

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Изучение свойств электродов

Шамарина Екатерина, Б06-903

Хомутов Андрей, Б06-903

ФБМФ, 2021

Цели работы

1. Знакомство с понятием лимитирующей стадии электрохимической реакции и двумя принципиально разными причинами изменения потенциала электрода в условиях протекания тока –при быстрой и медленной электрохимической стадии
2. Получение хлорсеребряного электрода и изучение его свойств
3. Исследование свойств платинового электрода в условиях его поляризуемости и обратимости. Оценка ключевых параметров диффузионной и кинетической стадий электрохимических реакций.

1 Практическая часть

1.1 Получение и проверка работы хлорсеребряных электродов

В ячейке 0.1М HCl. Используется трёхэлектродная схема:

Рабочий электрод(+) : Ag/AgCl

Противоэлектрод(-) : Pt

Электрод сравнения(-) : Ag/AgCl (в 3.5М KCl)

Серебряная проволока предварительно очищается от старого слоя AgCl с помощью катодной поляризации: например, в режиме линейной развертки потенциала от 0 до -1500 мВ со скоростью 10 мВ/с. Рез-ты на Рис.1

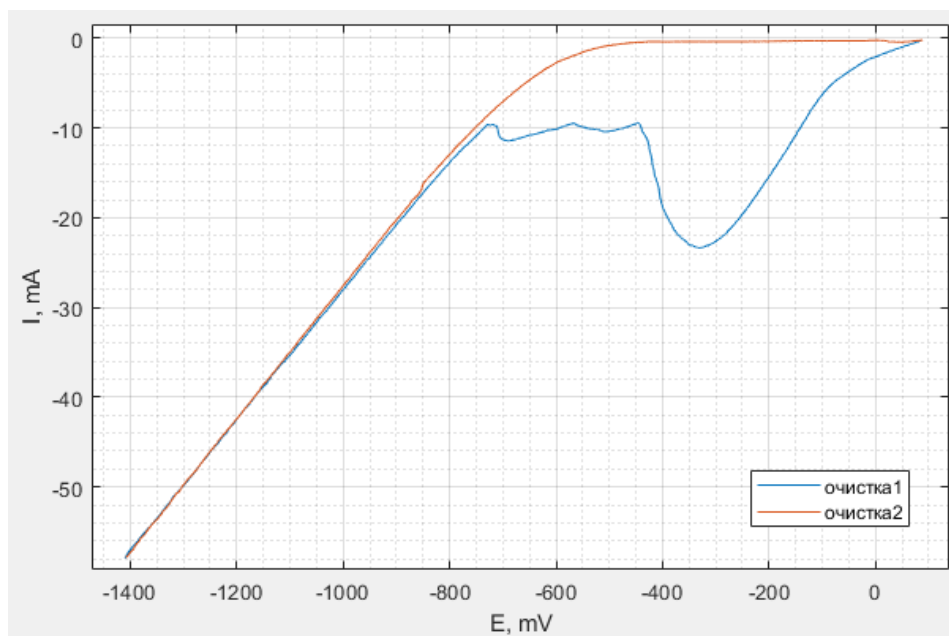
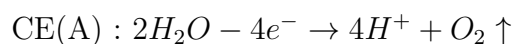
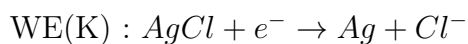


Рис. 1: ВАХ очистки ХС электрода

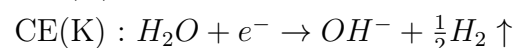
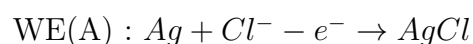
Реакции на электродах:



При втором проходе (электрод уже очищен, представляет собой серебряную проволочку) на участке нулевого тока электрод работает как поляризуемый. Далее (после -500 мВ) ВАХ становится линейной из-за прохождения на электроде другой реакции: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 \uparrow$. Что можно наблюдать по выделению пузырьков на серебряном электроде. (Линейность из-за того, что фарадеевское сопротивление мало \Rightarrow лимитирующая стадия - диффузионная, а эквив. схема - резистор.) При первом проходе участок "ямы" соответствует восстановлению серебра на катоде.

