

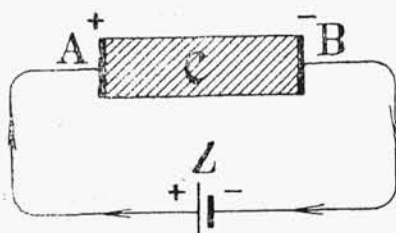
## ROZDZIAŁ XX.

### Przemiany chemiczne, zachodzące w obwodzie prądu elektrycznego.

1. **Elektrolity.** Wszystkie ciała, które nie ulegają żadnym zmianom chemicznym pod wpływem przechodzącego przez nie prądu, są ciałami o tak zwanym przewodnictwie metalicznym; natomiast ciała, których ustrój zmienia się chemicznie pod działaniem przepływającego przez nie prądu, nazywamy elektrolitami albo ciałami o przewodnictwie elektrolitycznym. Do rzędu pierwszych ciał należą przede wszystkim metale i węgiel, elektrolitami zaś są sole, kwasy i zasady rozтворzone lub roztopione. Nadto elektrolizie podlegają też w słabym stopniu rozmaite ciała stałe, jako to: glina, porcelana, szkło, o ile są silnie ogrzane, jak również gazy, np. chlorowódór.

Istotne cechy zjawiska elektrolizy są następujące.

Na rys. 180 ciało *C* stanowi elektrolit, dwie płytki metalowe *A* i *B* doprowadzające prąd są elektrodami, a *Z* jest źródłem prądu. Prąd



Rys. 180

plynie przez elektrolit od *A* do *B*: przy takim kierunku prądu płytkę, oznaczoną znakiem (+) nazywamy według Faradaya anodą, a płytkę, oznaczoną znakiem (–) katodą.<sup>1)</sup> Kierunek prądu wskazuje kierunek ruchu elektryczności dodatniej; elektryczność ujemna porusza się w stronę przeciwną.

Gdy prąd przepływa przez ciało *C*, na elektrodach wydzielają się różne ciała, stanowiące wytwór elektrolizy; otóż znamieną właściwością zjawiska jest ta okoliczność, że ciała te wydzielają się zawsze na elektrodach, nigdy zaś w środku ciała *C*.

<sup>1)</sup> Przyjęto oznaczać znakiem (+) tę końcówkę źródła prądu, skąd prąd wychodzi i również znakiem (+) tę końcówkę odbiornika, przez którą prąd wchodzi; *ανόδος* — znaczy po grecku droga wejścia *καθόδος* — droga wyjścia.

Zależnie od okoliczności, ciała, wydzielające się na elektrodach mogą stanowić wytwory bezpośrednie rozkładu ciała  $C$ , lub też inne ciała, wytwarzające się przy tak zwanych reakcjach wtórnych, zachodzących pomiędzy bezpośrednimi wytworami elektrolizy, elektrolitem i elektrodami.

Elektroliza odbywa się zawsze w ten sposób, że w stronę prądu przenoszą się metale i wodór, natomiast przeciw prądowi — reszty kwasowe i tlen.

Grupy cząsteczek, przenoszące się na elektrody pod wpływem prądu elektrycznego, nazywamy według Faradaya j o n a m i.<sup>1)</sup> Powyżej określony kierunek przenoszenia się jonów obejmuje wszystkie zjawiska elektrolizy, zarówno te, które mogą zachodzić w odbiornikach prądu, jak i te, które zachodzą w źródłach. Pamiętając o tem, zwróćmy uwagę na znak elektrod, na których się wydzielają jony. Na rys. 180 widzimy, że w elektrolizie  $C$  prąd płynie od  $A$  do  $B$ , t. j. od  $(+)$  do  $(-)$ , natomiast w źródle prądu  $Z$  od  $(-)$  do  $(+)$ . Jeżeli w źródle prądu również będą elektrolity, to i tam będzie zachodziła elektroliza i jony będą się przenosiły zgodnie z wyżej podanym określeniem kierunku ich ruchu.

Ponieważ metale przenoszą się z prądem, więc jony metali wydzielają się na biegunie ujemnym odbiornika. (na płytce  $B$ ) i na biegunie dodatnim źródła prądu, natomiast reszty kwasowe wydzielają się na biegunie dodatnim odbiornika (na płytce  $A$ ) i na biegunie ujemnym źródła prądu.

Faraday rozważał elektrolizę w odbiorniku, więc jony, wydzielające się na biegunie ujemnym nazwał katjonami, a jony, wydzielające się na biegunie dodatnim, anjonami, stosownie do nazwy elektrod, na których te jony wydzielają się.

Oto kilka przykładów elektrolizy. Kwas solny  $HCl$  rozkłada się na  $H$  i na  $Cl$ ,  $H$  płynie z prądem,  $Cl$  — przeciw prądowi, oba te gazy wydzielają się na odpowiednich elektrodach.

W roztworze kwasu siarkowego  $H_2SO_4$  z prądem płynie  $H_2$ , a przeciw prądowi  $SO_4$ . Gdy elektrody są platynowe,  $H_2$  wydziela się jako gaz, a  $SO_4$  rozpada się na  $SO_3$  i  $O$ ;  $SO_3$  z wodą daje  $H_2SO_4$ , a tlen wydziela się.

Wodorotlenek sodowy  $NaOH$  daje jony  $Na$  i  $OH$ ; sól  $Na$  płynie z prądem, a  $OH$  przeciw prądowi; sól  $Na$ , wydzielając się, tworzy z wodą  $NaOH$  i  $H$ , a na drugim biegunie  $4OH$  rozpada się na  $2H_2O$  i  $O_2$ .

W roztworze siarczanu miedzi  $CuSO_4$  z prądem przenosi się miedź  $Cu$ , a przeciw prądowi reszta kwasowa  $SO_4$ . Miedź wydziela się na odpowiedniej elektrodzie, a grupa  $SO_4$  działa chemicznie na elektrodę albo na wodę. Gdy elektroda jest miedziana, tworzy się siarczan miedzi, jeżeli zaś platynowa to  $SO_4$  z wodą tworzy kwas siarkowy i tlen, który wydziela się na tej elektrodzie.

Za przykład elektrolizy ciał stopionych służyć może elektroliza mieszaniny gliny  $Al_2O_3$  z kryolitem  $Al_2F_6NaF$ . Przy przepuszczaniu prądu przez mieszaninę tych ciał stopionych wydziela się na katodzie czysty glin.

<sup>1)</sup> ιονъ znaczy po grecku: wędrujący.

Z roztopionych soli drogą elektrolizy otrzymujemy także metale: potas, sód i lit.

Ciała stałe przy wysokiej temperaturze, np. tlenki magnezu wapnia i baru pod wpływem prądu elektrycznego wydzielają metal na katodzie. Elektrolizę w szkło i porcelanie, dało się spostrzedz tylko przy bardzo wysokiej temperaturze.

**2. Prawa Faradaya.** Zależność masy ciał, wydzielających się na elektrodach, od ilości elektryczności, przepływającej przez elektrolit, wyrażają prawa, podane przez Faraday'a.

Prawa te są następujące: Masa jonów, wydzielonych w ciągu pewnego czasu na elektrodach, jest proporcjonalna do ilości elektryczności, która przepłynęła przez elektrolit i do równoważnika chemicznego tych jonów. Mamy tu na myśli oczywiście masę wszystkich jonów, wydzielonych w tym czasie.

O ile zmiana stężenia roztworu i natężenie prądu nie mają wpływu na rodzaj wytworów, wydzielanych przy elektrolizie, masa wydzielonych jonów nie zależy od żadnych czynników ubocznych, np. od temperatury, natężenia prądu, stężenia roztworu lub budowy przyrządu, w którym odbywa się elektroliza.

Oznaczmy przez  $q$  ilość elektyczności, przez  $m$  masę wydzielonych jonów, przez  $a$  równoważnik chemiczny jonów i przez  $k$  spółczynnik stały; wtedy według prawa Faradaya będzie:

$$m = k \cdot a \cdot q.$$

Gdy wyrażamy  $q$  w kulombach a  $m$  w gramach, spółczynnik  $k$ , jednaki dla wszystkich ciał, wynosi:

$$\frac{1}{96500}.$$

Iloczyn  $k \cdot a = A$  nazywamy równoważnikiem elektrochemicznym. Zwykle równoważnik elektrochemiczny wyraża liczbę gramów ciała, wydzielonego przez kulomb elektryczności.

Równanie powyższe możemy ułożyć jeszcze inaczej, gdy chodzi o wyrażenie tej ilości elektryczności, która wydziela daną masę jonów.

Z powyższego równania wynika, że:

$$q = \frac{1}{k} \frac{1}{a} m = 96500 \cdot \frac{m}{a}.$$

W ten sposób liczba 96500 wyraża tę ilość kulombów elektryczności, która, przepływając przez elektrolit, wydziela jeden równoważnik gramowy<sup>1)</sup> jakiegokolwiek ciała. Liczba ta nazywa się stałą Faradaya.

<sup>1)</sup> Równoważnik gramowy albo gram — równoważnik jest to liczba gramów ciała równa liczbie wyrażającej równoważnik chemiczny tego ciała.  $\frac{m}{a}$  wyraża liczbę równoważników gramowych, zawartych w  $m$  gramach ciała.

Liczba kulombów elektryczności, która wydzieli całą cząsteczkę gramową, zależy od wartościowości tej cząsteczki. Jeżeli wartościowość oznaczamy przez  $w$ , to ta ilość elektryczności wyniesie:

$$96500 \cdot w.$$

Dla przykładu weźmy roztwór siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4$ . Waga atomowa miedzi wynosi 63,57. W powyższym związku atom miedzi równoważy dwa atomy wodoru, przeto wartościowość miedzi jest w tym razie 2, a równoważnik chemiczny wyniesie  $\frac{63,57}{2} = 31,78$ .

