

Кинетика электрода: Перенапряжение водорода в металлах с CobraSMARTsense



Химия

Физическая химия

Электрохимия

Измерение pH и
потенциала

Уровень сложности

средний



Кол-во учеников

2



Время подготовки

10 Минут



Время выполнения

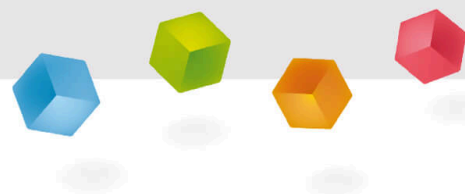
20 Минут

This content can also be found online at:

<http://localhost:1337/c/61942f69e6fdd9000368149e>

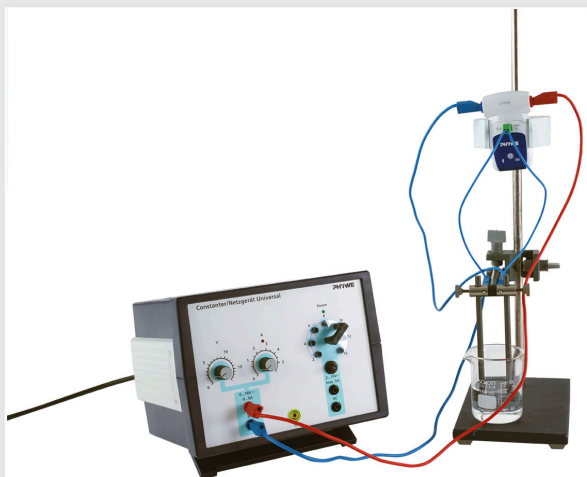
PHYWE

Общая информация



Описание

PHYWE



Экспериментальная установка

Поляризация электрода и наличие перенапряжения являются важными понятиями для понимания электродных процессов.

В этом эксперименте особое внимание уделяется перенапряжению, которое влияет на поведение окислительно-восстановительных систем при электролизе и останавливает процессы, пока не будет подано определенное напряжение.

Более конкретно, мы определим, как водородное перенапряжение связано с металлами, используемыми в качестве электродов, и какие выводы из этого можно сделать.

Дополнительная информация (1/2)

PHYWE

Предварительные

знания



Студенты должны быть знакомы с понятием электролиза и его связью с электрическим потенциалом.

Научный принцип



Этот эксперимент основан на принципе электролиза и демонстрирует различные перенапряжения водорода в различных металлах.

Для этого во время электролиза регистрируются электрические величины, напряжение и сила тока, и анализируется их взаимосвязь.

Дополнительная информация (2/2)

PHYWE

Цель обучения



Студенты узнают, как водородные перенапряжения объясняют протекание электролиза и как это обстоятельство связано с металлами, которые используются в качестве электродов.

Задачи



1. Запишите вольт-амперную кривую для электролиза 1 М раствора соляной кислоты с использованием графитовых стержневых электродов и определите напряжение разложения. Обсудите физические процессы, определяющие форму этой кривой.
2. Заменяя катод из графитового стержня серией различных металлических стержневых электродов, сравните перенапряжение для выделения водорода на этих металлах.

Инструкции по технике безопасности

PHYWE



Для этого эксперимента применяются общие инструкции по безопасному проведению экспериментов при преподавании естественных наук.

Правила работы с опасными веществами приведены в соответствующих паспортах безопасности!

Теория (1/2)

PHYWE

Если этапы окисления и восстановления электродной реакции являются быстрыми (высокие плотности тока обмена), то прохождение заряда через границу раздела электрод-раствор едва ли нарушит равновесие реакции. Такой электрод называется неполяризуемым в том смысле, что его потенциал при малых токах стабилен и равен потенциалу равновесного электрода.

