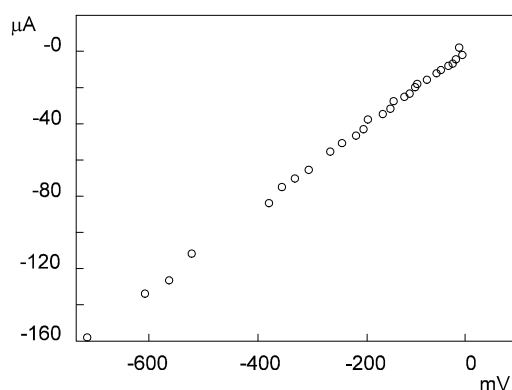


ZALEŻNOŚCI PRĄD-POTENCJAŁ ELEKTRODY**WSTĘP**

Prąd płynący w przewodniku metalicznym zależy liniowo od napięcia, zgodnie z prawem Ohm'a. W układach elektrochemicznych wystąpić mogą różne zależności prąd-napięcie.

Nadnapięcie omowe

Rys. 1 Zależność prądu płynącego przez katodę srebrną zanurzoną w rozcieńczonym roztworze Ag^+ ($0.001 \text{ mol dm}^{-3}$, rozpuszczalnik: DMSO¹) od jej potencjału (mierzonego względem elektrody Ag zanurzonej w tym roztworze).

Gdy opór omowy elektrolitu jest dużo wyższy od innych oporów występujących w układzie, zależność prąd-napięcie może mieć postać liniową. Tak się dzieje przy relatywnie dużych oporach elektrolitu (np. niskie stężenie elektrolitu, niska temperatura) lub przy dużych odległościach pomiędzy elektrodami. Następuje wtedy wyraźny spadek napięcia na tym oporze zgodnie z prawem Ohm'a:

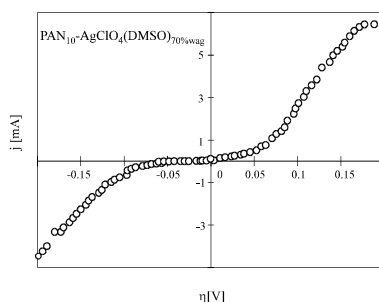
$$j = \frac{\eta}{R} \quad (.1)$$

gdzie η jest nadnapięciem, w tym przypadku omowym.

Nadnapięcie aktywacyjne

Czasami zależność prąd -napięcie ma postać sinusa hiperbolicznego:

¹ Dimetylosulfotlenek



Rys.2 Zależność gęstości prądu od potencjału nadnapięcia dla układu $\text{Ag} | (\text{PAN})_{10}(\text{AgClO}_4)(\text{DMSO})_{70\% \text{ wag}} | \text{Ag}$.

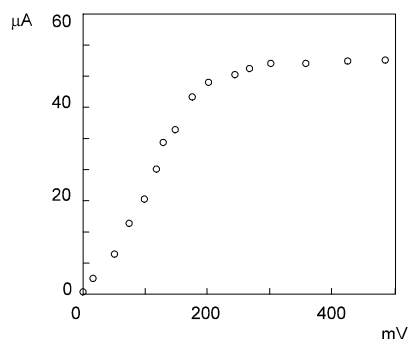
Tak dzieje się wtedy, gdy opór reakcji przejścia jest dużo wyższy od innych oporów. Występujące w układzie nadnapięcie jest nadnapięciem aktywacyjnym, opisanym równaniem Butler'a-Volmer'a:

$$j = j_o \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - j_o \left(1 - \alpha\right) \frac{zF}{RT} \eta \quad (2)$$

Tego typu krzywe mogą występować po zredukowaniu oporu elektrolitu (np. przy bardzo cienkiej jego warstwie). Przedstawiona na Rys.2 krzywa opisuje zależność $j = f(\eta)$ dla elektrody $\text{Ag} | \text{Ag}^+$, tak jak w poprzednim przykładzie (Rys.1). Całkowita zmiana charakteru krzywej nastąpiła przez zredukowanie omowego oporu elektrolitu. Osiągnięto to przez umieszczenie stężonej tym razem soli srebra w cienkiej warstwie żelu, składającego się z polimeru (poliakrylonitryl, PAN) spęczniałego w rozpuszczalniku (DMSO).

Prąd dyfuzyjny

W niektórych układach prąd zależy od napięcia w taki sposób, że przy pewnym potencjale osiąga się prąd maksymalny (graniczny). Dalsze zwiększanie potencjału nie prowadzi więc do wzrostu gęstości prądu.