Na zasadzie prawa Faradaya, 96500 kulombów elektryczności wydzieli z roztworu siarczanu miedzi 31,78 gr. miedzi, a dla wydzielenia całego atomu gramowego, t. j. 63,57 gr. miedzi wypadnie przepuścić:  $96500 \cdot 2 = 193080$  kulombów.

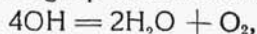
Równoważnik elektrochemiczny, t. j. ilość miedzi wydzielonej przez kulomb elektryczności wyniesie przy rozważanym roztworze:

$$\frac{31,78}{96500} = 0,000329 \frac{\text{gr.}}{\text{kulomb.}}$$

Tablica ważniejszych równoważników elektrochemicznych<sup>1)</sup>  
(w gramach na kulomb).

Nazwa jonu i równoważnik chemiczny	Równoważnik elektrochemiczny
$a$	$A$
Cynk $\frac{1}{2} \text{Zn} = 32,68$ . . . . .	0,000 339
Miedź $\frac{1}{2} \text{Cu}_2 = 63,57$ . . . . .	0,000 658
„ $\frac{1}{2} \text{Cu} = 31,78$ . . . . .	0,000 329
Nikiel $\frac{1}{3} \text{Ni} = 29,34$ . . . . .	0,000 304
„ $\frac{1}{2} \text{Ni}_2 = 19,56$ . . . . .	0,000 203
Srebro $\text{Ag} = 107,88$ . . . . .	0,001 117 5
Wodór $\text{H} = 1,008$ . . . . .	0,000 1036
Złoto $\frac{1}{2} \text{Au} = 65,73$ . . . . .	0,000 681
OH = 17,008 . . . . .	0,000 176
$\frac{1}{2} \text{SO}_4 = 48,03$ . . . . .	0,000 498
Cl = 35,46 . . . . .	0,000 367

Jeżeli na elektrodzie wydzielają się wytwory reakcji wtórnej, to masę tych wytworów można obliczyć na zasadzie wzorów reakcji. Na przykład, gdy wydzielą się jony OH, to z grup wodorotlenowych tworzy się woda i tlen według reakcji:



a więc z 4 · OH = 4 · 17,008 gr. powstaje 2 · O = 2 · 16 gr., czyli na każde 17,008 gr. OH przypada 8 gr. tlenu.

<sup>1)</sup> Wyciąg z tablicy, podanej na str. 375 dzieła prof. A. Witkowskiego: „Zasady fizyki” t. III. Za podstawę przyjęto  $0 = 16$

**3. Teorja elektrolizy Arrheniusa.** Przyjęte obecnie poglądy na przebieg elektrolizy opierają się na teorii jonizacji albo dysocjacji elektrolitycznej roztworów, podanej przez Arrheniusa.

W fizyce znane jest zjawisko obniżania się temperatury zamarzania np. roztworów wodnych pod wpływem ciał rozpuszczonych.

Według prawa Raoult'a obniżanie się temperatury zamarzania roztworu zależy tylko od liczby cząsteczek ciała rozpuszczonego w danej ilości rozpuszczalnika, nie zależy natomiast od jakości ciała rozpuszczonego.

Pewne jednak ciała, mianowicie elektrolity, przez które z łatwością przepływa prąd elektryczny, uchylają się od tego prawa. W roztworach, stanowiących elektrolity, obniżanie się temperatury zamarzania jest większe, niż to wynika z prawa Raoult'a.

Arrhenius tłumaczy wymienioną własność elektrolitów w sposób następujący: pewna liczba cząsteczek ciała rozpuszczonego rozpada się na grupy jeszcze drobniejsze, mianowicie każda z tych cząsteczek dzieli się na dwa lub więcej jonów, np.  $H_2SO_4$  na  $H$ ,  $H$  i  $SO_4$ . Liczba cząsteczek rozłożonych (inaczej zdysocjowanych, albo zjonizowanych) zależy od stężenia roztworu. W roztworach, bardzo stężonych liczba cząsteczek zdysocjowanych jest mała w stosunku do całkowitej liczby cząsteczek, natomiast w roztworach bardzo rozcieńczonych wszystkie prawie cząsteczki są zjonizowane. Liczba cząsteczek w roztworze zwiększa się skutkiem jonizacji.

Doświadczenia nad zamarzaniem np. wodnych roztworów elektrolitów stwierdzają, że w przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów elektrolitów obniżenie się punktu zamarzania roztworu odpowiada zwiększonej liczbie cząsteczek.

Podobne wyniki daje rozważanie zależności ciśnienia pary nad roztworami elektrolitów oraz ich ciśnienia osmotycznego, od liczby cząsteczek ciała rozpuszczonego.

Poza tem na uwagę zasługuje zestawienie faktów następujących. Przez czystą zupełnie wodę prąd elektryczny prawie nie przechodzi, również znaczny opór elektryczny mają kwasy stężone, natomiast przez roztwór kwasów w wodzie prąd przechodzi z łatwością. Przez roztwór jednak np. gazu chlorowodorowego w chloroformie prąd nie przechodzi. Stąd wypływa wniosek, że przewodnikami mogą być tylko roztwory, posiadające szczególny stan cząsteczek.

Dobrymi przewodnikami są te roztwory, które, jak to wynika z doświadczeń z zamarzaniem i t. p., mają nadmiernie wielką liczbę cząsteczek, a więc są zjonizowane. Stąd wynika bezpośrednio, że jony przenoszą elektryczność w elektrolitach i umożliwiają w nich ruch elektryczności. Ażeby wytłomaczyć możliwość istnienia takich cząsteczek, czyli jonów, we wnętrzu roztworu wobec rozmaitych czynników chemicznych, które w warunkach normalnych niezwłocznie wciągnęłyby te cząsteczki do reakcji,

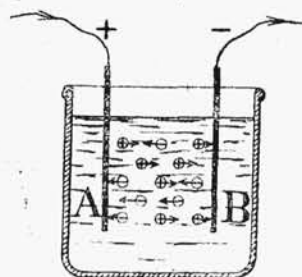
Arrhenius przypuszcza, że znajdują się one w stanie szczególnym, mianowicie, że są one naelektryzowane: jedne dodatnio, drugie ujemnie; w ten sposób każda cząsteczka elektrycznie obojętna rozpada się na dwa lub kilka jonów, z których jedne są ujemne, a drugie dodatnie. Takie rozszczepienie się cząsteczek na jony naelektryzowane nazywamy dysocjacją elektroliczną.

Czynnikiem, wywołującym dysocjację, jest rozpuszczalnik; zależnie od rodzaju rozpuszczalnika, powstają roztwory mniej lub więcej zdysocjowane. Rozpuszczalnik zaś nazywa się w tych warunkach jonizatorem. Jonizator wywołuje siły, które utrzymują jony naelektryzowane różnoidalnie w stanie rozdzielonym.

Najsilniejszym jonizatorem jest woda, następnie alkohole, szczególnie alkohol metylowy, kwas mrówkowy i amoniak skroplony.

Własności jonizacyjnych zupełnie nie mają węglowodory, mianowicie tłuszcze i związki aromatyczne.

Na podstawie wyłuszczonego wyżej poglądu na roztwory elektrolitów, łatwo wytłomaczyć istotę przepływu prądu przez elektrolity. Na rys. 181 mamy naczynie, wypełnione roztworem, w którym są pogrążone dwie



Rys. 181.

Jeżeli płytki te połączymy ze źródłem prądu tak, aby na A był biegun dodatni, a na B ujemny, to pomiędzy płytkami powstanie pole elektryczne i siły tego pola wprowadzą w ruch jony roztworu: jony dodatnie popłyną z prądem, ujemne zaś przeciw prądowi, ponieważ kierunek natężenia pola będzie skierowany od płytki dodatniej do ujemnej.

Jony naelektryzowane dodatnio są to katjony, a naelektryzowane ujemnie — anjony<sup>1)</sup>. Jony wodoru i metali stanowiąc będą przeto katjony (dodatnie), natomiast reszty kwasowe — anjony (ujemne). Kwas siarkowy np. rozpada się na jony,  $H^+$ ,  $H^+$  i  $SO_4^{--}$ , kwas solny na  $H^+$  i  $Cl^-$ .

Jony poruszają się<sup>2)</sup> z szybkością rozmałą, zależną od rodzaju jonów i od stężenia roztworu. Z powodu różnicy szybkości ruchu katjonów i anjonów, w pobliżu elektrod powstaje różnica stężenia roztworu. Łatwo przekonać się o tem, przeprowadzając elektrolizę w naczyniu, przedstawionem na rys. 182. Dwie próbówki A i B połączone są rurką. Przy przejściu prądu roztwór w jednej próbówce staje się rzadszy, w drugiej zaś gęstszy.

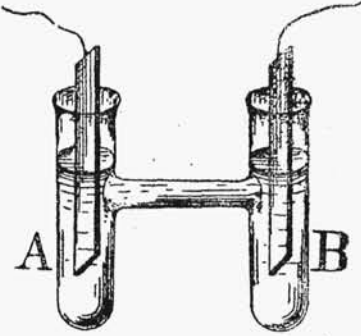
<sup>1)</sup> Patrz § 1 niniejszego rozdziału.

<sup>2)</sup> Największą szybkość posiadają jony wodoru; wynosi ona  $0,00329 \frac{cm}{sek}$  w polu:

elektrycznym o natężeniu  $1 \frac{volt}{cm}$ . — O sposobie wyznaczenia tej liczby patrz „Zasady Fizyki”, tom III, A. Witkowskiego.