Если, с другой стороны, равновесие реакции устанавливается очень медленно из-за кинетического ингибирования одного из этапов электродной реакции, то электрод считается поляризуемым. Чтобы побудить реакцию протекать в заданном направлении, необходимо преодолеть кинетическое торможение (ингибирование) реакции приложения высокого перенапряжения.

Поляризация электрода и наличие перенапряжения являются важными понятиями для понимания электродных процессов. Они лежат в основе того факта, что гальванические элементы всегда доставляют ток, меньший, чем равновесная электродвижущая сила (ЭДС), и что приложенный потенциал, превышающий равновесную ЭДС, необходим для протекания реакции в электролитических элементах.

Теория (2/2)

PHYWE

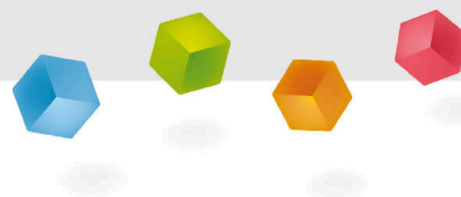
Кроме того, ряд важных электрохимических устройств (например, свинцово-кислотный аккумулятор) и электроаналитических методов (например, полярография) используют ингибирование (высокое перенапряжение) определенных электродных реакций.

Кривые вольт-амперной характеристики служат полезным средством для обсуждения физико-химических процессов, происходящих на электродах. Наиболее очевидной особенностью построения и наблюдения за этими кривыми является наличие порогового значения для электролиза. Выше порогового напряжения ток элемента быстро увеличивается и в данном случае сопровождается выделением пузырьков газа на поверхности электродов. Ниже порога наблюдается небольшой, но, тем не менее, заметный ток элемента, который растет очень медленно с увеличением приложенного напряжения.

Оборудование

Позиция	Материал	Пункт No.	Количество
1	Cobra SMARTsense Энергия(Bluetooth + USB)	12919-00	1
2	Программное обеспечение "measureLAB" многократная лицензия	14580-61	1
3	PHYWE Источник питания, универсальны DC: 0...18 V, 0...5 A / AC: 2/4/6/8/10/12/15 V, 5 A	13504-93	1
4	Соединительный проводник, 500 мм, красный	07361-01	1
5	Соединительный проводник, 500 мм, синий	07361-04	2
6	Подставка для штатива Бунзена, 210x130 мм, h=750 мм	37694-00	1
7	Прямоугольный зажим	37697-00	1
8	Держатель для двух электродов	45284-01	1
9	Графитовый электрод, d=7, l=150, 6 шт.	44512-00	1
10	Медный электрод, d=8 мм, l=15 см	45201-00	1
11	Железный электрод, d=8 мм, l=150 мм	45204-00	1
12	Свинцовый электрод, d=8 мм, l=110 мм	45203-01	1
13	Никелевый электрод, d=8 мм, l=150 мм	45205-00	1
14	Цинковый электрод, стержневой, d=6 мм, l=140 мм	45288-03	1
15	Термометр, -10...+50°C	38034-00	1
16	Секундомер, цифровой, 24 часа, 1/ 100 с & 1 с	24025-00	1
17	Мензурка, низкая, 150 мл	46060-00	6
18	Соляная кислота, 1,0 М, 1000 мл	48454-70	1
19	Вода, дистиллирован., 5 л	31246-81	1
20	Держатель для датчиков	12960-00	1

PHYWE



Подготовка и выполнение работы

Подготовка (1/2)