Для создания слоя AgCl использовалась анодная поляризация серебряной проволоки в потенциостатическом режиме около 200 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения (в 3,5 М растворе KCl). Во время процесса серебряная проволока потемнела до бурого цвета.

Реакции на электродах:



1.2 Поляризуемые и неполяризуемые электроды

В ячейке 60 мл 1М KCl. Используется трёхэлектродная схема:

Рабочий электрод(+) : Ag/AgCl (получен в Части 1)

Противоэлектрод(-) : Pt (с большой площадью)

Электрод сравнения(-) : Ag/AgCl (в 3.5М KCl)

С помощью потенциостата проведено измерение циклической ВАХ для двух рабочих электродов:

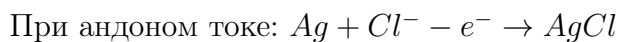
1) Ag/AgCl электрода (от -150 до 150 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения) в растворе 1 М KCl; 2) Pt электрода (в диапазоне потенциалов от -900 до 1150 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения) в растворе 1 М KCl.

(Потенциостатический режим работы, циклическая развертка потенциала по времени, скорость развертки – около 100 мВ/с, скорость регистрации – 13 точек в секунду, 5 циклов.)

Результаты на Рис.2-4

1.2.1 Хлорсеребряный электрод

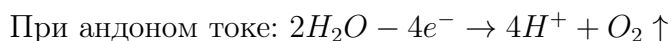
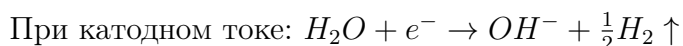
Реакция на рабочем электроде:



ЦВАХ соответствует неполяризуемому электроду.

1.2.2 Платиновый электрод

Реакция на рабочем электроде:



ЦВАХ соответствует поляризуемому электроду. (ИПЭ при потенциале -500..1000 мВ отн.ХС.)