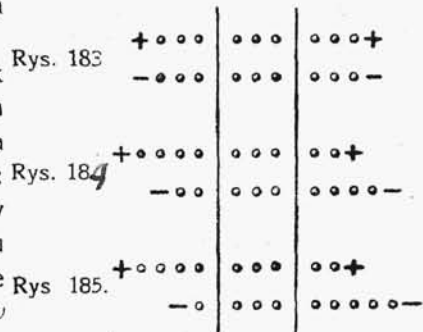
Że tak być musi, łatwo sobie uprzytomić za pomocą rysunku. Mamy dwa szeregi jonów: u góry katjony, u dołu anjony. Dopóki prądu nie ma, układ jonów jest taki, jak widzimy na rys. 183. Gdy zaś prąd przepływa, jeden szereg przesuwa się na prawo, a drugi na lewo, i jeżeli szybkość ruchu obydwu gatunków jonów będzie jednakowa, to rozkład jonów będzie symetryczny względem środka naczynia (rys. 184.), jeżeli jednak anjony będą poruszały się szybciej, niż katjony, to, jak widzimy z rys. 185 powiększy się liczba jonów w roztworze z prawej strony naczynia i zmniejszy się ze strony lewej.



Rys. 182.

Natężenie prądu elektrycznego w elektrolicie można wyrazić w prosty sposób za pomocą szybkości jonów.

Oznaczmy przez  $N$  liczbę cząsteczek gramowych ciała rozpuszczonego w jednym  $cm^3$  roztworu i założmy, że każda cząsteczka rozpada się na jeden katjon i jeden anjon: przez  $u_1$  i  $u_2$  oznaczmy szybkość katjonów i anjonów w polu elektrycznym o natężeniu 1 wolt na centymetr.<sup>1)</sup> Przez  $F$  natężenie pola elektrycznego w roztworze i przez  $w$  wartościowość jonów.



W tych warunkach każdy gramojon niesie ładunek, wynoszący  $w \cdot f$ , gdzie  $f$  jest liczbą kulombów, zawartych w jednym gramojone jedno-wartościowym.

Ilość elektryczności, która przepłynie w ciągu sekundy w elektrolicie przez płaszczyznę  $a \text{ cm}^2$ , prostopadłą do kierunku ruchu jonów, znajdziemy w sposób następujący. Zakładamy, że ruch jonów jest jednostajny, a szybkość proporcjonalna do natężenia pola; wtedy szybkość katjonu będzie:

$$u_1 \cdot F,$$

a szybkość anjonu:

$$u_2 \cdot F.$$

Objętość, wypełnioną katjonami, które w ciągu sekundy przeszły przez powierzchnię  $a$ , można wyrazić wzorem:

$$a \cdot u_1 \cdot F,$$

tak samo dla anjonów

$$a \cdot u_2 \cdot F.$$

<sup>1)</sup> Takie pole znajduje się np. pomiędzy płytkami (rys. 181), gdy napięcie na płytkach wynosi 10 V, a odległość 10 cm.

W każdym centymetrze sześciennym mamy  $N$  jonów każdego znaku, każdy jon ma ładunek  $w$ ; cały więc ładunek, przeniesiony przez katjony w ciągu sekundy przez przekrój  $a \text{ cm}^2$ , wyniesie:

$$N \cdot u_1 \cdot F \cdot a \cdot w \cdot f.$$

Podobnież cały ładunek przeniesiony przez anjony będzie:

$$N \cdot u_2 \cdot F \cdot a \cdot w \cdot f.$$

Prąd elektryczny w elektrolicie, jak widzimy z powyższego rozważania, jest ruchem dwóch rodzajów ładunków elektrycznych w kierunkach przeciwnych. Ruch elektryczności dodatniej w jedną stronę wywołuje takie same zjawiska elektromagnetyczne, jak ruch elektryczności ujemnej w stronę przeciwną. Więc natężenie prądu, które w rozdziale I określiliśmy na podstawie własności elektromagnetycznych prądu, będzie równa sumie arytmetycznej prądów jonów dodatnich i ujemnych.

Natężenie prądu jest to liczbowo ilość elektryczności, przepływająca przez przekrój przewodnika w jednostce czasu, całe więc natężenie prądu wewnątrz elektrolitu przez powierzchnię  $a$  wyrażamy wzorem:

$$i = N \cdot u_1 \cdot F \cdot a \cdot w \cdot f + N \cdot u_2 \cdot F \cdot a \cdot w \cdot f$$

albo:

$$i = N \cdot a \cdot F \cdot w \cdot f \cdot (u_1 + u_2) \quad \dots \quad (a)$$

Tak samo wyrazić można prąd w miejscu zetknięcia elektrody np. dodatniej z roztworem, lecz wtedy na elektrodzie wydzielają się tylko jony ujemne (anjony), a liczba tych jonów będzie równa sumie dwóch liczb (patrz rys. 185), mianowicie tej liczbie jonów ujemnych, która przyłączyła się do elektrody:

$$N \cdot u_2 \cdot F \cdot a$$

i tej liczbie jonów ujemnych, które straciły odpowiednie sobie jony dodatnie w ilości:<sup>1)</sup>

$$N \cdot u_1 \cdot F \cdot a.$$

Mamy więc znowu sumę dwóch prądów, ale tym razem oba prądy są ruchem elektryczności ujemnej. Na elektrodzie zaś ujemnej mamy to samo, tylko że tam prąd stanowi ruch elektryczności dodatniej.

Na podstawie powyższego wzoru dla prądu wewnątrz elektrolitu, łatwo znaleźć wzór dla przewodności właściwej elektrolitów.

Oznaczamy przez  $\gamma$  przewodność właściwą elektrolitu, przez  $l$  — długość części elektrolitu o przekroju  $a$ ; długość tę liczymy wzdłuż kierunku prądu. Jeżeli natężenie pola elektrycznego w elektrolicie jest  $F$ , to spadek potencjału na odległości  $l$  będzie:

$$v = F \cdot l.$$

Na zasadzie prawa Ohma otrzymamy:

$$i = F \cdot l \cdot \gamma \cdot \frac{a}{l},$$

a stąd:

$$i = F \cdot \gamma \cdot a.$$

<sup>1)</sup> W pobliżu elektrody odbywa się dysocjacja, dążąca do utrzymania stałej liczby jonów obydwu znaków.



Podstawiając ten wyraz w równanie (a), otrzymamy:

$$F \cdot \gamma \cdot a = N \cdot F \cdot a \cdot w \cdot f \cdot (u_1 + u_2),$$

albo:

$$\gamma = N \cdot w \cdot f \cdot (u_1 + u_2) \cdot \dots \dots \dots (b)$$

Z tego wzoru wynika że, przewodność elektrolitów zależy od szybkości katjonu i anjonu, a także od liczby jonów, zawartych w jednostce objętości, np. w centymetrze sześciennym elektrolitu.

Rozważmy nieco dokładniej roztwory. Oznaczmy przez  $N_1$  całą liczbę cząsteczek ciała rozpuszczonego w jednostce objętości roztworu, a przez  $\alpha$  współczynnik, przez który należy pomnożyć  $N_1$ , aby otrzymać liczbę cząsteczek zjonizowanych w tej jednostce objętości roztworu. Wtedy możemy napisać:

$$N = N_1 \cdot \alpha.$$

Jeżeli oznaczmy dalej przez  $\gamma$  przewodność roztworu w tym przypadku, gdy mamy tylko  $N$  cząsteczek zjonizowanych, a przez  $\gamma_0$  przewodność roztworu tego samego ciała przy innym stężeniu, gdy mamy zjonizowane wszystkie cząsteczki  $N_2$ , to według równania (b) możemy napisać:

$$\gamma = N_1 \cdot \alpha \cdot w \cdot f \cdot (u_1 + u_2)$$

$$\gamma_0 = N_2 \cdot w \cdot f \cdot (u_1 + u_2).$$

Biorąc stosunek tych dwóch równań, otrzymamy:

$$\alpha = \frac{\gamma \cdot N_2}{\gamma_0 \cdot N_1}.$$

Wzór ten wskazuje, że znając przewodność roztworu przy tych dwóch stężeniach, możemy obliczyć współczynnik  $\alpha$ .

Przypuszczamy, że roztwory najbardziej rozcieńczone mają najwięcej cząsteczek zjonizowanych, wszystkie cząsteczki mogą być jednak zjonizowane tylko przy nieskończenie małej zawartości ciała rozpuszczonego.

Stosunek więc  $\frac{\gamma_0}{N_2}$  określamy jako granicę, do której zbliża się ta wielkość przy stale wzrastającym rozcieńczeniu.

Obliczenia współczynnika  $\alpha$ , oparte na tych przypuszczeniach, dają wyniki zgodne z wynikami obliczeń, opartych na obniżeniu się temperatury zamarzania i podwyższeniu się temperatury wrzenia roztworów.

Wyniki pomiarów oporności właściwej roztworów, podane w tablicy na str. 29, można wyjaśnić na podstawie pojęcia jonizacji w sposób następujący.

Przy zwiększaniu zawartości ciała rozpuszczonego do 15% dla wszystkich roztworów oporność się zmniejsza, a więc przewodność wzrasta, ponieważ zwiększa się liczba cząsteczek ciała rozpuszczonego, a przez to i jonów, przenoszących ładunki elektryczne. Przy pewnym większym stężeniu niektóre roztwory wykazują minimum oporności. Oporność kwasu siarkowego i azotowego wzrasta, gdy stężenie jest wyższe od 30%, to samo się dzieje z opornością kwasu solnego i siarczanu magnezu powyżej 15%, a siarczanu cynku powyżej 25%. Dokładniej minimum oporności kwasu siarkowego wypada przy 30%, kwasu azotowego przy 29,7%, kwasu solnego przy 18,3%, wodorotlenku potasu przy 28%, siarczanu cynku przy 23,5%, a siarczanu magnezu przy 17,4%. Wzrost oporności właściwej przy znacznym stężeniu tłumaczymy zmniejszeniem się liczby jonów. Ze wzrostem stężenia przybywają wprawdzie nowe cząsteczki ciała rozpuszczonego, ogólna więc ich liczba wzrasta, ale zmniejsza się znacznie współczynnik  $\alpha$ , t. j. znacznie mniejsza część cząsteczek jest zjonizowana.