PHYWE

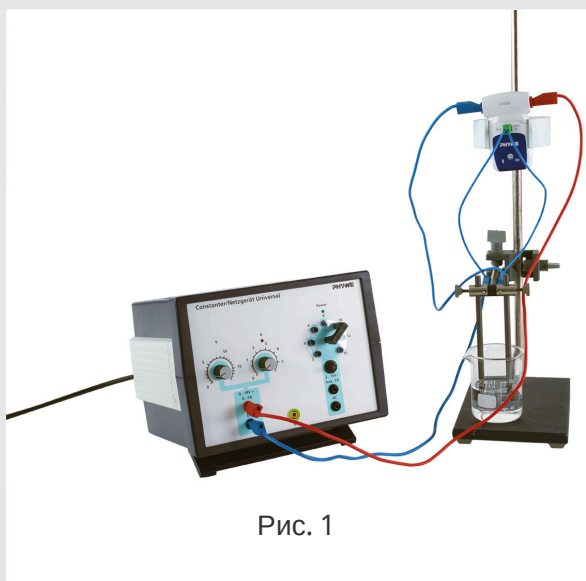


Рис. 1

Перед тем, как начать эксперимент, ознакомьтесь с программным обеспечением PHYWE measureLab, используя руководство. Рассмотрим этапы эксперимента:

1. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.
2. Прикрепите датчик Cobra SmartSense- Энергия к штативному стержню с помощью держателя для датчиков Cobra SmartSense.
3. Прикрепите держатель электрода штативному стержню с помощью прямоугольного зажима.
4. Подключите разъем "+" источника питания к разъему "+" на датчике Cobra SmartSense - Энергия с помощью соединительного проводника красного цвета.

Подготовка (2/2)

PHYWE

5. Подключите "-" разъем Cobra SmartSense -Энергия к держателю электрода. Другой разъем держателя электрода должно быть подключено к разъему "-" источника питания с помощью соединительного проводника синего цвета.
6. Подключите соединительные проводники зеленого цвета к разъему Cobra SmartSense -Энергия, а затем подключите их к разъемам держателя электрода.
7. Вставьте два графитовых электрода в отверстия держателя электрода
8. Запустите компьютер, включите "measureLAB"  и загрузите эксперимент P3061867: "Кинетика электрода: Перенапряжение водорода в металлах с SmartSense". Параметры измерения для этого эксперимента теперь загружены. Предварительно установлен режим сбора данных "Одиночное измерение".
9. Поместите в мензурку объемом 150 мл, содержащую примерно 80 мл 1 М раствора HCl, электроды из графитовых стержней, а затем опустите электроды в раствор на одинаковую глубину примерно 2 см. Регулятор напряжения на источнике питания должен быть установлен на ноль.

Выполнение работы (1/2)

PHYWE

1. Начните измерение кнопкой "Пуск" . Запишите первую измеренную точку, нажав кнопку "Запись" (рядом с кнопкой "Пуск", выглядит как символ "Воспроизведение") .
2. Теперь осторожно увеличивайте приложенную разность потенциалов с шагом 0,2 В до максимального значения 4,0 В. После каждого повышения напряжения подождите одну минуту, прежде чем получать значение, снова нажимая кнопку . В течение этого времени следует контролировать поверхности электродов на предмет выделения газа.
3. Записывайте температуру кислотного электролита через определенные промежутки времени на протяжении всего электролиза.
4. Остановите измерение, нажав кнопку "Стоп" .

Выполнение работы (2/2)

5. Снимите катод с графитовым стержнем и замените его одним из очищенных металлических электродов.

Поскольку электроды имеют разный диаметр ($C : d = 7 \text{ мм}$; $Cu, Fe, Ni, Zn : d = 8 \text{ мм}$), необходимо погружать их на разную глубину в раствор кислоты для обеспечения одинаковой плотности тока на поверхности анода и катода.

Для площади электрода 5 см^2 требуется следующая глубина погружения: $C : 21 \text{ мм}$ и $Cu, Fe, Ni, Zn : 18 \text{ мм}$.

6. Используя это расстояние для ориентира, опустите каждый электрод в свежий образец кислотного раствора объемом 80 мл

7. Осторожно увеличивайте приложенное напряжение, чтобы записать напряжения, необходимые для возникновения токов электролиза 120 мА, 180 мА, 240 мА, 300 мА и, наконец, 360 мА.