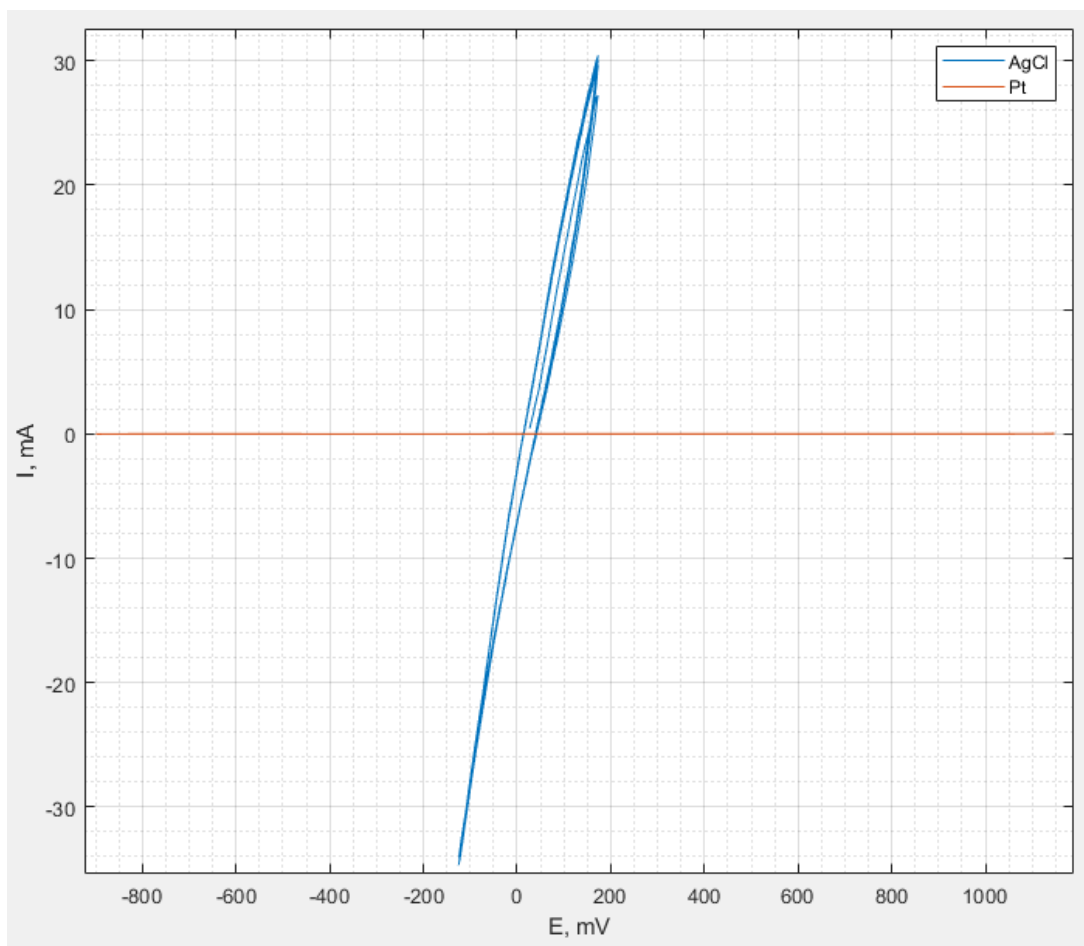


Рис. 2: ЦВАХ обоих электродов

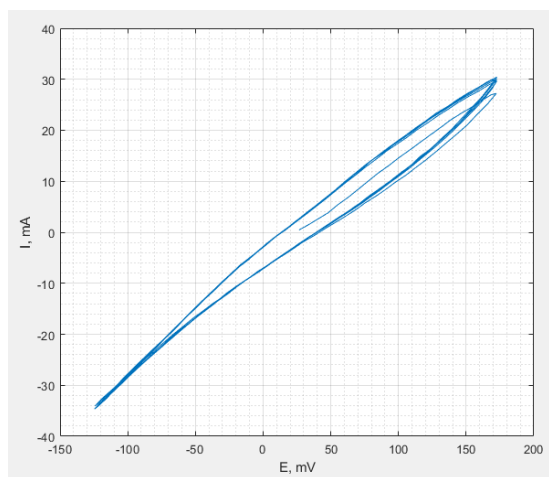


Рис. 3: ЦВАХ ХС электрода

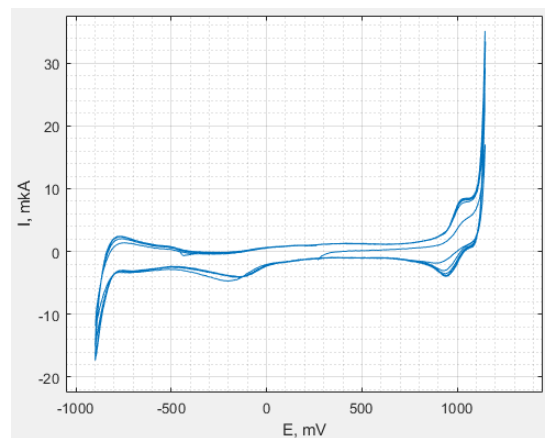


Рис. 4: ЦВАХ платинового э-да

1.3 ОВР электрод

В качестве рабочего электрода использовался платиновый электрод с малой площадью поверхности ($\sim \pi \text{ мм}^2$). В электрохимическую ячейку было добавлено 60мл 1М раствора KCl и по 1мл 0.1М растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (в дальнейшем $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Диапазон измерения катодной и анодной поляризационных кривых от -400 до 0 и от 0 до 400

мВ относительно ПРЦ соответственно при постоянной скорости перемешивания. Используемый режим - линейная развертка потенциала, скорость - 5мВ/с, диапазон тока - 200мкА.

Повторные измерения были проведены 5 раз при добавлении по 2мл $K_4[Fe(CN)_6]$. Кривые представлены на рис. 5. Также было рассмотрено влияние скорости перемешивания (см. рис. 6). Легко видеть что интенсивность колебаний при достижении предельного тока и сама величина этого тока прямо коррелируют со скоростью перемешивания.

