

WYZNACZANIE NADPOTENCJAŁU – RÓWNANIE TAFELA

Różnica pomiędzy wartością potencjału elektrody mierzonego przy przepływie prądu $E(i)$ a wartością potencjału spoczynkowego $E(0)$, nosi nazwę **nadpotencjału** (nadnapięcia), η . Jeżeli elektroda przy $i = 0$ jest w równowadze, wówczas $E(0)$ jest potencjałem równowagowym E_r ,

$$\eta = E(i) - E(0) \quad (1)$$

Dla reakcji anodowych (oddawanie elektronów na elektrodzie) mamy $\eta > 0$, dla reakcji katodowych $\eta < 0$. Wartość η zależy oczywiście od gęstości prądu przepływającego przez elektrodę; ze wzrostem gęstości prądu wartość nadpotencjału rośnie. Ekstrapolowana wartość nadpotencjału do $i = 0$ daje zwykle wartość różną od zera :

$$\eta_o = \lim_{i \rightarrow 0} \eta \quad (2)$$

spowodowane jest to najczęściej przez nadpotencjał aktywacyjny (polaryzację aktywacyjną). Jest to równoznaczne ze stwierdzeniem, że podczas przepływu prądu na elektrodzie nie ustala się równowaga elektrochemiczna. Nadpotencjał aktywacyjny powstaje wtedy, gdy reakcja elektrodowa zachodzi po pokonaniu bariery energetycznej



Jako reakcję przejścia rozpatrujemy proces:



w którym zakładamy, że stężenia reagentów przy elektrodzie są stałe (nie zależą od gęstości prądu i czasu) – brak polaryzacji stężeniowej, oraz że w całym procesie elektrodowym występuje tylko jedna reakcja przejścia. Zakłada się również, że obie substancje są rozpuszczalne Ox i Red. Przechodzenie nośników ładunków przez granicę faz następuje zasadniczo w obu kierunkach, odpowiadając anodowemu (i_+) i katodowemu (i_-) prądowi cząstkowemu. W stanie równowagi mamy wówczas:

$$i_+ = |i_-| = i_o \quad \text{lub} \quad j_+ = |j_-| = j_o \quad (5)$$

Jeżeli uwzględnimy powierzchnię elektrody i wartość natężenia prądu wyrazimy w A/cm^2 mówimy wówczas o gęstości prądu (j_o)

Reakcja przejścia podczas przepływu prądu składa się zatem z dwóch reakcji cząstkowych przebiegających w przeciwnych kierunkach. Mierzona całkowita gęstość prądu wyraża się równaniem:

$$j = j_+ - j_- \quad (6)$$

Uwzględniając, że reakcja przejścia wymaga pewnej energii (energii aktywacji) oraz uwzględniając, że różnica potencjałów $\Delta\phi$ ($\Delta\phi = E(0) + \eta$) sprzyja reakcji elektrodowej w jednym kierunku, a utrudnia reakcję w drugim kierunku. Sumaryczną gęstość prądu można wyrazić **równaniem Butlera-Volmera**:

$$j = j_0 \left\{ \exp \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right\} \quad (7)$$

gdzie:

α – współczynnik przejścia,

η – nadpotencjał aktywacyjny,

j_0 – gęstość prądu wymiany,

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej,

F – stała Faradaj

R – stała gazowa,

T – temperatura

1. Przy dostatecznie małych wartościach $\eta \ll 1$ (w praktyce, gdy $\eta < 0,01V$) równanie Butlera-Volmera można rozwinąć w szereg biorąc pod uwagę jedynie dwa pierwsze człony. Otrzymujemy wówczas, podobnie jak w przypadku polaryzacji dyfuzyjnej, liniową zależność j od η :

$$j = j_0 \frac{zF\eta}{RT} \quad (8)$$

2. W przypadku bardzo dużych lub bardzo małych nadpotencjałów $|\eta| \gg \frac{RT}{zF}$ (w praktyce, gdy elektroda jest anodą $\eta \geq 0,12V$ lub gdy jest katodą $\eta \leq -0,12V$). Wówczas z równania (7) otrzymujemy:

$$j_+ = j_0 \exp \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \quad (9)$$

$$j_- = -j_0 \exp \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \quad (10)$$

Po zlogarytmowaniu i przekształceniach równań (9) i (10), otrzymujemy równanie zwane **równaniem Tafela** dla procesów anodowych i katodowych:

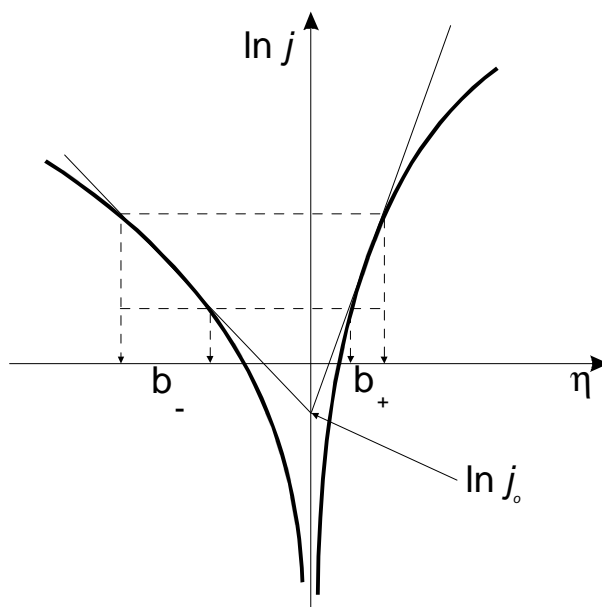
$$\eta = \frac{RT}{\alpha zF} \ln j_0 - \frac{RT}{\alpha zF} \ln j \quad (11)$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j \quad (12)$$