Оценка (1/10)

PHYWE

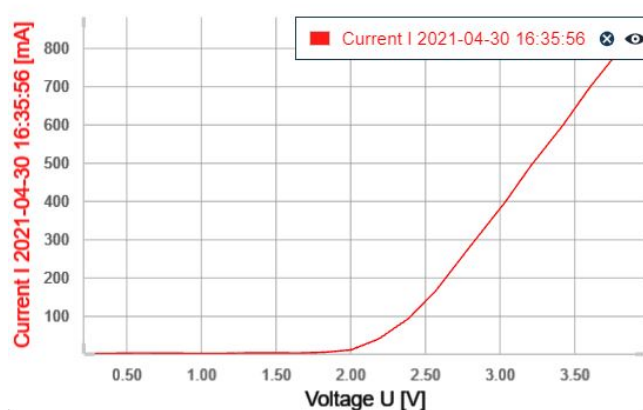


Рис. 2: **Пример** кривой вольт-амперной характеристики для электролиза 1,0 М раствора HCl с использованием графитовых стержневых электродов (только пример, результаты могут отличаться).

Оценка (2/10)

PHYWE

Кривые вольт-амперной характеристики, такие как на рис. 2, служат полезным средством для обсуждения физико-химических процессов, происходящих на электродах. Наиболее очевидной особенностью рис. 2 является наличие порога электролиза.

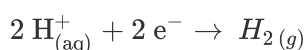
Выше порогового напряжения ток элемента быстро увеличивается и, в данном случае, сопровождается выделением пузырьков газа на поверхности электродов.

Ниже порога имеется небольшой, но, тем не менее, наблюдаемый ток элемента, который очень медленно растет с увеличением приложенного напряжения.

Оценка (3/10)

PHYWE

Как только между электродами возникает напряжение, водород осаждается на отрицательно заряженном катоде, а хлор - на положительно заряженном аноде:



Однако газы не могут выйти из раствора, так как их парциальное давление все еще ниже атмосферного. Они остаются адсорбированными на графитовых электродах, которые теперь можно рассматривать как водородный и хлорный электроды. Вместе они образуют гальванический элемент



ЭДС которого противодействует приложенному извне напряжению.

Оценка (4/10)

PHYWE

Величина этого противодействующего напряжения E определяется следующим уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\pm, \text{HCl}}^2}{f_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{Cl}_2}} \right) \quad (1)$$

где

$E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^\ominus$ - стандартный $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ потенциал полуэлемента = 1,36 В, R - универсальная газовая постоянная, T = температура, F - постоянная Фарадея, n - количество электронов, участвующих в электродной реакции ($n=2$), $a_{\pm, I}$ - средняя активность растворенного вещества I и f_i - летучесть газа I

Оценка (5/10)

PHYWE

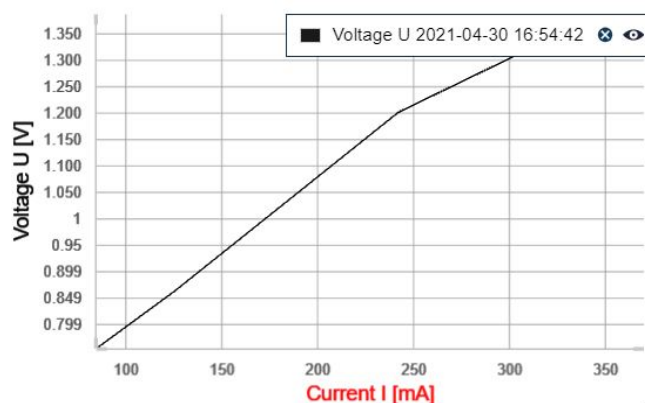


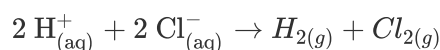
Рис. 3: **Пример** кривой вольт-амперной характеристики для электролиза 1,0 М раствора HCl с использованием анода из графитового стержня и катода из железного стержня (только пример, результаты могут отличаться).