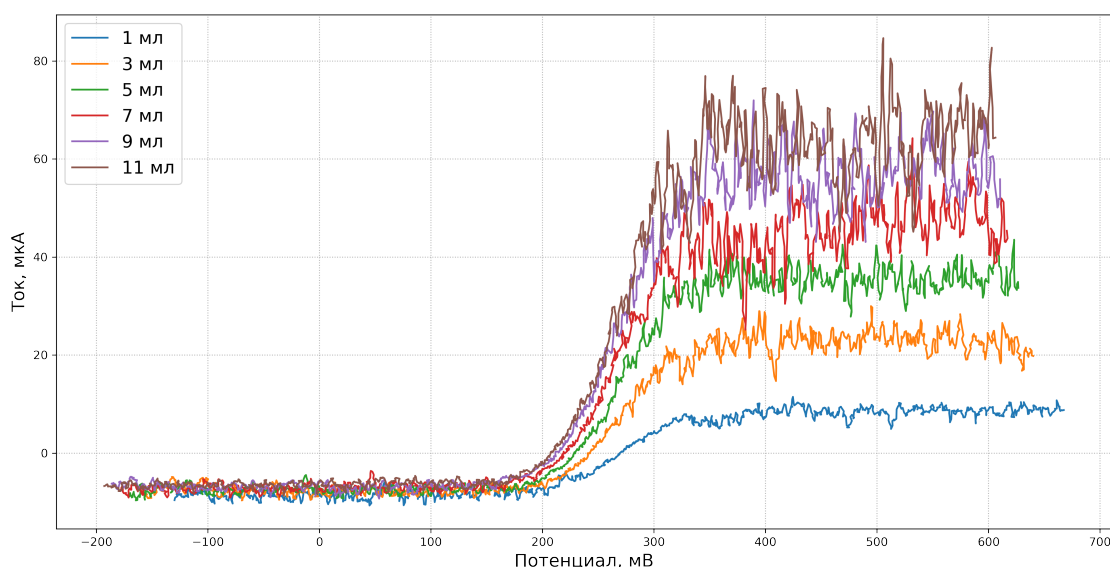


Рис. 5: Кривые поляризации для различных количеств добавленного $K_4[Fe(CN)_6]$

Запишем процессы происходящие на рабочем электроде при его катодной и анодной поляризациях соответственно:

1. $[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$
2. $[Fe(CN)_6]^{4-} - e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$

Построим график зависимости предельного диффузионного тока от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ и проведем ее линейризацию (рис. 7, табл. 1). Отметим, что значение предельного катодного тока остается практически неизменным (-7 мкА), так как его величина определяется концентрацией $K_3[Fe(CN)_6]$.

Линейность этой зависимости следует из следующего выражения для предельного диффузионного тока:

$$i_d = -nFD \frac{c_R^b}{\delta},$$

где c_R^b - концентрация восстановленной формы (для анодного тока) в объеме.

Таким образом, зная коэффициент наклона зависимости $i_d(c_R^b)$, можно определить толщину диффузионного слоя¹:

$$\delta = \frac{FDS}{k} = 54,7 \text{ мкм.}$$

¹D(K4) = $0.739 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Ньюмен Дж. Электрохимические системы, с. 260.