Ogólnie można zapisać:

$$\eta = a + b \ln |j| \quad (13)$$

Wykres logarytmu gęstości prądu j jako funkcji nadpotencjału η nosi nazwę **wykresu Tafela**. Z nachylenia wykresu wyznacza się współczynnik α , natomiast z punktu przecięcia, przy $\eta = 0$ – gęstość prądu wymiany.



Rys. 1. Krzywa polaryzacji elektrodowej dla $|\eta| > \frac{RT}{zF}$ spełniająca równanie Tafela, gdzie b_+ , b_- – anodowy i katodowy współczynnik Tafela, j_0 – wyznaczona wartość prądu wymiany

Omówione powyżej równania odnoszą się do odwracalnych i nieodwracalnych lub quasi-odwracalnych reakcji pierwszego rzędu. Oczywiście jest, że w klasycznej kinetyce chemicznej, analogiczne rozważania przeprowadzić można także dla reakcji wyższych rzędów.

Krzywe prąd-napięcie ($i-E$ lub $j-\eta$) można wyznaczyć dwoma sposobami: przy stałym prądzie (galwanostatycznie), albo przy stałym potencjale (potencjostatycznie). Odpowiedni potencjał lub prąd ustala się wolniej lub szybciej. W niektórych przypadkach, np. gdy na elektrodzie tworzą się warstwy osadu, wartości stacjonarnych nie można osiągnąć nawet w ciągu kilku dni, w innych – wartość stacjonarna ustala się w ciągu ułamków sekund.

Zestaw doświadczalny stosowany do wyznaczenia wykresu i równania Tafela przedstawiono na rysunku 2 – składa się on z **elektrody pracującej**, a przepływający przez nią prąd reguluje się zewnętrznym zasilaczem. Powierzchnię elektrody oznaczmy symbolem A , a natężenie prądu i , wtedy gęstość prądu będzie równa $\frac{i}{A}$. Różnicy potencjałów nie można zmierzyć w sposób bezpośredni, można natomiast dokonać pomiaru potencjału **elektrody pracującej** względem trzeciej elektrody, która nosi nazwę elektrody odniesienia. Zmiana przepływu prądu w pracującym obwodzie wywołuje zmianę potencjału elektrody pracującej. Wartość nadpotencjału wyznacza się z różnicy potencjałów zmierzonych przy i bez przepływu prądu w obwodzie pracującym.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywej prąd napięcie (metodą galwanostatyczną) oraz wyznaczenie stałych i równania Tafela.

APARATURA

Zasilacz prądu stałego

Miliwoltomierz cyfrowy

Mieszadło magnetyczne

Uchwyty do elektrod

Anoda platynowa, katoda platynowa o powierzchni $A = 0.8077 \text{ cm}^2$

Nasycona elektroda kalomelowa (NEK)

Komplet przewodów

SZKŁO

Zlewka na 100 ml

ODCZYNNIKI

Roztwór H_2SO_4 0.1 M

Roztwór NaOH 0.1 M

WYKONANIE

Zmierzyć zależność potencjału elektrody platynowej od natężenia prądu w zakresie 0.2 - 5.0 mA dla roztworów 0.1 M H_2SO_4 i 0.1M NaOH, zmieniając natężenie prądu co 0.2 mA.

Wyniki ująć w tabeli:

i [mA]	E [mV]	j [mA/cm ²]	$\ln j$	$E_{\text{wzgl.H}_2}$ [mV]	η [mV]

1. Obliczyć wartości potencjałów w skali wodorowej, wiedząc, że potencjał elektrody kalomelowej wynosi w skali wodorowej: + 0.274 V:

$$E_{\text{wzgl. H}_2} \text{ (w skali elektrody wodorowej)} = E \text{ (w skali elektrody kalomelowej)} + 0,274\text{V}$$

2. Obliczyć nadpotencjał wydzielania wodoru z równania (1). Potencjał spoczynkowy obliczyć z równania Nernsta. Stężenie jonów wodorowych w roztworze kwasu przyjąć jako równe normalności kwasu (np. dla H_2SO_4 0.1 N stężenie jonów $[\text{H}^+]$ wynosi 0.1 mola/dm³). Dla roztworu NaOH stężenie jonów $[\text{H}^+]$ obliczyć z iloczynu jonowego wody.

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^2$$

OPRACOWANIE WYNIKÓW

- Na podstawie wartości η i $\ln j$ sporządzić wykres zależności $\ln j = f(\eta)$
- Znaleźć prostoliniowy odcinek wykresu i wyliczyć z odpowiadających mu wartości stałe w równaniu Tafela.

Wzór tabeli i schematu opracowania

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

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

template