

DYNAMIKA REAKCJI CHEMICZNYCH

A. Wykład

6.1. Kinetyka reakcji

Reakcje chemiczne przebiegają z szybkością zależną od warunków, a więc od temperatury, stopnia wzajemnego przenikania się substratów (zależnego od ich stanu skupienia, szybkości dyfuzji, stopnia rozwinięcia powierzchni itp.), stężenia tych substratów, obecności substancji pozornie nie biorących udziału w reakcji chemicznej (tzw. katalizatorów) oraz od szeregu innych czynników. Z obserwacji powszechnie znanych reakcji chemicznych wiemy, że niektóre z nich przebiegają bardzo szybko, robiąc wrażenie procesów zachodzących momentalnie, inne przebiegają wolniej — w ciągu minut, godzin, dni czy lat, znane są także reakcje, które pozornie w ogóle nie przebiegają, szybkość ich jest bowiem niezwykle mała.

Do bardzo szybko przebiegających procesów chemicznych należą reakcje między jonami w roztworach, np. reakcje zobojętniania czy reakcje wymiany, prowadzące do wytrącania się trudno rozpuszczalnych związków. Procesy te przebiegają w ciągu ułamków sekundy, a więc tak prędko, że szybkość ich nie może być zmierzona zwykłymi metodami. Reakcje polimeryzacji czy polikondensacji zachodzą z reguły wolniej, w ciągu godzin lub nawet dni. Reakcja między tlenem a wodorem w fazie gazowej pod normalnym ciśnieniem i w temperaturze pokojowej przebiega niezwykle powoli, jeśli nie jest zapoczątkowana np. wyładowaniem elektrycznym. W ciągu wielu lat nie można stwierdzić analitycznie zmiany stężenia wodoru czy tlenu w ich mieszaninie.

Szybkość reakcji chemicznej wyrażamy liczbą drobin (w molach), które w jednostce czasu uległy przemianom.

Jest oczywiste, że szybkość procesu musi między innymi zależeć od liczby zderzeń między reagującymi drobinami w jednostce czasu. Zderzenia te są nieodzownym warunkiem przebiegu procesu chemicznego. A więc szybkość reakcji musi zależeć od stanu skupienia i od wzajemnego przenikania się substratów reakcji.

Najdogodniejsze warunki do zderzeń występują wtedy, gdy układ substratów przenika się drobinowo, stanowiąc jedną fazę ciekłą lub gazową, czyli wówczas, gdy oba substraty są rozpuszczone w cieczy lub stanowią mieszaninę gazów. W takich warunkach dochodzi do zderzeń między drobinami w całej objętości układu. Jednak nie zawsze w przypadku

drobinowego przenikania się substratów istnieją warunki umożliwiające zderzanie się drobin. Gdy np. układ substratów stanowi roztwór stały, to mimo drobinowego przenikania zderzenia są niezwykle rzadkie wskutek bardzo ograniczonych możliwości występowania ruchu postępowego drobin.

Często się jednak zdarza, że substraty nie stanowią układu jednofazowego, a są rozdzielone pomiędzy dwie fazy. Drobin substratów zderzają się wówczas jedynie na granicy faz, pod warunkiem, że co najmniej jeden substrat znajduje się w fazie płynnej, w której drobin mają nieograniczoną swobodę ruchu, a więc w fazie ciekłej lub gazowej, gdyż tylko wtedy jest zapewniony stały dopływ drobin reagujących do granicy faz; drugi natomiast substrat może być ciałem stałym. Liczba zderzeń zależy m.in. od wielkości powierzchni granicznej, a więc od stopnia rozdrobnienia fazy stałej. Gdy oba substraty są ciałami stałymi, zderzenia między drobinami na granicy faz są bardzo rzadkie.