#### 4. Siły elektromotoryczne w obwodzie, zawierającym elektrolity.

Gdy prąd płynie w obwodzie (rys. 186), składającym się z metali i elektrolitów o różnym składzie chemicznym lub różnym stężeniu, w miejscach zetknięcia różnorodnych części obwo-



Rys. 186.

du spostrzegamy przemiany cieplne i chemiczne. mianowicie wywiązują się, lub zostają pochłonięte ciepło i energia chemiczna.

Z tego wynika, że w miejscach zetknięcia różnorodnych części obwodu działają siły elektromotoryczne jedne w kierunku prądu, inne zaś przeciw prądowi.

Siły elektromotoryczne, pod których wpływem wywiązuje się lub powstaje ciepło, są to znane nam już siły elektromotoryczne Peltier'a, inne zaś, uwarunkowane przemianami chemicznymi, są to siły elektromotoryczne elektrochemiczne.

Mamy teorię sił elektromotorycznych elektrochemicznych, opierającą się na teorii dysocjacji i na zastosowaniu do ciał rozpuszczonych praw teorii gazów doskonałych.

Zasadniczą sprawą jest wyjaśnienie powstawania siły elektromotorycznej pomiędzy roztworami jednakowego składu, lecz o różnym stężeniu.

Rys. 187 przedstawia naczynie, rozdzielone w środku na dwie części A i B przegrodą porowatą P. Do obu części naczynia nalewamy roztworu tego samego ciała, lecz w A słabszego, a w B bardziej stężonego. W A i B cząstki są zjonizowane, w A i B ilość i ładunek jonów dodatnich równa się ilości i ładunkowi jonów ujemnych.

W tych warunkach, jak wiadomo z teorii roztworów, wskutek wytworzenia się ciśnienia osmotycznego, większego w części naczynia *B* niż w *A*, cząsteczki ciała rozpuszczonego przechodzą z *B* do *A*. Pośród tych cząsteczek są także jony ujemne i dodatnie, a ruchliwość ich nie jest jednakowa. Załóżmy np., że jony dodatnie poruszają się szybciej od ujemnych, wtedy oczywiście ilość jonów dodatnich w części naczynia *A* będzie wkrótce przewyższała liczbę jonów ujemnych i wskutek tego w *A* płyn będzie naelektryzowany dodatnio, a w *B* ujemnie (rys. 188). Stopień elektryzacji nie może jednak przekroczyć pewne granicy, ponieważ z chwilą powstania takiego przesunięcia jonów pomiędzy rozdzielonemi grupami jonów różnoimiennych, powstaje duża siła przyciągania, która zmniejsza szybkość ruchu jonów dodatnich i wytwarza ostatecznie pewną równowagę ruchu, polegającą na tem, że jony dodatnie i ujemne poruszają się już w dalszym ciągu z szybkością jednakową, co stanowi zwykłą dyfuzję.

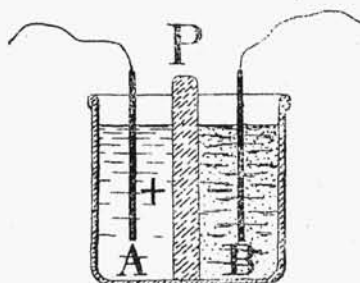
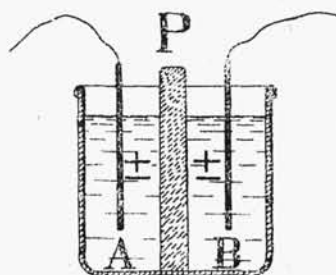
Zanim jednak zjawisko to nastąpi, wytwarza się pomiędzy cieczą *A* i *B* różnica stanów elektrycznych, np. ciecz *A* jest naelektryzowana dodatnio, a *B* ujemnie. Stąd wniosek, że na cieczach tych istnieją potencjały różne.

Oznaczamy potencjał cieczy *A* przez  $V_1$ , a cieczy *B* przez  $V_2$ . Potencjał  $V_1$  jest wyższy, a  $V_2$  niższy. Przypuśćmy, że przejście od potencjału  $V_1$  do  $V_2$  odbywa się na pewnej małej drodze  $\Delta l$ . Wtedy, oznaczając przez  $F$  natężenie pola elektrycznego, skierowane wzdłuż tej drogi od *A* do *B*, według § 3 rozdziału IX otrzymamy:

$$V_1 - V_2 = F \Delta l.$$

Powstawanie takiej różnicy potencjałów kojarzymy zwykle z pojęciem siły elektromotorycznej, działającej w miejscu zetknięcia cieczy. Według określenia podanego w § 2 rozdziału IV, siłą elektromotoryczną nazywać będziemy w wypadku rozważanym wyraz:

$$- F \Delta l = -(V_1 - V_2).$$



Rys. 187. 188.

Stosując zwykłe oznaczenie dla siły elektromotorycznej  $E$ , będziemy mieli:

$$E = - (V_1 - V_2).$$

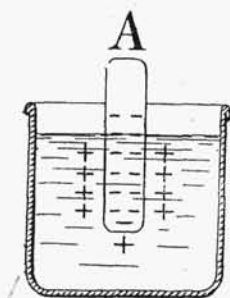
Znak minus wskazuje, że siła elektromotoryczna jest skierowana odwrotnie do napięcia na końcach drogi  $\Delta l$ , w stronę wzrostu potencjału.

We wzorach powyższych przyjmowaliśmy kierunek w stronę spadku potencjału za dodatni. Jeżeli to założenie zmienimy i za dodatni będziemy uważać kierunek w stronę wzrostu potencjału, to

$$E = V_1 - V_2.$$

Wielkość siły elektromotorycznej, powstającej przy zetknięciu omawianych cieczy, wzrasta przy zwiększaniu różnicy stężeń roztworów w  $A$  i  $B$ .

Opierając się na powyższem wyjaśnieniu powstawania siły elektromotorycznej pomiędzy dwoma roztworami o różnem stężeniu Nernst tłumaczy analogicznie istnienie siły elektromotorycznej pomiędzy ciałami stałymi a roztworami.



Rys. 189.

Rys. 189 przedstawia naczynie, wypełnione roztworem, w którym pogrążona jest płytka metalowa  $A$ . Płytkę tę najczęściej elektryzuje się ujemnie, a roztwór dodatnio, pomiędzy cieczą a metalem powstaje różnica potencjałów. Możemy więc powiedzieć, rozumując jak poprzednio, że w miejscu zetknięcia cieczy z metalem działa siła elektromotoryczna, skierowana od metalu do roztworu. Dla wytłumaczenia tego zjawiska Nernst utworzył pojęcie: prężności roztwórczej metalu, analogiczne do ciśnienia osmotycznego roztworów.

Gdy owa prężność jest większa od prężności osmotycznej roztworu, to metal odrzuca pewną ilość swoich dodatnio naelektryzowanych jonów do roztworu, skutkiem czego na metalu przeważa ładunek ujemny, w cieczy zaś dodatni.

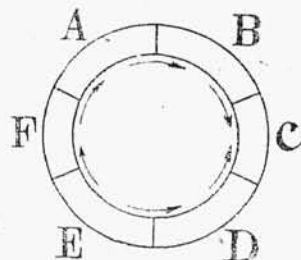
Silne przyciąganie jonów dodatnich przez metal ujemnie naelektryzowany, wstrzymuje dalsze odrzucanie jonów dodatnich i mamy wtedy równowagę pomiędzy różnicą sił prężności roztwórczej i ciśnienia osmotycznego, a siłą przyciągania elektrycznego.

W tych wypadkach, kiedy ciśnienie osmotyczne przewyższa prężność roztwórczą metalu, układ ładunków będzie odwrotny. Jony dodatnie przejdą z roztworu do metalu i naelektryzują go dodatnio. Kierunek siły elektromotorycznej będzie tu od roztworu do metalu.

Wszystkie siły elektromotoryczne, powstające w podobny sposób przez zetknięcie ciał różnorodnych, nie zależą od wielkości stykających się powierzchni, lecz tylko od ich własności fizycznych i chemicznych.

**5. Obwód ogniwa galwanicznego.** Jeżeli utworzymy obwód zamknięty z metali i elektrolitów (rys. 190), to suma sił elektromotorycznych, działających w miejscach zetknięcia nawet przy jednakowej temperaturze wzdłuż całego obwodu może nie równać się zeru.

W takim układzie pod wpływem siły elektromotorycznej wypadkowej przebiegać będzie prąd, i jedne części układu staną się źródłami prądu elektrycznego, inne zaś odbiornikami. Źródło prądu, w którym praca prądu otrzymuje się głównie<sup>1)</sup> kosztem energii chemicznej nazywamy ogniwem galwanicznym.



Rys. 190.

Rys. 191 przedstawia właśnie ogniwo galwaniczne, składające się z dwu różnych metali, pograżonych w elektrolicie. Przewodnik łączy końcówki ogniwa. W tych warunkach prąd w obwodzie zewnętrznym przebiega od A do B, a w wewnętrznym od B do A.