Rys.3 Zależność prądu od potencjału dla układu: $\text{Ag} | \text{AgClO}_4 (0.001 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ TEAP}^2 0.05 \text{ mol dm}^{-3}, \text{ DMSO} | \text{Ag}$

² TEAP – chloran (VII) tetraetyloamoniowy (*tetraethyltetraethylammonium perchlorate*),

Gdy w rozcieńczonym roztworze danego elektrolitu, w naszym przypadku w roztworze $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ AgClO_4 w DMSO, znajdzie się inny elektrolit o dużo wyższym stężeniu, przejmie on na siebie rolę przewodzenia w wyniku migracji (czyli pod wpływem pola elektrycznego). Elektrolit stężony, nie reagujący w danych warunkach na elektrodach, nazywamy elektrolitem podstawowym. Rozcieńczony elektrolit (w tym przypadku $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ AgClO_4) będzie docierał więc do elektrody wyłącznie w wyniku dyfuzji. Rejestrować będziemy więc prąd dyfuzyjny. W takim układzie charakterystyczne jest występowanie granicy wzrostu natężenia prądu. Maksymalny prąd nazywa się prądem granicznym. Tego typu krzywe rejestruje się w różnych technikach woltamperometrycznych.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z różnymi możliwymi w układach elektrochemicznych zależnościami prąd - napięcie.

APARATURA

Potencjostat lub polarograf.

Woltomierz cyfrowy.

Multimetr cyfrowy METEX M-4650.

Naczynie pomiarowe (kolba trój szyjna) z dwoma elektrodami Ag (drut srebrny).

Uchwyt do elektrolitu stałego z dwoma elektrodami Ag (blaszki srebrne).

ODCZYNNIKI

Roztwór AgClO_4 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ w DMSO.

Roztwór AgClO_4 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ + TEAP 0.05 mol dm^{-3} w DMSO.

Folia (PAN)₁₀AgClO₄DMSO_{70%}.

gdzie: DMSO: dimetylosulfotlenek-rozpuszczalnik

TEAP: nadchloran czteroetyloamoniowy-elektrolit podstawowy.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Pomiary przeprowadzane są w układzie elektrochemicznym $\text{Ag}|\text{AgClO}_4, \text{DMSO}|\text{Ag}$

1. Układ ciekły: $\text{Ag}|\text{AgClO}_4 (0.001 \text{ mol dm}^{-3}), \text{DMSO}|\text{Ag}$

W tym przypadku mamy do czynienia z rozcieńczonym roztworem o wysokim oporze omowym.

Włączyć do kolbki trój szyjnej roztwór AgClO_4 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ w DMSO. Przeprowadzić pomiar zależności prądu od przyłożonej różnicy potencjałów pomiędzy elektrody srebrne. Wartość natężenia prądu odczytywać po czasie, po którym wskazania ustabilizują się. Po skończonym pomiarze włączyć roztwór ponownie do kolbki.

2. Układ żelu: $\text{Ag}|\text{AgClO}_4 (0.001 \text{ mol dm}^{-3}), \text{PAN}, \text{DMSO}|\text{Ag}$

Polimer poliakrylonitryl (PAN) tworzy żel z DMSO, w którym zawieszona jest sól AgClO_4 . Folia jest cienka, powierzchnia elektrod duża, co redukuje opór omowy do minimum.

Włożyć folię pomiędzy blaszki Ag i zamontować w uchwycie, który należy obciążyć odważnikiem 1 lub 2 kg. Przeprowadzić pomiar jak w punkcie 1.

3. Układ ciekły: Ag|AgClO₄ (0.001 mol dm⁻³), TEAP (0.05 mol dm⁻³) DMSO|Ag

W tym przypadku roztwór zawiera oprócz AgClO₄ dodatkowy elektrolit (TEAP), przenoszący cały ładunek w roztworze. Dzięki temu jony Ag⁺ są do elektrody dostarczane wyłącznie w wyniku dyfuzji.

Wlać do kolbki trój szyjnej roztwór AgClO₄ 0.001 mol dm⁻³ + TEAP 0.05 mol dm⁻³ w DMSO.

Przeprowadzić pomiar jak w punkcie 1.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Podać graficznie zależność $j = f(\eta)$ dla badanych układów.
2. Opisać rodzaj przeważającego nad napięcia lub typ płynącego w układzie prądu.

Wzór tabeli i schematu opracowania

..... <i>Wydział</i> <i>Imię i Nazwisko studenta</i> <i>Data wykonywania ćwiczenia:</i>
..... <i>Kierunek</i> <i>Studia niestacjonarne</i>		
<i>Nr grupy:</i> <i>Nr ćwiczenia:</i> <i>Nazwisko Prowadzącego:</i>
<i>Nr zespołu:</i>		

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Pomiary:
4. Obliczenia:
5. Wykresy:
6. Wnioski:

template