

POTENCIOMETRICKÝ VÝSKUM ENERGETICKY ODLIŠNÝCH
MIEST NA POVRCHU KOVOV

L. MILIČKA, M. MIADOKOVÁ

Ústav fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Vo všeobecnosti je známe, že povrch tuhých látok nie je energeticky homogénny, v dôsledku čoho sa rôzne miesta povrchu v rôznej miere zúčastňujú dejov na rozhraní fáz. Ide predovšetkým o difúziu [1], rozpúšťanie a rast kryštálov [2], adsorpciu [3], chemickú reaktivitu a účinnosť kontaktných katalyzátorov.

Významným udávateľom energetických pomerov na rozhraní fáz je fázový (Nernstov) potenciál. Na súvislosť potenciálu a povrchového napätia poukázal už W. Ostwald [4]. Z hľadiska termodynamického možno rovnako predpokladať úzku súvislosť Nernstovho potenciálu so všetkými javmi na rozhraní fáz. Je preto pravdepodobné, že energeticky odlišné miesta povrchu sa budú navzájom líšiť aj hodnotami fázového potenciálu. Pretože jav energetickej nehomogenity nebol dosiaľ z tohto hľadiska skúmaný, podávame experimentálny dôkaz o odlišnosti fázového potenciálu energeticky nerovnocenných miest na povrchu kovov. Dôkaz je založený na týchto teoretických predpokladoch:

Uvažujme dve potenciálove odlišné miesta o rovnakej veľkosti plochy na povrchu kovu ponoreného do elektrolytu. Tieto dve miesta tvoria nakrátko spojený galvanický článok, ktorého katódou je miesto o elektropozitívnejšom potenciáli a anódou miesto o elektronegatívnejšom potenciáli. Zloženie elektrolytu je také, aby v ňom aspoň jedna z elektród (katóda) bola dokonale polarizovateľná. Polarizáciu katódy možno podľa Akimova [5] vyjadriť zjednodušenou rovnicou

$$\pi_k = \pi_k^0 - P_k i, \quad (1)$$

kde π_k^0 = pôvodný (kludový) fázový potenciál katodického miesta, π_k potenciál polarizovanej katódy v nakrátko spojenom článku, P_k = špecifická polarizácia ($\Delta\pi_k/i \cdot \text{cm}^2$) a i = prúdová hustota. Podobne pre anódu uvedeného článku platí:

$$\pi_a = \pi_a^0 + P_a i. \quad (2)$$

Jednotlivé symboly majú rovnaký význam ako v (1) a vzťahujú sa na anódu.

V prípade, žeby článok nebol spojený nakrátko, jeho elektromotorická sila by bola daná vzťahom:

$$\text{EMS} = \pi_{\text{k}}^{\circ} - \pi_{\text{a}}^{\circ}. \quad (3)$$

Pri spojení elektromotorická sila v dôsledku polarizácie klesá na napätie E_{p} , ktoré je dané vzťahom:

$$E_{\text{p}} = \pi_{\text{k}} - \pi_{\text{a}}. \quad (4)$$

Zo vzťahov (1) a (2) pre E_{p} vyplýva:

$$E_{\text{p}} = \pi_{\text{k}}^{\circ} - \pi_{\text{a}}^{\circ} - i(P_{\text{k}} + P_{\text{a}}).$$

Ďalej teda platí:

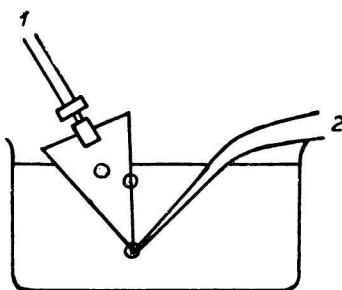
$$E_{\text{p}} = \text{EMS} - i(P_{\text{k}} + P_{\text{a}}). \quad (5)$$

Z posledného vzťahu vyplýva, že napätie a teda aj rozdiel hodnôt π_{k} a π_{a} bude tým menší, čím väčšia bude — za rovnakých podmienok — prúdová hustota. Prúdová hustota je nepriamo úmerná ohmickému odporu medzi obidvoma miestami. Ak teda odpor nadobudne dostatočne nízke hodnoty, E_{p} klesne na nulu, čiže potenciály obidvoch miest sú rovnaké. Z toho je zrejmé, že potenciometrické zmeranie energeticky odlišných miest je možné len v elektrolytoch o vysokom odpore.