Dwie siły elektromotoryczne, najważniejsze z praktycznego punktu widzenia działają tu w miejscach zetknięcia metali z elektrolitem. Rozkład potencjałów w takim obwodzie może być przedstawiony za pomocą pierścienia (rys. 192), którego wysokość wyraża wielkość potencjałów w odpowiednim miejscu obwodu. Część ząbioną pierścienia jest pokazana w większej skali na rys. 193, gdzie  $V_1$  oznacza potencjał na płytce metalowej A,  $V'$  — potencjał cieczy, w miejscu zetknięcia z płytką A,  $V''$  — potencjał cieczy, w miejscu zetknięcia z płytką B i wreszcie  $V_2$  potencjał na płytce B. Siła elektromotoryczna ogniwa będzie w danym wypadku równa sumie dwóch sił elektromotorycznych  $E_1$  i  $E_2$ , działających w miejscach zetknięcia płytek A i B z cieczą, więc:

$$E = E_1 + E_2,$$

ale:

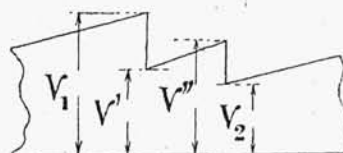
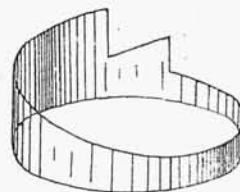
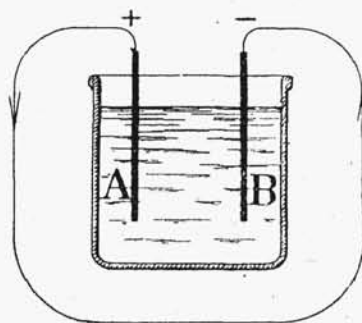
$$E_1 = V_1 - V', \text{ a } E_2 = V'' - V_2,$$

skąd:

$$E = V_1 - V' + V'' - V_2,$$

albo:

$$E = (V_1 - V_2) + (V'' - V').$$



Rys. 191, 192 i 193.

<sup>1)</sup> Zjawiska Peltier'a wywołują wytwarzanie się pracy prądu kosztem energii cieplnej.

Różnica potencjałów  $V_1 - V_2$  stanowi napięcie na końcówkach, a  $V'' - V'$  — spadek potencjału w obwodzie wewnętrznym ogniwa z powodu oporu omowego wewnątrz ogniwa; oznaczmy ten opór przez  $r$ .

$V'' - V'$  jest więc napięciem na końcach oporu  $r$ , jeżeli przeto oznaczmy przez  $i$  natężenie prądu, to na zasadzie prawa Ohma:

$$V'' - V' = ir.$$

Założmy:

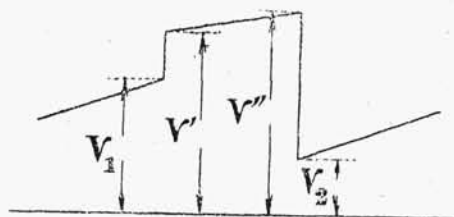
$$V_1 - V_2 = v,$$

wtedy:

$$E = v + ir.$$

Jest to ten sam wzór, który poprzednio wyprowadziliśmy ogólnie inną drogą.

W szczególnych warunkach może być jeszcze inny rozkład potencjałów w ogniwie. Jeżeli oba metale  $A$  i  $B$ , pogrążone w elektrolicie, elektryzują się jednoznacznie, ale w różnym stopniu, to wtedy rozkład potencjałów będzie taki, jak wskazano na rys. 194.



Rys. 194.

Wtedy otrzymamy znowu:

$$E_1 = V_1 - V' \text{ i } E_2 = V'' - V_2,$$

ale wartość  $E_1$  będzie ujemna, a suma

$E_1 + E_2$  będzie mniejsza od  $E$ ; wzory jednak poprzednie zachowają swą wartość.

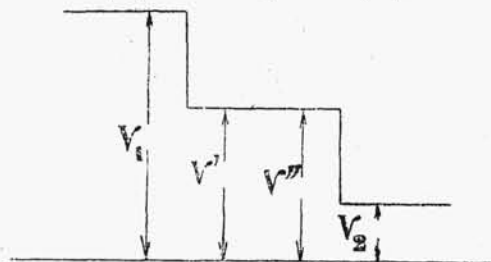
Gdyby obwód ogniwa był przzerwany, to nie mielibyśmy spadku napięcia

ani w części obwodu zewnętrznej, ani wewnętrznej, wtedy rysunek 183 przybrałby postać przedstawioną na rys. 195, przyczem:

$$V' = V'' = V,$$

a więc:

$$E = E_1 + E_2 = V_1 - V + V - V_2 = V_1 - V_2 = v.$$



Rys. 195.

Napięcie na końcówkach

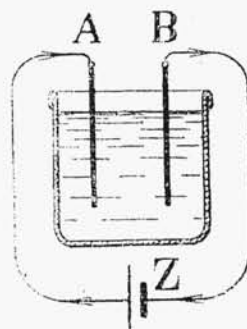
ogniwa równa się w tym wypadku  $v$  e elektromotorycznej.

**6. Siła elektromotoryczna polaryzacji.** Gdy przez elektrolit przepuszczamy prąd elektryczny (rys. 196), z pewnego źródła prądu  $Z$ , to przemiany chemiczne, zachodzące na powierzchni elektrod  $A$  i  $B$ , mogą wywołać tam siłę elektromotoryczną o kierunku odwrotnym względem kierunku prądu; taka siła elektromotoryczna nazywa się siłą elektromotoryczną polaryzacji.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> T. j. biegunowości, powstaje bowiem pewna biegunowość, której przedtem nie było.



Jeżeli np. naczynie będzie wypełnione roztworem kwasu siarkowego, w którym pogrążone są dwie płytki platynowe  $A$  i  $B$ , to wobec tego, że obie elektrody są wykonane z jednakowych metali, w pierwszej chwili żadnej siły elektromotorycznej wypadkowej w przyrządzie elektrolitycznym nie będzie. Pod wpływem dowolnie małego napięcia prąd zacznie przepływać przez elektrolit; skoro jednak wytworzy się pewna ilość wodoru i tlenu na elektrodach w postaci pęcherzyków, prąd osłabnie i jeśli napięcie jest zbyt małe, spadnie prawie do zera. Zjawisko to tłumaczy się tem, że z chwilą wydzielania się gazów na elektrodach, w miejscach zetknięcia elektrod z elektrolitem powstają nowe siły elektromotoryczne, tak zwane polaryzacyjne, skierowane przeciwko prądowi. Te siły elektromotoryczne, razem wzięte, stanowią siłę elektromotoryczną polaryzacji przyrządu elektrolitycznego.

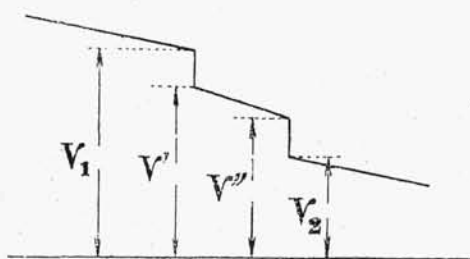


Rys. 196.

Gdy siła elektromotoryczna polaryzacji zrównoważy napięcie, prąd równać się będzie zeru. Taki wypadek jest jednak praktycznie niemożliwy, a to ze względu na to, że ciała wytworzone na elektrodach podlegają powolnym przemianom chemicznym i fizycznym w zetknięciu z elektrodami i elektrolitem, skutkiem czego siła elektromotoryczna polaryzacji słabnie i prąd, chociaż mały, znowu zaczyna przebiegać; wreszcie wytwarza się pewna równowaga dynamiczna, przy której ilość wydzielonych przez ten słaby prąd ciał równa się ilości pochłoniętej przez powyższe przemiany.

Takie zmniejszanie się siły elektromotorycznej polaryzacji nazywamy depolaryzacją. W wypadku wyżej podanym mieliśmy przykład depolaryzacji samorzutnej.

Rozkład potencjałów w przyrządzie elektrolitycznym możemy przedstawić w sposób wskazany na rys. 197, gdzie  $V_1$  przedstawia potencjał na elektrodzie  $A$ ,  $V'$  — potencjał cieczy w miejscu zetknięcia z elektrodą  $A$ ,  $V''$  — potencjał cieczy w miejscu zetknięcia z elektrodą  $B$  i wreszcie  $V_2$  — potencjał elektrody  $B$ .



Rys. 197.

Siłą elektromotoryczną polaryzacji  $E$  będzie suma dwóch sił elektromotorycznych: jednej  $E_1$  przy elektrodzie  $A$  i drugiej  $E_2$  przy elektrodzie  $B$ .

$$E_p = E_1 + E_2,$$

$$E_1 = V_1 - V', \text{ a } E_2 = V'' - V_2,$$

więc:

$$E_p = V_1 - V' + V'' - V_2,$$

albo:

$$E_p = (V_1 - V_2) - (V' - V'').$$

$V_1 - V_2$  stanowi napięcie na końcówkach przyrządu, które oznaczamy przez  $v$ , a  $V' - V''$  — spadek napięcia w elektrolicie; jeżeli więc natężenie prądu będzie  $i$ , a opór elektrolitu  $r$ , to według prawa Ohma:

$$V' - V'' = i \cdot r,$$

W takim razie:

$$E_p = v - i \cdot r,$$

albo:

$$v = E_p + i \cdot r.$$

Są jeszcze inne okoliczności, pod wpływem których powstaje siła elektromotoryczna polaryzacji.

Założmy, że elektrody  $A$  i  $B$  (rys. 196) są to płytki miedziane, po-  
grążone w roztworze siarczanu miedzi. Pod wpływem prądu elektrycznego  
miedź wydziela się na elektrodzie  $B$ , a płytka  $A$  rozpuszcza się, tworząc  
siarczan miedzi: skład chemiczny elektrod w tym przypadku nie zmienia  
się, doświadczenie jednak wskazuje, że i wówczas powstają siły elektro-  
motoryczne polaryzacji.