Оценка (6/10)

PHYWE

Пока ЭДС (уравнение (1)) просто компенсирует приложенное напряжение, ток через элемент не протекает (в случае снятия приложенного напряжения можно измерить ЭДС гальванического элемента). На самом деле можно измерить небольшой ток (см. рис. 3), поскольку небольшие количества водорода и газообразного хлора десорбируются и диффундируют от электродов, позволяя эквивалентным количествам электролитически осаждаться, что приводит к небольшому току на элементе.

По мере увеличения приложенного извне напряжения парциальные давления адсорбированных газов будут продолжать повышаться до тех пор, пока в конечном итоге не будет достигнуто атмосферное давление. В этот момент водород или газообразный хлор могут выйти из раствора, и в результате химической поляризации ЭДС достигает максимального значения. Пороговое напряжение, выше которого протекает реакция электролиза



возникает в заметной степени так называемое напряжение разложения V_d .

Оценка (7/10)

PHYWE

Оно будет равно по величине, но противоположно по знаку ЭДС гальванического элемента, образованного продуктами электролиза. Для 1 М раствора HCl средняя ионная активность составляет $a = 0.810$. Если предположить, что газы ведут себя идеально, летучесть может быть заменена давлением, и значение для V_d -1,41 В рассчитывается из уравнения (1).

Тем не менее, приблизительное значение напряжения разложения -1,8 В, определенное из рис. 3 путем экстраполяции начальной части круто поднимающейся части кривой токового потенциала к нулевому току, значительно превышает теоретическое равновесное значение. Разность этими между двумя значениями называется перенапряжением элемента.

Считается, что перенапряжение элемента состоит из ряда независимых составляющих:

1. Перенапряжение сопротивления, возникающее из-за омического падения (IR) между электродами из-за того, что раствор электролита не обладает бесконечной проводимостью, а имеет сопротивление R .

Оценка (8/10)

PHYWE

2. Перенапряжение активации на одном или обоих электродах, возникающее из-за кинетического ингибирования одного из этапов электродной реакции. Примерами могут быть десольватация реактивного иона перед миграцией через двойной электрический слой или хемосорбция продукта реакции в подходящем месте на поверхности электрода.

3. Перенапряжение концентрации или диффузии на одном или обоих электродах из-за наличия градиентов концентрации вблизи поверхности электрода. В результате электрохимической реакции концентрации на поверхности электрода больше не имеют своих равновесных значений. Если миграция через двойной электрический слой происходит очень быстро, то при высоких токах элемента диффузия из объема раствора в сторону электрода не сможет достаточно быстро пополнить запасы ионов в двойном слое, и в результате чего возникнет градиент концентрации.

Оценка (9/10)

PHYWE

Измеренное здесь напряжение разложения не имеет легко определяемого теоретического значения, поскольку оно состоит из двух отдельных электродных потенциалов и омического (IR) падения между ними.

Каждый электрод также будет иметь перенапряжение, которое зависит от температуры, концентрации, плотности тока электрода и физической и химической природы поверхности электрода. Таким образом

$$V_d = E + \eta_A + \eta_C + IR \quad (2)$$

где E - величина обратной ЭДС сформированного гальванического элемента (см. уравнение (1)),

а η_A и η_C - перенапряжения на аноде и катоде соответственно.

Оценка (10/10)

PHYWE

Сохраняя анод (графит) и раствор электролита (1 М HCl) постоянными, можно использовать изменение напряжения разложения в зависимости от материала катода для получения приблизительного указания относительных размеров катодного перенапряжения η_C необходимого для образования водорода.

Поскольку все градиенты одинаковы, можно сразу же установить порядок перенапряжения водорода при электролизе 1 М соляной кислоты следующим образом:

$$\text{Ni} \approx \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Zn}$$