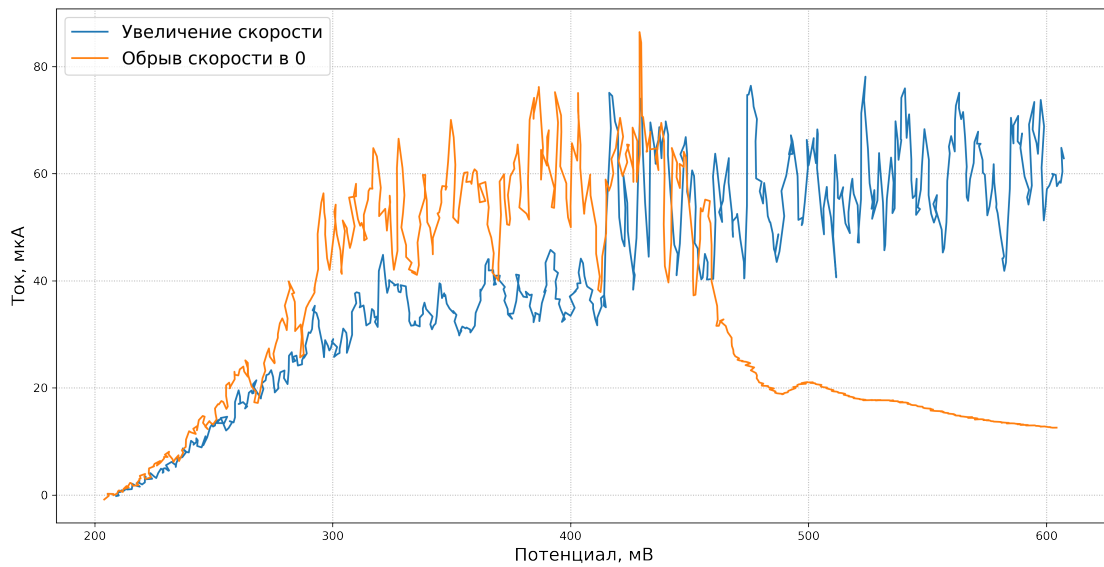


Рис. 6: Кривые поляризации при изменении скорости перемешивания для конечного раствора

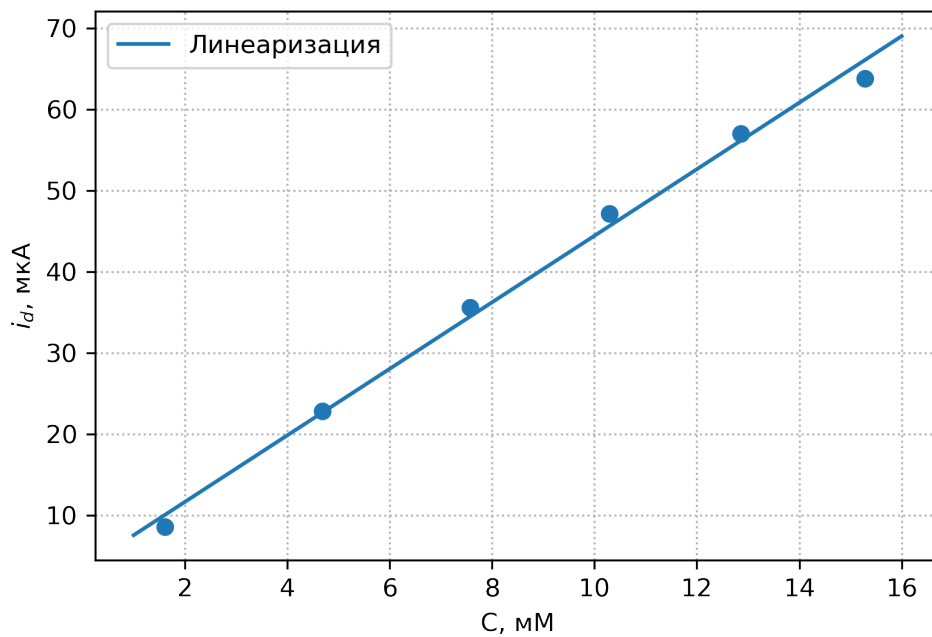


Рис. 7: Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$

Из уравнения Нернста:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C(K_4[Fe(CN)_6])}{C(K_3[Fe(CN)_6])} \right)$$

Таким образом, построив зависимость стационарного потенциала от логарифма отношения

концентраций $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$, можно по углу наклона определить n :