Otoż przyczynę powstawania tych sił elektromotorycznych przypisać  
należy nierównej zmianie stężenia roztworu przy elektrodach, jaka zachodzi  
skutkiem różnej szybkości jonów, co zaznaczyliśmy już poprzednio. Jony  
 $\text{Cu}$  poruszają się prawie dwa razy wolniej, niż jony  $\text{SO}_4$ , w pobliżu pły-  
tki  $A$ , którą się rozpuszcza, stężenie roztworu wzrasta w pobliżu zaś pły-  
tki  $B$ , gdzie osadza się miedź, stężenie roztworu zmniejsza się. Mamy  
więc roztwory o różnym stężeniu obok siebie w tym samym naczyniu;  
w tych warunkach, jak widzieliśmy, powstaje pomiędzy nimi siła ele-  
ktromotoryczna. Kierunek tej siły będzie w danym razie od  $B$  do  $A$   
przeciwko prądowi, ponieważ ruchliwsze jony ( $-\text{SO}_4$ ) naelektryzują ciecz  
z prawej strony ujemnie, a brak ich z lewej strony wywoła tam elektry-  
zację dodatnią. Natężenie pola elektrycznego w cieczy pod wpływem tych  
stanów elektrycznych będzie skierowane w prawo, a siła elektromotorycz-  
na w lewo, t. j. przeciw prądowi.

Zaznaczyć należy, że siły elektromotoryczne polaryzacji, powstające  
w ten sposób w roztworach, są znacznie słabsze od sił elektromotorycz-  
nych polaryzacyjnych, wywołanych przez przemiany chemiczne na elektro-  
dach; pierwsze wynoszą zwykle niewielkie części wolta, drugie zaś całe  
volty. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dla kwasu siarkowego przy elektrodach platynowych  $E_p$  = około 2 V. Dla  
siarczanu miedzi dwóch stężeń 10 gr w litrze i 1 gr w litrze  $E_p$  = około 0,035 V.

Nadto należy też wspomnieć o bardzo wybitnej polaryzacji glinu A w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego, alunu, sodu i t. p. a szczególnie dwuwęglanu amonu.

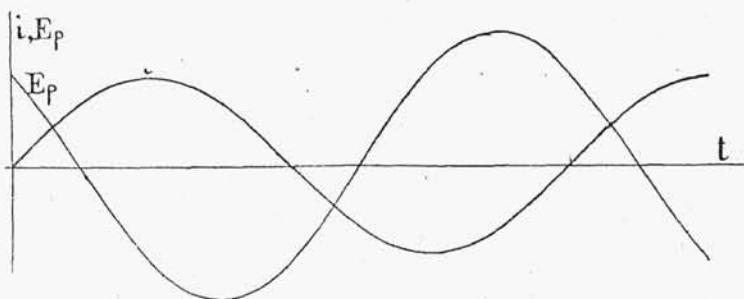
Gdy przyrząd elektrolityczny ma jedną płytkę z glinu, a drugą z węgla, żelaza, ołowiu lub platyny, obie zaś płytki są pogrążone w jednym z powyżej wspomnianych roztworów, to prąd elektryczny, płynący w kierunku od glinu do drugiej płytki, wywołuje na płytce glinowej (anodzie  $+$ ) takie przemiany chemiczne, że siła elektromotoryczna polaryzacji zdaje się wynosić od dwudziestu kilku do 120 woltów. Wobec tego prąd pod napięciem, nieprzekraczającym napięć wyżej podanych, może płynąć tylko chwilowo, dopóki nie powstaną odpowiednie wytwory elektrolizy.

Prawdopodobnie jednak w tych wypadkach mamy do czynienia ze zjawiskiem nieco odrębnym, mianowicie na powierzchni płytki glinowej tworzą się sole glinowe, które posiadają bardzo duży opór. Bardzo cienka warstwa tych soli powstrzymuje prąd prawie zupełnie, jednak tylko przy wskazanych wyżej niezbyt wielkich napięciach.

W celu przedstawienia wszechstronnego charakterystyki sił elektromotorycznych polaryzacji rozważyć jeszcze należy ich zmienność w czasie, jeżeli prąd, przepływający przez elektrolit, nie jest stały.

Powstanie polaryzacji zależy od pewnych przemian chemicznych. Na-przód więc powstaje prąd, a następnie odbywają się stopniowo te przemiany, pod wpływem których wytwarza się dopiero siła elektromotoryczna polaryzacji. Z biegiem procesów chemicznych zmienia się wielkość tej siły elektromotorycznej.

Stąd wynika, że przepuszczając prąd zmienny przez elektrolit, otrzymamy w przyrządzie elektrolitycznym zmienną siłę elektromotoryczną polaryzacji.

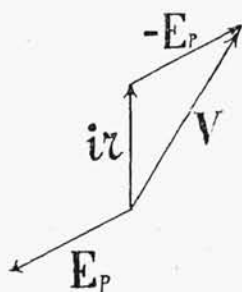


Rys. 198.

Tak np., przepuszczając przez elektrolit prąd sinusoidalnie zmienny otrzymamy siłę elektromotoryczną polaryzacji, która również będzie okre-

sowo zmienna, chociaż postać krzywej, wyrażającej zmienność tej siły elektromotorycznej, nie będzie sinusoidalna.

Przytem siła elektromotoryczna polaryzacji w zmienności swojej będzie opóźniać się względem prądu; a ponieważ prąd o pewnym kierunku wywołuje siłę elektromotoryczną w odwrotnym kierunku, więc stąd należy przypuszczać, że układ krzywych prądu i siły elektromotorycznej polaryzacji będzie taki, jak wskazano na rys. 198 (nie zwracając uwagi na postać krzywej).



Rys. 199.

Widzimy, że sinusoida  $E_p$  wyprzedza  $i$ . Napięcie na elektrodach wanny elektrolitycznej otrzymamy ze wzoru dla prądu według prawa Ohma:

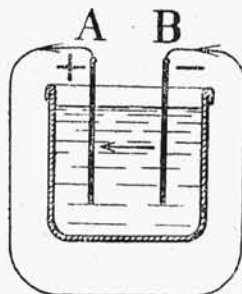
$$i_t = \frac{v_t + E_{pt}}{r},$$

albo:

$$v_t = i_t \cdot r - E_{pt}.$$

Dodając wektory  $(i \cdot r)$  i  $(-E_p)$ , znajdziemy  $v$  (rys. 199). Z rysunku widzimy, że prąd wyprzedza napięcie. Wanna elektrolityczna ma więc na fazę prądu taki sam wpływ, jak kondensator.

**7. Zasady budowy chemicznych źródeł prądu.** Chemiczne źródła prądu składają się zazwyczaj z dwóch ciał stałych (metale albo węgiel) i elektrolitu (rys. 200).



Rys. 200.

Zwykle jedna elektroda jest cynkowa, druga zaś miedziana, ołowiana lub węglowa. Elektrolity również nie są zbyt urozmaicone: kwas siarkowy, roztwór siarczanów cynku lub magnezu, albo też roztwór chlorku amonu lub wodorotlenku potasowego. Nadto we wszystkich w praktyce używanych ogniwach galwanicznych są jeszcze odczynniki, mające na celu usunięcie albo przynajmniej osłabienie polaryzacji, jaka zachodzi w każdym wypadku elektrolizy, a więc też i w ogniwie.

Dla dokładniejszego zrozumienia zjawiska polaryzacji ogniw galwanicznych, rozważmy przemiany, zachodzące w ogniwie, składającym się z płytek miedzianej i cynkowej, pogrążonych w rozcieńczonym kwasie siarkowym.

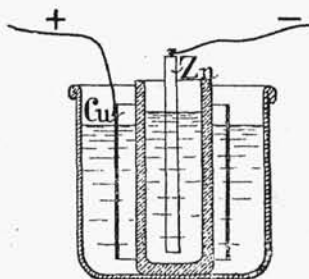
Gdy połączymy końcówki ogniw drutem (rys. 200), to wewnątrz ogniw prąd popłynie od cynku do miedzi. Z prądem przesuwają się jony dodatnie wodoru  $(+H)$   $(+H)$ , a przeciw prądowi — jony ujemne  $(-SO_4)$  reszty kwasowej.

$\text{SO}_4$  łączy się z cynkiem, wytwarzając sól  $\text{ZnSO}_4$ , a wodór osiada w postaci pęcherzyków na miedzi. Wodór ten wywołuje siłę elektromotoryczną polaryzacji, która skierowana jest wbrew prądowi, a więc przeciwko głównej sile elektromotorycznej ogniwa.

W celu uniknięcia tej właśnie polaryzacji ogniwa, stosowane są rozmaite czynniki chemiczne, pochłaniające zawczasu wodór i w ten sposób usuwające polaryzację, tak np. siarczan miedzi, kwas azotowy, dwuchromian potasu, dwutlenek manganu i tlenek miedzi. Wszystkie tego rodzaju ciała nazywają się depolaryzatorami. Najlepszymi depolaryzatorami są roztwory wodne; ciała stałe oczywiście powolniej łączą się z wodorem. Ogniwa bez depolaryzatorów lub z depolaryzatorami działającymi słabo, nazywamy niestałymi, ogniwa zaś z dobrymi depolaryzatorami — stałymi.

Zaznaczyć jednak należy, że niema depolaryzatorów idealnych; ściśle biorąc każde ogniwo polaryzuje się nieco, skutkiem czego jego siła elektromotoryczna podczas przepływu prądu jest zawsze cokolwiek mniejsza od siły elektromotorycznej, która powstaje przy obwodzie otwartym.

