

starożany w wyniku dyfuzji do powierzchni, na której zachodzi proces korozyjny. Jeżeli szybkość procesów elektrodowych jest duża w porównaniu z szybkością dyfuzji, ten ostatni czynnik określa szybkość całego procesu. Należy tu podkreślić, że na metalach silnie elektroujemnych, np. alkalicznych (nawet w roztworach zasadowych) będzie zachodziła redukcja wodoru, natomiast na metalach "szlachetniejszych" od wodoru (nawet w roztworach silnie kwaśnych) zachodzi redukcja tlenu.

Ponieważ korozja jest zjawiskiem wysoce niepożądanym, w celu ochrony przed nią stosuje się substancje zwane inhibitorami. Jeżeli np. inhibitor zwiększy nadpotencjał wydzielania wodoru, to zamiast wodoru na dodatniej elektrodzie będzie wydzielał się metal, przechodzący do roztworu na elektrodzie ujemnej. Przedmiot metalowy nie będzie więc ulegać korozji, tylko nastąpi powierzchniowa rekrytalizacja, czyli zanik ziarn nietrwałych na korzyść ziarn termodynamicznie stabilnych.

1.21. Elektroda kroplowa

Elektrodą kroplową jest rtęć wyciekająca drobnymi kroplami z kapilary szklanej. Kapilara ta ma średnicę wewnętrzną ok. 0,05 mm, zewnętrzną ok. 5 mm, długość 5÷10 cm i połączona jest węzłem z polichlorku winylu ze zbiornikiem wypełnionym starannie oczyszczoną i dwukrotnie destylowaną rtęcią. Przez zmianę wysokości zbiornika z rtęcią reguluje się szybkość wypływu rtęci z kapilary, tak aby czas tworzenia się jednej kropli wynosił 2÷5 sekund. Szybsze kapanie rtęci wywołuje mieszanie zakłócające warstwę dyfuzyjną na powierzchni kropli. Czas trwania kropli dłuższy od pięciu sekund powoduje z kolei duże oscylacje prądu.

Dzięki specyficznym zaletom elektrody kroplowej, odróżniającym ją od elektrod litych, metoda badania krzywych polaryzacji, zwana polarografią, znalazła szerokie zastosowanie w analizie chemicznej. Szczególnie ważne są cztery zalety elektrody kroplowej:

1. Stałe odnawiająca się powierzchnia rtęci (kropla z powierzchnią pokrytą produktami elektrolizy opada na dno naczyn-

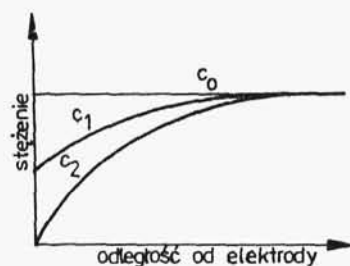
nia i nowa kropla styka się ze świeżym roztworem) pozwala na otrzymanie w wysokim stopniu odtwarzalnych krzywych natężenie prądu-potencjał.

2. Niewielka powierzchnia elektrody powoduje, że natężenie prądu płynącego przez roztwór jest bardzo małe. W związku z tym, tylko niewielka liczba jonów bierze udział w procesie elektrolizy i skład roztworu praktycznie się nie zmienia.

3. Duża wartość nadpotencjału wodoru na elektrodzie rtęciowej rozszerza znacznie zakresy potencjałów katodowych, w których można otrzymać krzywe $I = f(V)$. Ta właściwość, w połączeniu z obniżeniem energii Gibbsa procesu redukcji metali wskutek tworzenia amalgamatów, umożliwia nawet otrzymanie krzywych redukcji jonów metali alkalicznych.

4. Na elektrodzie kroplowej istnieją idealne warunki do wytwarzania dyfuzyjnego prądu granicznego. Ta cecha wymaga dokładniejszego wyjaśnienia.

Podczas elektrolizy na elektrodach litych (np. platynowych) po przekroczeniu napięcia rozkładowego wytwarza się gradient stężenia w kierunku od elektrody do roztworu.



Rys.1.71

Zmianę stężenia jonów w sąsiedztwie powierzchni elektrody przedstawia rys.1.71. Zaznaczono na nim: c_0 - stężenie jonu przy elektrodzie przed osiągnięciem napięcia rozkładowego, równe stężeniu w głębi roztworu, c_1 - stężenie jonu w warstwie dyfuzyjnej dla zakresu napięcia elektrolizy, przy którym spełnione jest prawo Ohma,

c_2 - stężenie jonu w warstwie dyfuzyjnej dla napięcia elektrolizy większego od tego, przy którym uzyskuje się prąd graniczny. Grubość warstwy dyfuzyjnej podczas elektrolizy rośnie bez przerwy, ponieważ zwiększony gradient napięcia w warstwie dyfuzyjnej umożliwia "wyłapywanie" jonów z coraz to większej głębi roztworu. Po uzyskaniu prądu granicznego gradient napięcia w roztworze spada praktycznie do zera i jony dopływają do elektrody tylko dzięki dyfuzji (punkt 1.20).