Są jednak reakcje, które polegają na rozpadzie drobin substratu na produkty reakcji lub na zmianie budowy drobin substratu (izomeryzacja). Takie procesy nie są na ogół warunkowane liczbą zderzeń i mogą przebiegać równie dobrze w fazie gazowej, jak ciekłej lub stałej.

Ważnym czynnikiem wpływającym na liczbę zderzeń między drobinami w jednostce czasu jest ich stężenie, wyrażone liczbą drobin w molach na jednostkę objętości. W układach gazowych stężenie molowe jako proporcjonalne do ciśnienia cząstkowego gazu p' [$p' = (n'/v)RT$] zastępuje się często ciśnieniem cząstkowym gazu. W układach ciekłych liczbę drobin w jednostce objętości wyrażamy w postaci stężenia molowego. Oczywiście im wyższe są ciśnienia cząstkowe lub im wyższe są stężenia molowe, tym większa jest w jednostce czasu liczba zderzeń między drobinami.

W układzie wielofazowym obok czynnika zagęszczenia drobin substratów w poszczególnych fazach ma również znaczenie wielkość powierzchni granicznej, na której dochodzi do zderzeń. Im bardziej jest rozwinięta ta powierzchnia, tym więcej drobin znajduje się na niej i tym częstsze są zderzenia.

Innym ważnym czynnikiem decydującym o liczbie zderzeń jest prędkość ruchu postępowego reagujących drobin, zależna od temperatury. Im temperatura jest wyższa, tym większa jest prędkość ruchu drobin i tym częstsze są zderzenia.

Reasumując stwierdzamy zatem, że liczba zderzeń jest jednym z ważniejszych czynników decydujących o szybkości przebiegu reakcji i zależy od wzajemnego przenikania się drobin, ich zagęszczenia, wyrażonego ciśnieniem cząstkowym lub stężeniem molowym, od temperatury oraz ewentualnie od wielkości powierzchni granicznej, dzielącej poszczególne fazy układu substratów.

Zderzenie jako takie niekoniecznie powoduje przemianę chemiczną, nawet wówczas, gdy zderzają się drobin dwóch substratów reagujących w zasadzie z sobą. Spośród zderzeń wyróżniamy więc *zderzenia skuteczne*, tj. te, które prowadzą do przemiany. Szybkość reakcji zależy bezpośrednio od liczby zderzeń skutecznych w jednostce czasu. Należy podkreślić, że wymienione czynniki, takie jak wzajemne przenikanie się substratów lub zagęszczenie drobin, wpływają na ogólną liczbę zderzeń, a tym samym na liczbę zderzeń skutecznych, nie zmieniając jednak ułamka zderzeń skutecznych (stosunku liczby zderzeń skutecznych do ogólnej liczby zderzeń). Temperatura natomiast wpływa nie tylko na liczbę zderzeń, ale również na ułamek zderzeń skutecznych, gdyż określa ona stan energetyczny drobin.

Przemiany chemiczne, których bilans materiałowy jest wyrażony równaniem reakcji, mają mechanizm z reguły bardzo złożony, którego prawie nigdy nie można bezpośrednio odczytać z bilansowego równania procesu. Nawet wówczas, gdy równanie jest bardzo proste, np. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, proces przebiega w sposób bardziej złożony niż można by wnioskować na podstawie sumarycznego równania reakcji. Okazuje się bowiem, że zderzenie między drobiną wodoru a drobiną chloru nie prowadzi bezpośrednio do otrzymania drobin chlorowodoru (patrz § 6.8). Z drugiej zaś strony w wielu przypadkach bardzo złożonych równań bilansowych szybkość procesu zależy od stężenia tylko jednego z substratów. Z reguły stwierdzamy, że na sumaryczny proces, zapisany równaniem reakcji, składa się wiele reakcji pośrednich. Szybkość przemiany możemy określić dokładnie dopiero wówczas, gdy poznamy reakcje pośrednie oraz czynniki, od których zależy ich przebieg. Okazuje się, że szybkość prowadzonego procesu zależy przede wszystkim od szybkości przebiegu najwolniejszej reakcji pośredniej. Badanie pośrednich stadiów przemiany (przebiegających często momentalnie), w wyniku których powstają rozpadające się natychmiast ugrupowania atomów, jest jednak niezwykle trudne. Jedynie dla niewielkiej liczby stosunkowo bardzo prostych reakcji udało się dokładnie poznać mechanizm ich przebiegu.