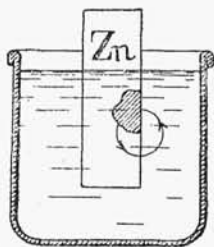
Ażeby zrozumieć dokładnie działanie depolaryzatorów, rozważmy bliżej wpływ depolaryzujący siarczanu miedzi, stosowanego w ogniwie Daniela. Ogniwo to ma dwa naczynia, umieszczone jedno w drugim (rys. 201), naczynie wewnętrzne wykonane z gliny niepolewanej, jest porowate. Do naczynia wewnętrznego nalewamy kwasu siarkowego, w którym pogrąża się pręt cynkowy, do naczynia zaś zewnętrznego nalewa się siarczanu miedzi, w którym pogrąża się blachę miedzianą, zwiniętą cylindrycznie. Kwas siarkowy rozpada się na jony  $(+H)$   $(+H)$  i  $(\text{SO}_4)$ , a siarczan miedzi — na  $(+Cu)$   $(+Cu)$  i  $(-\text{SO}_4)$ .



Rys. 201.

Po zamknięciu obwodu zewnętrznego przez połączenie miedzi z cynkiem za pomocą przewodnika, jony dodatnie przenoszą się w stronę miedzi, a jony ujemne w stronę cynku. Jony  $(+Cu)$  osadzają się na miedzi i tu, nie zmieniając składu chemicznego tej elektrody, nie wywołują oczywiście żadnej polaryzacji. Jony  $(+H)$   $(+H)$  kwasu siarkowego łączą się z płynącym ku nim jonem  $(-\text{SO}_4)$  siarczanu miedzi, tworząc kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a jon  $(-\text{SO}_4)$  kwasu siarkowego wydziela się na cynku, tworząc siarczan cynku  $\text{ZnSO}_4$ . W tego rodzaju ogniwie zamiast kwasu siarkowego może być zastosowany z tymże skutkiem roztwór siarczanu cynku. Na szczególną uwagę zasługuje sprawa, dotycząca cynku, stosowanego w ogniwach.

Zwykły cynk handlowy jest zawsze zanieczyszczony domieszką rozmaitych innych metali. W takich warunkach sztabka cynku, pogrążona np.



Rys. 202.

w roztworze kwasu siarkowego, rozpuszcza się w nim pod wpływem miejscowych prądów elektrycznych. Na rys. 202 widzimy właśnie sztabkę cynku, pogrążoną w kwasie i z boku kawałek obcego metalu; w tych warunkach mamy ogniwo o obwodzie zamkniętym, w którym przebiega prąd tak, jak to widzimy na rys. 202, mianowicie w cieczy płynie on od cynku do metalu obcego. Przy takim prądzie następuje, jak wiadomo, ruch jonów i tworzenie się soli cynku.

Zupełnie czysty cynk nie podlegałby takiemu działaniu kwasu i rozpuszczałby się tylko wtedy, gdyby ogniwo, do którego został użyty, było czynne, t. j. dawało prąd w obwodzie zewnętrznym. W takiż sposób zachowuje się również cynk amalgamowany. Najprostszy sposób amalgamowania polega na nacieraniu cynku pogrążonego w słabym roztworze kwasu siarkowego rtęcią za pomocą szczotki lub kawałka tkaniny; można również do roztopionego cynku dodać 4% rtęci.

Ważne znaczenie posiadają t. zw. ogniwa odwracalne, w których reakcje, zachodzące przy działaniu ogniwa jako źródła prądu, mogą być odwrócone za pomocą przepuszczania przez nie prądu w kierunku odwrotnym względem prądu, który przebiegał przez ogniwo podczas działania jego jako źródła prądu. Idealnie odwracalnym ogniwem może być tylko takie, w którym żaden gaz nie uchodzi na zewnątrz i nie odbywa się dyfuzja lub nieodwracalna reakcja wtórna. Do pewnego stopnia odwracalnymi są np. ogniwa Daniella, tlenowodorowe oraz ołowiowe, znane ogólnie pod nazwą akumulatora ołowiowego.

Dla przykładu weźmy naczynie z rozcieńczonym kwasem siarkowym, w którym pogrążone są dwie płytki platynowe *A* i *B*. Na razie taki układ nie ma żadnej siły elektromotorycznej wypadkowej; jeżeli jednak z postronnego źródła przepuścimy prąd przez elektrolit (rys. 203), to na płytce *A* wydzieli się tlen, a na *B* wodór; jeżeli teraz prąd przerwiemy, to pomiędzy elektrodami otrzymamy napięcie około 1,1 wolta, stanowiące siłę elektromotoryczną polaryzacji, powstałą skutkiem zetknięcia zmienionych chemicznie elektrod z elektrolitem.

Gdy połączymy elektrody drutem (rys. 204), otrzymamy w obwodzie zewnętrznym ogniwa prąd płynący od *A* do *B*, pod wpływem powyższej siły elektromotorycznej. W tych warunkach przyrząd działać będzie jako źródło prądu, zwane ogniwem wodoro-tlenowym. Prąd będzie tu płynął tak

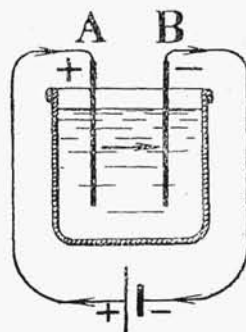


długo, aż cały wodór i tlen, które wydzieliły się na elektrodach i utrzymały na płytach, przejdą z powrotem do roztworu jako jony <sup>1)</sup>).

Tego rodzaju ogniwa nazywamy też niekiedy ogniwami wtórnymi, najczęściej zaś akumulatorami.

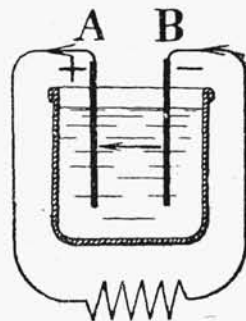
Gromadzenie ciał, wywołujących powstawanie siły elektromotorycznej w akumulatorze za pomocą przepuszczenia przez niego prądu, nazywamy ładowaniem, a korzystanie z akumulatora jako ze źródła prądu — wyładowywaniem. Rys. 203 przedstawia ładowanie akumulatora, rys. zaś 204 wyładowywanie.

W praktyce najczęściej są stosowane akumulatory ołowiowe, w których elektrolitem jest kwas siarkowy, pozatem są jeszcze w użyciu akumulatory żelazno-niklowe z roztworem wodorotlenku potasu.



Rys. 203.

**8. Energetyka zjawisk elektrochemicznych.** Rozważając zjawiska energetyczne przy elektrolizie, należy mieć na względzie dwie postaci energii: cieplną i chemiczną, a następnie pracę prądu elektrycznego. Obie postaci energii i praca prądu mogą być pochłaniane lub wytwarzane w rozważanym przyrządzie elektrolitycznym. Przemiany energetyczne zawsze podlegają prawu zachowania energii, energia więc, dostarczona przyrządowi elektrolitycznemu, równa się energii wytworzonej w tym przyrządzie, i naodwrot, energia, otrzymana z niego, równa się ubytkowi energii w nim zawartej.



Rys. 204.

Niech będzie  $v$  napięcie na elektrodach przyrządu elektrolitycznego (rys. 196),  $i$  natężenie prądu,  $r$  — opór wewnętrzny, a  $E$  siła elektromotoryczna wypadkowa, powstająca w tym przyrządzie, może mieć ona kierunek zgodny z prądem, lub też przeciwny prądowi.

Moc prądu dostarczoną przyrządowi wyrażamy wzorem:

$$v i.$$

Moc prądu wytwarzającą ciepło Joule'a jest:

$$i^2 r,$$

a moc energii, pochłaniania lub otrzymywana pod wpływem siły elektromotorycznej  $E$ , jest:

$$\pm E i.$$

<sup>1)</sup> W wykonaniu praktycznym ogniwa wodorotlenowe zaopatrują się w zbiornik gazów nad płytkami, a same płytki pokrywają się czernią platynową, która pochłania wielką ilość gazów.

Wtedy na zasadzie prawa zachowania energii otrzymamy:

$$vi = i^2 r \pm Ei.$$

Wzór powyższy wyraża przemiany energetyczne zachodzące w odbiorniku prądu, jakoteż i w źródle prądu. Gdy mamy odbiornik — wannę elektrolityczną — to iloczyn  $vi$  jest wielkością dodatnią; we wzorze powyższym tę moc prądu dostarczamy do przyrządu. Gdy zaś chodzi o źródło prądu — ogniwo galwaniczne — to  $vi$  będzie ujemne; iloczyn ten wyraża wtedy moc prądu, otrzymywaną z tego źródła.

Zastanawiając się dokładniej nad znaczeniem iloczynu  $Ei$ , dochodzimy do wniosku, że wyraża on moc energii chemicznej, znikającej lub powstającej w przyrządzie elektrolitycznym.

Jest to jednak zupełnie słuszne tylko wtedy, gdy siła elektromotoryczna  $E$  wyraża jedynie siłę elektromotoryczną polaryzacji. W rzeczywistości, oprócz siły elektromotorycznej polaryzacji, wchodzi tu w grę jeszcze siły elektromotoryczne Peltier'a, które wywołują przemiany pracy prądu na ciepło i odwrotnie.

Są takie układy ciał, przy których siły elektromotoryczne Peltier'a mają wartość bardzo małą w porównaniu do całej siły elektromotorycznej, wytwarzającej się w przyrządzie elektrolitycznym. Wtedy twierdzimy, że iloczyn  $Ei$  prawie dokładnie wyraża moc prądu, powstającą z energii chemicznej, lub też wytwarzającą energję chemiczną.

W tym przypadku możemy rozważania nasze o przemianach energii posunąć dalej i za lordem Kelvinem obliczyć wielkość siły elektromotorycznej  $E$ , opierając się na wiadomościach o energii reakcji chemicznych, przy których ta siła elektromotoryczna powstaje.