Experimentálna časť

Na meranie sa použila redestilovaná voda o špecifickej vodivosti pri 20 °C 6,533. $\cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Do redestilovanej vody v ultratermostate pri 20 °C sa ponorili pliešky tvaru rovno-ramenného trojuholníka asi do 3/4 (zvyšok sa pokryl parafínovým povlakom) a upevnili sa na svorke. Meranie sa vykonalo na hrote, hrane a ploche, a to pri kovoch: Al, Zn, Fe, Cu, Ag, Au a Pt. Pliešky sme na ploche čerstvo zrkadlove vyleštli a hrany i hrot ostro zbrúsili. Veľkosť plieškov bola: $a = b = 31$ mm, $c = 24$ mm, hrúbka 0,5 mm. Pred meraním sme pliešky dokonale odmastili a vyvarili v redestilovanej vode.



Obr. 1. Potenciometrické meranie energeticky odlišných miest na povrchu kovů v elektrolyte.

1. svorka, 2. prívod ku kalomelovej elektróde, O zameriavané miesta na povrchu kovů.

Potenciál sa meral podobne ako na pracujúcej elektróde. Spojovací mostík od kalomelovej elektródy (nasýtenej), vytiahnutý v kapiláru o priemer ca 0,5 mm, sme naplnili redestilovanou vodou a tesne priblížili k miestu meraného potenciálu (pozri obr. 1) tak, aby elektróda nebola mechanicky poškodená. Difúzne potenciály na rozhraní kalomelovej elektródy a vody boli zanedbané. Merali sme elektrónkovým voltmetrom o citlivosti 1 mV, o vstupnom odpore 10^{10} ohmov. Najdôležitejšie výsledky merania sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1. Potenciály energeticky odlišných miest na povrchu kovov oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri teplote 20 °C

kov	plocha	hrana	hrot	maximálny rozdiel plocha — hrot
zinok	— 890 mV	— 916 mV	— 945 mV	55 mV
hliník	— 472 mV	— 480 mV	— 480 mV	8 mV
železo	— 235 mV	—	— 310 mV	75 mV
meď	40 mV	36 mV	30 mV	10 mV
striebro	62 mV	53 mV	41 mV	21 mV
zlato	120 mV	131 mV	137 mV	17 mV
platina	302 mV	308 mV	315 mV	13 mV

Pri železe sa meranie vykonalo na šijacej ihle o dĺžke 4 cm, pričom jedno meranie sa urobilo na hrote a druhé na valcovitej ploche.

Namerané hodnoty sú na rovnakom materiáli dobre reprodukovateľné, avšak každou mechanickou (najmä povrchovou) úpravou kovu sa menia v rozsahu až niekoľko mV.

Z výsledkov uvedených v tab. 1 vyplýva:

Energeticky bohatšie miesta pri Al, Zn, Fe, Cu a Ag sú zreteľne negatívnejšie, pričom potenciálové rozdiely medzi plochou, hranou a hrotom sú približne rovnaké. Maximálny rozdiel medzi plochou a hrotom je pri ocelevej ihle, a to 75 mV. Pri alumíniu rozdiely potenciálov na meraných miestach nie sú reprodukovateľné, čo je pravdepodobne spôsobené pasivačnými procesmi na Al. Energeticky bohatšie miesta pri zlate a platine sú pozitívnejšie; rozdiely medzi plochou a hrotom sú však pomerne menšie.

