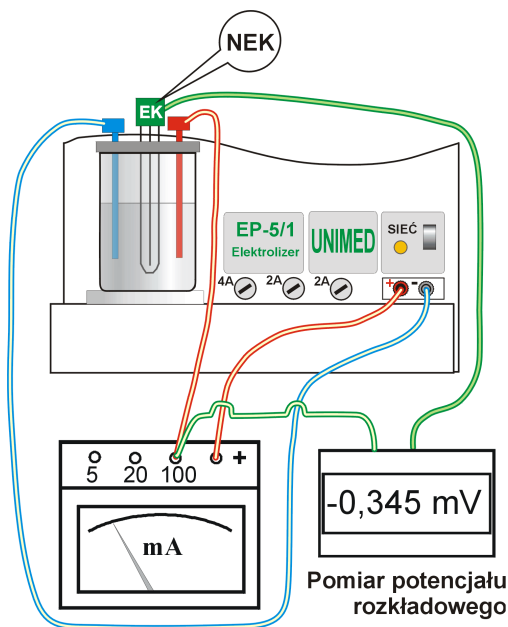
Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli 1.

Tabela 1. Pomiar napięcia rozkładowego, T [K] =.....

L.p.	1 M KBr	
	U [V]	I [mA]

C. Wyznaczenie potencjału wyładowania

1. *Zmontowanie zestawu pomiarowego*



Rys. 2. Układ do pomiarów potencjału wyładowania (zobacz także rys. 1)

Zmontować zestaw pomiarowy wg schematu przedstawionego na rys. 2. Przed włączeniem do sieci elektrolizera i woltomierza cyfrowego należy poprosić osobę prowadzącą ćwiczenia o sprawdzenie zestawu pomiarowego.

2. *Roztwory*

Naczyńko elektrolityczne napełnić kolejno badanymi roztworami:

- 100 cm³ 1 M KBr,
- 10 cm³ 1 M KBr + 90 cm³ 0,9 M KCl

i umieścić w nim elektrody platynowe oraz nasyconą elektrodę kalomelową

3. *Przeprowadzenie elektrolizy*

Przeprowadzić elektrolizę badanych układów mierząc SEM ogniwa Hg, Hg₂Cl₂ | KCl_(nas) | Br⁻ | Br₂ | Pt i natężenie prądu płynącego w obwodzie.

Uruchomić mieszadło magnetyczne pokręcając potencjometr „1” elektrolizera w prawo. Obracając w prawo gałkę potencjometru „3” podwyższać skokowo napięcie pomiędzy katodą i anodą. Siłę elektromotoryczną ogniwa $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}_{(\text{nas})} \mid \text{Br}^- \mid \text{Br}_2 \mid \text{Pt}$ odczytywać po upływie 0,5 min. na woltomierzu cyfrowym, natomiast natężenie prądu na miliamperomierzu. Po zakończeniu pomiarów elektrodę kalomelową włożyć do kolbki z nasyconym roztworem KCl.

4. Przedstawienie wyników pomiarów

Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli 2.

Tabela 2. Pomiar potencjału wyładowania jonów bromkowych, $T[\text{K}] = \dots$

L. p.	1 M KBr		1 M KBr + 0,9 M KCl	
	SEM [V]	I [mA]	SEM [V]	I [mA]

D. Opracowanie wyników

1. Wyznaczenie napięcia rozkładowego

Napięcie, jakie należy przyłożyć do elektrod elektrolizera, aby wymusić przepływ prądu o natężeniu I równe jest:

$$U = U_0 + IR + \eta \quad (8)$$

gdzie: U_0 – napięcie rozkładowe, R – opór elektrolitu, η – suma nadnapięcia anodowego i katodowego.

Ponieważ proces wyładowania jonów halogenkowych przebiega prawie odwracalnie na elektrodach szlachetnych, a nadnapięcie wydzielania wodoru na elektrodzie platynowej pokrytej czernią platynową równe jest zero, zaniedbujemy człon nadnapięcia w równ. (1). Stąd:

$$U = U_0 + IR \quad (9)$$

Uzyskane z pomiarów wyniki należy przedstawić w postaci funkcji $I = f(U)$. Następnie przez ekstrapolację wyznaczyć wartość napięcia rozkładowego U_0 .

2. Wyznaczenie potencjału wyładowania

a) Wyznaczenie wartości potencjału półogniwa $\text{Pt} \mid \text{Br}_2 \mid \text{Br}^-$.

SEM badanego ogniwa można przedstawić jako różnicę potencjałów półogniwa $\text{Pt} \mid \text{Br}_2 \mid \text{Br}^-$ i półogniwa kalomelowego:

$$SEM = E = \Pi_{\text{Pt/Br}_2/\text{Br}^-} - \Pi_{\text{NEK}} \quad (10)$$

Potencjał nasyconego półogniwa kalomelowego względem standardowego półogniwa wodorowego wynosi:

$$\Pi_{\text{NEK}} [\text{V}] = 0,2415 - 0,00076(T - 298) \quad (11)$$

gdzie: T – temperatura w [K].

Z zależności (10) i (11) wyznaczyć dla danej temperatury wartości potencjału półogniwa $\text{Pt} | \text{Br}_2 | \text{Br}^-$.

b) Wyznaczenie wartości potencjału wyładowania jonów bromkowych.

Wykreślić zależność $I = f(\Pi_{\text{Pt/Br}_2/\text{Br}^-})$ i wyznaczyć z ekstrapolacji wartość potencjału wyładowania jonów bromkowych.

3. *Wnioski*

- Opisać procesy zachodzące podczas elektrolizy badanych układów doświadczalnych,
- Przeanalizować zależność potencjału wyładowania jonów bromkowych od ich stężenia w roztworze.