Ilość substancji przeniesiona do elektrody w wyniku dyfuzji jest proporcjonalna do gradientu stężenia

$$J_i = \frac{dn_i}{dt} = -D A \left(\frac{dc_i}{dx} \right)_t, \quad (1.369)$$

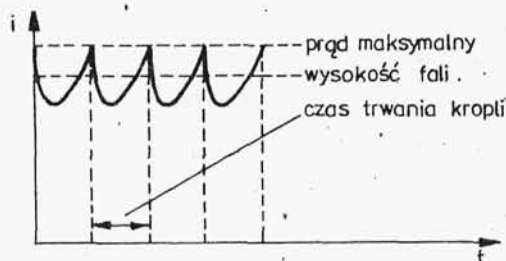
gdzie: dn_i - liczba moli substancji "i" dyfundującej w czasie dt przez przekrój A ,

dc_i - różnica stężeń substancji "i" w odległości dx ,

D - współczynnik proporcjonalności, nazywany współczynnikiem dyfuzji. Jest to liczba moli substancji "i" przechodzącej w jednostce czasu przez jednostkowy przekrój pod wpływem gradientu stężenia równego jedności. Współczynnik dyfuzji jest proporcjonalny do temperatury i odwrotnie proporcjonalny do lepkości ośrodka oraz do promienia dyfundującego indywiduum molekularnego.

Równanie powyższe zostało po raz pierwszy sformułowane przez Ficka w 1855 roku. Nosi ono nazwę pierwszego prawa Ficka. Stosowanie tego prawa w praktyce jest możliwe wtedy, gdy gradient stężenia jest stały.

Od ilości substancji elektroaktywnej "i", przeniesionej przez warstwę dyfuzyjną z głębi roztworu do powierzchni elektrody, zależy wielkość prądu dyfuzyjnego. Miara wielkości tego prądu jest wysokość fali polarograficznej, przedstawiona na rys.1.72 jako średnia z oscylacji prądu. Wysokość fali jest



Rys.1.72

proporcjonalna do stężenia substancji "i" w roztworze, równego c_0 (stężenie c_2 przy elektrodzie jest równe zero), pomimo

że w czasie elektrolizy na elektrodzie kroplowej ulega zmianie powierzchnia elektrody A oraz gradient stężenia dc_1/dx .

W takich przypadkach można obliczać szybkość dyfuzji korzystając z drugiego prawa Ficka, które wyraża równanie

$$\left(\frac{dc_1}{dt}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}\right)_t. \quad (1.370)$$

Opisuje ono szybkość zmian stężenia substancji "i" w określonym punkcie układu. Stężenie tej substancji zależy od czasu t i odległości x od punktu, gdzie stężenie jest stałe.

Obliczenia wykazały, że natężenie prądu jest skomplikowaną funkcją czasu, ponieważ powiększanie się powierzchni elektrody w czasie wzrostu kropli powoduje wzrost natężenia prądu, kompensującego w nadmiarze spadek natężenia, wynikający ze wzrostu grubości warstwy dyfuzyjnej. Dzięki temu, że wzrost grubości warstwy dyfuzyjnej jest kompensowany wzrostem kropli, grubość tej warstwy jest niewielka, a więc mało czuła na zakłócenia wskutek konwekcji w roztworze. Pomimo skomplikowanych zależności geometrycznych, ilościowa interpretacja natężenia prądu na kroplowej elektrodzie jest znacznie prostsza niż na stałych elektrodach, do których elektroaktywne substancje są dostarczane zarówno na skutek dyfuzji, jak i w wyniku skomplikowanych procesów hydrodynamicznych. Na kroplowej elektrodzie średnie natężenie prądu ustala się natychmiast po każdej zmianie przyłożonego potencjału, podczas gdy na stałej elektrodzie osiągnięcie stacjonarnego stanu dyfuzyjnego, a więc stałego natężenia prądu, wymaga pewnego czasu.

Wyznaczenie gradientu stężenia w pobliżu powierzchni kropli rtęci w sposób bezpośredni z drugiego prawa Ficka jest niemożliwe, gdyż powierzchnia kropli (a wraz z nią układ współrzędnych) nie pozostaje w spoczynku. Uwzględniając tę okoliczność Ilković wyprowadził w 1934 roku znaną powszechnie zależność, która stała się podstawą ilościowej analizy polarograficznej

$$i_d = 605 n D^{1/2} c m^{2/3} t^{1/6}, \quad (1.371)$$

gdzie: i_d - średni prąd dyfuzyjny [μA],
 n - liczba elektronów biorących udział w redukcji lub utlenieniu jednej cząsteczki depolaryzatora,
 D - współczynnik dyfuzji [$cm \cdot s^{-1}$],
 c - stężenie [mol/litr],
 m - wydajność kapilary, czyli ilość rtęci wypływająca z kapilary w jednostce czasu [$mg \cdot s^{-1}$],
 t - czas trwania kropli [s].