Kvantitatívne zhodnotenie potenciálových rozdielov, najmä vzhľadom na povrchovú energiu energeticky odlišných miest nie je pri uvedených experimentálnych podmienkach dobre možné už z toho dôvodu, že skutočná hodnota odlišných potenciálov je ťažko zistiteľná, keďže tieto sú skreslené polarizáciou podľa rovnice (1), resp. (2).

Tab. 2. Potenciály energeticky odlišných miest na zinku v závislosti od koncentrácie KCl oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri teplote 20 °C

koncentrácia KCl	plocha	hrot	rozdiel potenciálov
0,00001 N	— 850 mV	— 920 mV	70 mV
0,0001 N	— 863 mV	— 915 mV	52 mV
0,001 N	— 866 mV	— 885 mV	19 mV
0,01 N	— 883 mV	— 887 mV	4 mV

Pri použití elektrolytov vodivejších než redestilovaná voda rozdiely potenciálov energeticky odlišných miest sa najprv zvýšia, pri postupnom zvyšovaní koncentrácie však klesajú natoľko, že v roztokoch silných elektrolytov pri koncentrácii 0,01 N sú takmer nemerateľné, čo možno očakávať aj z rovnice (4) a (5). Ako príklad uvádzame potenciály energeticky odlišných miest (plocha, hrot) pri zinku, a to v závislosti od koncentrácie KCl (tab. 2).

Súhrn

V práci sa podáva dôkaz o tom, že energeticky odlišné miesta na povrchu kovov sa líšia v hodnotách svojho Nernstovho potenciálu. Tieto rozdiely možno za vhodných experimentálnych podmienok (v elektrolytoch o veľmi vysokom elektrickom odpore) zmerať potenciometricky. Tým je zároveň podaný aj dôkaz o súvislosti Nernstovho potenciálu s povrchovými javmi na energeticky nehomogénnych miestach povrchu kovov.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Л. МИЛИЧКА, М. МИАДОКОВА

Институт физической химии Естественного факультета университета имени Коменского
в Братиславе

Выводы

В работе было подано доказательство того, что энергетически различные места на поверхности металлов отличаются в значениях своего Нернстового потенциала. Эти различия является возможным измерить потенциометрически при соответствующих экспериментальных условиях (в электролитах с очень высоким электр. сопротивлением). Этим также было подано доказательство о зависимости Нернстового потенциала с поверхностными явлениями на энергетически неомогенных местах поверхности металлов.

Поступило в редакцию 4. VI. 1955 г.

POTENTIOMETRISCHE FORSCHUNG VON ENERGETISCH ABWEICHENDEN STELLEN AN DER OBERFLÄCHE VON METALLEN

L. MILIČKA, M. MIADOKOVÁ

Institut für physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-
Universität in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Beweis dafür erbracht, dass sich energetisch abweichende Stellen an der Oberfläche von Metallen in den Werten ihres Nernstschen Potentials unterscheiden. Diese Unterschiede können unter geeigneten experimentellen

Bedingungen (in Elektrolyten von sehr hohem elektrischen Widerstand) potentiometrisch gemessen werden. Damit wurde zugleich der Zusammenhang des Nernstschen Potentials mit den Oberflächenerscheinungen energetisch nichthomogener Stellen der Oberfläche von Metallen bewiesen.

In die Redaktion eingelangt den 4. VI. 1955

LITERATÚRA

1. Halla F., *Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe*, 2. vyd., Leipzig 1951, 199. 2. Wolf L., *Theoretische Chemie*, 3. vyd., Leipzig 1954, 295. 3. Thiessen P. A., *Z. Elektrochem.* 48, 675 (1942); Wolf L., *ibid.* 560. 4. Ostwald W., *Z. phys. Chem.* 34, 248 (1900). 5. Akimov G. V., *Theorie a zkušební metody korose kovů*, Praha 1953, 69.

Došlo do redakcie 4. VI. 1955