$$n = \frac{RT}{kF} = 0.93 \simeq 1$$

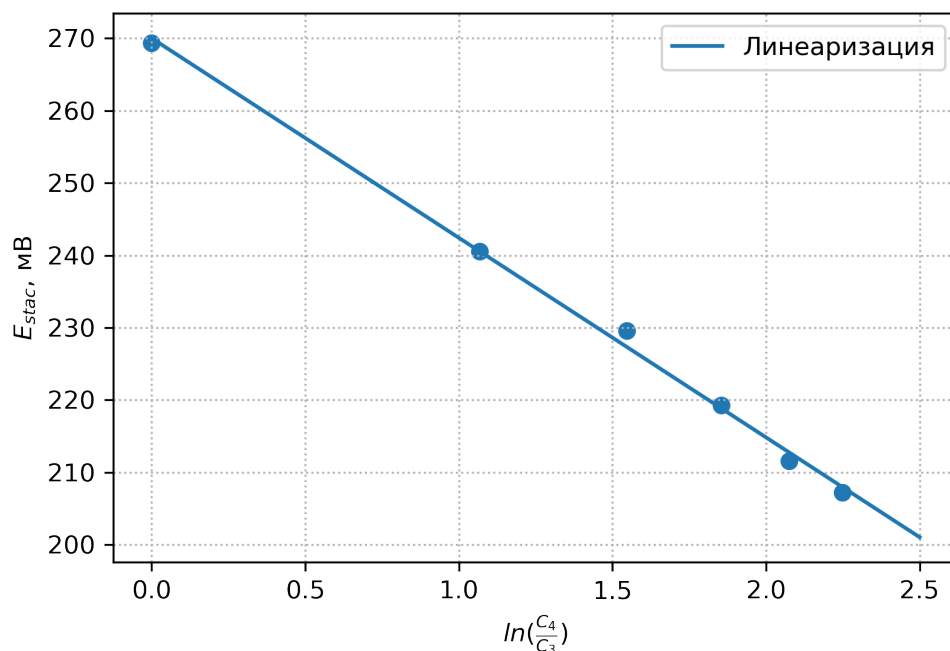


Рис. 8: Зависимость $E_p(\ln(C(K_4[Fe(CN)_6])/C(K_3[Fe(CN)_6])))$

Оценим, максимальное количество $K_3[Fe(CN)_6]$ образовавшегося из $K_4[Fe(CN)_6]$ при регистрации поляризационной кривой.

$$\nu_{max} = \frac{I_d^{(11)} t}{F} = \frac{63.8 \cdot 10^{-6} \cdot 80}{96385} \simeq 53 \text{ нмоль}$$

Таблица 1: Предельные диффузионные токи и равновесные потенциалы в зависимости от концентрации реагентов

| $C(K_4[Fe(CN)_6])$, мМ | $C(K_3[Fe(CN)_6])$, мМ | id, мкА | E_p , мВ |
|-------------------------|-------------------------|---------|------------|
| 1,61 | 1,61 | 8,6 | 269,34 |
| 4,69 | 1,56 | 22,8 | 240,57 |
| 7,58 | 1,52 | 35,6 | 229,57 |
| 10,29 | 1,47 | 47,1 | 219,28 |
| 12,86 | 1,43 | 57,0 | 211,6 |
| 15,28 | 1,39 | 63,8 | 207,2 |

1.4 Диффузионный потенциал

В режиме вольтметра была снята зависимость разности потенциалов между двумя хлорсеребряными электродами, помещенными в 1М и 0.1М растворы HCl, соединенные фильтровальной бумажкой, смоченной 1М раствором HCl. Установившееся значение ΔE через час наблюдения составило 103.5 мВ.

Расчитаем теоретическое значение разности потенциалов. С учетом того, что после разбавления растворов в 100 раз (200 мкл, доведенные до 20 мл дистиллированной водой) электропроводности при 25 С получились равными 836 мкСм/см и 7190 мкСм/см, можно сделать вывод что отношение концентраций $\alpha = 8.6$.

$$\Delta E = \Delta E_{Nernst} + \Delta \varphi_{diff} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1} \cdot \left(1 + \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-}\right) = 90.6 \text{ мВ.}$$

2 Выводы

1. Получен хлорсеребряный электрод, и изучены его свойства.
2. С помощью потенциостата измерены ЦВАХ хлорсеребряного и платинового электродов. На их основании сделаны выводы о характере электродов: ХС - неполяризуемый, Pt - поляризуемый.
3. Для платинового ОВР электрода были сняты поляризационные кривые для различных концентраций восстановленной формы.
4. По предельным значениям диффузионного тока была оценена толщина диффузионного слоя
5. По стационарным значениям потенциала было подтверждено что количество электронов, передаваемое в электрохимической реакции, равно 1.
6. Было установлено что скорость перемешивания влияет как на величину колебаний тока около его предельного значения, так и на саму величину этого тока.
7. Была измерена равновесная разность потенциалов между двумя хлорсеребряными электродами в растворах HCl различной концентрации, и расчитана теоретически через выражение для диффузионного потенциала.