Stała liczbowa 605 obejmuje wielkości stałe (włączając w to wartość Faradaya) w temperaturze 298 K. Natężenie prądu dyfuzyjnego zależy od temperatury, proporcjonalnie do współczynników temperaturowych (zależnych od temperatury) wyrazów w równaniu Ilkoviča. Spośród nich współczynnik D jest najbardziej wrażliwy na zmiany temperatury, a więc współczynnik temperaturowy współczynnika dyfuzji D wpływa zasadniczo na współczynnik temperaturowy prądu dyfuzyjnego i_d , którego wartość dla większości substancji waha się od 1,3 do 1,6%/K. Precyzyjne pomiary prądu dyfuzyjnego wymagają więc dokładnej kontroli stałości temperatury.

Masa rtęci wypływająca w jednostce czasu z kapilary jest zgodnie z równaniem (2.30) proporcjonalna do wyrażenia $r^4 p l^{-1}$, gdzie r jest promieniem kapilary, l - jej długością, a p - ciśnieniem. Dlatego wymiary elektrody kroplowej i ciśnienie wywierane na kapiącą rtęć wpływają na wielkość prądu dyfuzyjnego, zgodnie z wyrażeniem: $m^{2/3} t^{1/6}$, które charakteryzuje daną elektrodę.

Ponieważ iloczyn $m t$ jest przy określonym potencjale stały dla danej elektrody, a m zmienia się liniowo ze zmianą różnicy poziomów rtęci h , prąd dyfuzyjny jest więc w stałej temperaturze proporcjonalny do h

$$i_d = \text{const } h. \quad (1.372)$$

Jest to matematyczne uzasadnienie wzrostu wysokości fali, spowodowanego podniesieniem zbiornika z rtęcią. Właściwej przyczyny należy upatrywać w spadku grubości warstwy dyfuzyjnej, ponieważ szybkość wzrostu grubości warstwy jest stała (stały wzrost napięcia elektrolizy), a krople rtęci narastają szybciej. Można więc utrzymać stałą wysokość fali, mimo pod-

niesienia zbiornika z rtęcią, jeżeli jednocześnie zwiększy się odpowiednio szybkość wzrostu napięcia elektrolizy.

Do wad elektrody kroplowej należy zaliczyć stosunkowo dużą łatwość utleniania się rtęci, co powoduje nieograniczony wzrost natężenia prądu anodowego. W związku z tym, anodowa polarografia na kroplowej elektrodzie rtęciowej ograniczona jest do stosunkowo łatwo utleniających się substancji, których polarogram może się wykształcić zanim nastąpi wzrost prądu wskutek utleniania rtęci (początek reakcji utleniania rtęci rozpoczyna się przy potencjale $+0,2$ V (ok. $+0,6$ V względem normalnej elektrody wodorowej)). Zakres anodowy można jednak rozszerzyć aż do potencjału utleniania wody (ok. $+1,7$ V), stosując wirującą elektrodę platynową. Jeżeli włączy się napięcie elektrolizy większe od napięcia rozkładowego, to natychmiast wytwarza się wokół elektrody warstwa dyfuzyjna. Grubość tej warstwy zwiększałaby się w czasie wzrostu napięcia elektrolizy, jednak wskutek silnego mieszania otaczającej ją cieczy wytwarza się naprężenie ścinające, utrzymujące stałą grubość warstwy, np. $0,01$ mm. Zmianę grubości warstwy dyfuzyjnej można uzyskać poprzez zmianę prędkości wirowania elektrody platynowej.

1.22. Krzywa elektrokapilarna

Na granicy zetknięcia się dwóch faz powstaje potencjał międzyfazowy. Przyczyną tego jest zupełnie inny rozkład ładunków elektrycznych przy granicy faz niż wewnątrz każdej fazy.

Ten charakterystyczny układ ładunków elektrycznych w obszarach leżących przy granicy faz nazwano podwójną warstwą elektryczną. O tym, jak rozłożą się ładunki elektryczne w podwójnej warstwie elektrycznej, decyduje w znacznej mierze przewodnictwo elektryczne graniczących ze sobą ośrodków, a więc rodzaj, ruchliwość i stężenie obecnych w obu fazach lub mogących w nich powstawać nośników elektryczności.

W celu wyjaśnienia budowy podwójnej warstwy elektrycznej przyjmowano różne modele.

Helmholtz w roku 1879 opracował teorię, według której modelem podwójnej warstwy elektrycznej jest płaski kondensator,