Energja, wytwarzana lub pochłaniana podczas reakcji chemicznych, określa się ilością ciepła, wydzielonego lub pochłanianego, gdy gram, równoważnik jednego z ciał, bierze udział w reakcji. Oznaczamy tę ilość ciepła, wyrażoną w kilogram-kalorjach przez  $C$ .

Ilość elektryczności, która musi przepłynąć przez roztwór, aby wydzielić jeden gram-równoważnik jonu wynosi 96500 kulombów, praca więc elektryczności w dżaulach wyrazi się wzorem:

$$E \cdot 96500,$$

a równoważna ilość ciepła w kalorjach kilogramowych wzorem:

$$\frac{E \cdot 96500 \cdot 0,24}{1000}.$$

Na zasadzie prawa zachowania energii otrzymujemy:

$$\frac{E \cdot 96500 \cdot 0,24}{1000} = C,$$

a więc:

$$E = 0,0432 \cdot C.$$

Założmy np., że mamy ogniwo, składające się z miedzi i cynku po-grążonych w kwasie siarkowym. Jak wiemy, wodór wydzielać się będzie na miedzi, a cynk z resztą kwasu utworzy siarczan cynku. Reakcja tworzenia się siarczanu cynku wyzwoli więcej energii, niż jej pochłonie rozkład kwasu siarkowego; różnica wyniesie 19 kaloryj kilogramowych na jeden gramowy równoważnik roztworzonego cynku. Kosztem tej wolnej energii powstanie praca prądu elektrycznego, a siła elektromotoryczna ogniwa będzie:

$$E = 0,0432 \cdot 19 = 0,815 \text{ wolta.}$$

Jest to siła elektromotoryczna, jaka wytworzy się przy obwodzie zewnętrznym przerwany, gdy niema polaryzacji.

Ze względu jednak na obecność sił elektromotorycznych drugorzędnych o charakterze sił elektromotorycznych Peltie'a, rzeczywista siła elektromotoryczna tego ogniwa wyniesie około 1 wolta.

Najdokładniej za pomocą powyższego wzoru daje się określić siła elektromotoryczna ogniwa Daniell'a, w którym Zn przechodzi w  $\text{ZnSO}_4$ , a Cu wydziela się z  $\text{CuSO}_4$ ; przemianę tę możemy wyrazić wzorem:



Doświadczenia wykazują, że przy takiej przemianie bez udziału prądu wydzieli się 25,05 kilogramokaloryj ciepła, gdy w reakcji bierze udział jeden gramorównoważnik miedzi i cynku.

Na zasadzie powyżej wyprowadzonych wzorów otrzymamy:

$$E = 0,0433 \cdot 25,05 = 1,08 \text{ V.}$$

Na szczególną uwagę zasługuje jeszcze pogląd na przemiany energietyczne przy elektrolizie i sposób obliczania sił elektromotorycznych, oparty na podstawie teorii osmotycznej.

Widzieliśmy wyżej, że zjawiska elektrolityczne można uważać jako przejście cząsteczek ciał ze stanu jednej koncentracji w inną, z jednej prężności osmotycznej w inną, lub ze stanu stałego do roztworu, również jako przejście z pod pewnej prężności roztwórczej do prężności osmotycznej w roztworze.

Przez analogję można zastosować do tych zjawisk te same prawa, jakie stosują się do gazów doskonałych. Równanie zasadnicze, określające stan gazu doskonałego, jest jak wiadomo następujące:

$$p \cdot v = R \cdot T,$$

gdzie  $p$  — prężność,  $v$  — obojętność zajęta przez cząstkę gramową gazu,  $T$  — temperatura bezwzględna gazu,  $R$  — stała jednakowa dla wszystkich gazów doskonałych.

Ponieważ przy  $T = 273^\circ$  (t. j.  $0^\circ$  Celsiusza) wzór będzie:

$$p_0 \cdot v_0 = R \cdot 273^\circ,$$

przeto

$$R = \frac{p_0 \cdot v_0}{273}.$$

Dokonane pomiary stwierdziły, że w  $1 \text{ cm}^3$  tlenu przy temperaturze  $0^\circ$  i prężności jednej atmosfery znajduje się  $0,00143011 \text{ gr}$  gazu. Wobec tego  $1 \text{ gr}$  zajmuje objętość  $699,3 \text{ cm}^3$ , a jedną gramocząsteczką, zawierającą  $2 \times 16 = 32 \text{ gr}$ , zajmuje objętość  $22350 \text{ cm}^3$ . Objętość ta, jak wspomniano wyżej, stosuje się do wszystkich gazów doskonałych. Mając tę liczbę, możemy obliczyć stałą  $R$ .

Ponieważ  $p_0 \cdot v_0$  wyraża się w jednostkach pracy, możemy ten iloczyn wyrazić np. w dżaulach ( $1 \text{ dżaul} = 10^7 \text{ ergów} = \frac{1}{981000} \cdot 10 \text{ kgcm}$ ).

$$p_0 \cdot v_0 = 1,0336 \cdot 22350 \text{ kgcm},$$

co stanowi:

$$2270 \text{ dżaulów}.$$

Stała  $R$  będzie:

$$R = \frac{p_0 \cdot v_0}{273} = \frac{2270}{273} = 8,31 \text{ dżaulów na } 1^\circ.$$

Wzór charakterystyczny dla gazów będzie w tym razie

$$p \cdot v = 8,31 \cdot T.$$

Iloczyn  $p \cdot v$  wyraża się w dżaulach i stosuje się do jednej cząsteczki gramowej gazu.

Jeżeli chcemy obliczyć pracę  $A$ , wykonaną przez gaz przy jego rozszerzaniu się od prężności  $p_2$  do prężności  $p$ , przy stałej temperaturze, to pracę tę wyrazić możemy całką:

$$A = \int_{p_1}^{p_2} v \, dp.$$

Ponieważ z równania powyższego:

$$v = \frac{83,1 \cdot T}{p},$$

przeto:

$$A = \int_{p_1}^{p_2} \frac{8,31 \cdot T}{p} \cdot dp = 8,31 \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Zastępując logarytm naturalny dziesiętnym, otrzymamy:

$$A = \frac{83,1}{0,4343} \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1} = 19,15 \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Wzór ten można zastosować do obliczenia energii, która przetwarza się w pracę prądu przy elektrolizie. Załóżmy np., że mamy ogniwo koncentracyjne: jedyna siła elektromotoryczna, pochodzi od zetknięcia roztworów tej samej soli o różnym stężeniu.

Oznaczamy przez  $E$  siłę elektromotoryczną, przez  $w$  — wartościowość cząsteczki jonu, a przez  $m$  — liczbę cząsteczek ciała rozpuszczonego, która przechodzi z części naczynia, gdzie mamy większe stężenie, do tej części, gdzie stężenie jest mniejsze, w czasie, kiedy na elektrodach wydzielą się jedna cząsteczka.

Ilość elektryczności, która wtedy przepłynie przez elektrolit będzie:

$$96500 \cdot w.$$

Praca zaś wynosi:

$$E \cdot 96500 \cdot w.$$

Energję, jaka powstała przy wyrównywaniu się stężeń w elektrolicie, możemy wyrazić, stosując wzór wyprowadzony dla gazów:

$$A = 19,15 \cdot m \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Na podstawie prawa zachowania energii otrzymamy:

$$E \cdot 96500 \cdot w = 19,15 \cdot m \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$

czyli:

$$E = 0,0001982 \cdot \frac{m}{w} \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Prężności osmotyczne są proporcjonalne do stężeń, jeżeli więc stężenia oznaczmy przez  $s_2$  i  $s_1$ , to otrzymamy:

$$E = 0,0001982 \cdot \frac{m}{w} \cdot T \cdot \log \frac{s_2}{s_1}.$$

Przykład. Ogniwo jest utworzone z siarczanu miedzi o dwóch różnych stężeniach: w jednej części naczynia (rys. 187)<sup>1)</sup> znajduje się np. roztwór 10 gr w litrze, w drugiej zaś 1 gr w litrze. Doświadczalnie stwierdzono, że przy wydzielaniu się jednej gramocząsteczki miedzi na elektrodzie, różnica gęstości roztworów zmniejsza się w ten sposób, jak gdyby z roztworu gęstszego przeszło 1,2 cząsteczki gramowej jonów soli do roztworu rzadszego.

Mamy więc  $s_2 = 10$ ,  $s_1 = 1$ ,  $m = 1,2$ : miedź jest tu dwuwartościowa, przeto  $w = 2$ . Temperaturę przyjmujemy zwykłą pokojową  $18^\circ \text{C}$ ., a więc  $T = 291^\circ$ .

<sup>1)</sup> W celu odprowadzania prądu z jednej i z drugiej strony pogrążone są płytki miedziane.

Siła elektromotoryczna według powyższego wzoru wypada:

$$E = 0,0001982 \cdot \frac{1,2}{2} \cdot 291 \cdot \log 10 = 0,0346 V.$$

---

Stosując wzór sił elektromotorycznych do przypadku, gdy chodzi o siłę elektromotoryczną, jaka powstaje pomiędzy metalem a roztworem, możemy oznaczyć przez  $P$  prężność roztwórczą metalu, a przez  $p$  — prężność osmotyczną roztworu; wtedy dla wyrażenia siły elektromotorycznej otrzymamy wzór następujący:

$$E = 0,0001982 \cdot \frac{1}{w} \cdot T \cdot \log \frac{P}{p}.$$

Wielkość  $m$  jest tutaj jednostką. We wzorze tym prężność roztwórczą  $P$  metalu jest nieznana, możemy więc zastosować go do obliczenia wielkości  $P$ , gdy wartości innych czynników są znane z odpowiednich pomiarów.

---