Rozpatrywanie szybkości reakcji jest dodatkowo komplikowane tym, że z reguły obok reakcji głównej przebiega reakcja odwrotna oraz procesy uboczne, nie prowadzące do uzyskania głównych produktów reakcji; często też produkty przemian reagują dalej w reakcjach wtórnych. W sposób stosunkowo prosty, choć czysto formalny, można przedstawić jedynie szybkość tzw. *reakcji izolowanych*, w których poza głównym kierunkiem przebiegu reakcji nie ma żadnych procesów ubocznych. Te właśnie względy zmuszają nas do nieco formalnego traktowania problemów kinetyki chemicznej.

Nie wchodząc bliżej w zagadnienia mechanizmu procesu można pod względem kinetycznym w sposób formalny podzielić reakcje, przebiegające w jednofazowym układzie substratów, na klasy. Procesy chemiczne, których szybkość zależy od stężenia (w pierwszej potęgze) jednej substancji, będziemy nazywać *reakcjami pierwszego rzędu*. Drugą klasę przemian stanowią tzw. *reakcje drugiego rzędu*, których szybkość jest proporcjonalna do iloczynu stężeń dwóch substancji albo do kwadratu stężenia jednej. Analogicznie *reakcją trzeciego rzędu* nazwiemy reakcję, której szybkość jest proporcjonalna albo do iloczynu stężeń trzech substancji, albo do iloczynu kwadratu stężenia jednej i stężenia drugiej, albo do trzeciej potęgi stężenia jednej substancji.

Rzędowość reakcji jest często związana z charakterem najwolniejszego procesu pośredniego. Jeżeli zdecydowanie najwolniejszym stadium pośrednim reakcji jest reakcja rozpadu czy izomeryzacji związku pośredniego, to wartość szybkości całej reakcji zależy od stężenia jednej tylko substancji. Jeżeli to najwolniejsze stadium pośrednie jest przemianą przebiegającą między dwiema drobinami, to oczywiście szybkość całej reakcji wyraża się zależnością typową dla reakcji drugiego rzędu. Podobnie, do reakcji trzeciego rzędu należą reakcje, w których zdecydowanie najwolniejszym procesem pośrednim jest proces zachodzący z udziałem trzech drobin. Zdarza się jednak, że wśród procesów pośrednich stwierdzamy występowanie dwóch procesów powolnych, z których jeden jest aktem rozpadu lub izomeryzacji, a drugi reakcją międzydrobinową. W takim przypadku rzędowość reakcji może się wyrazić liczbą niecałkowitą.

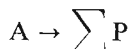
Eksperymentalne wyznaczanie szybkości procesu chemicznego polega na analitycznym

określeniu zmniejszenia się stężenia substratów lub zwiększenia się stężenia produktów w jednostce czasu. Pomiarów dokonuje się z reguły w stałej temperaturze umieszczając naczynie reakcyjne w termostacie. Metoda analityczna musi być nie tylko dostatecznie czuła i dokładna, ale również nie powinna naruszać przebiegu procesu.

W dalszych rozważaniach rozpatrzmy przykładowo reakcje pierwszego rzędu i reakcje innych rzędów.

Reakcjami pierwszego rzędu nazywamy reakcje, których szybkość v znaleziona eksperymentalnie jest proporcjonalna do pierwszej potęgi stężenia reagującej substancji.

Podstawowym typem przemiany pierwszego rzędu jest tzw. *reakcja jednodrobinowa*, w której drobina A rozpada się na sumę produktów reakcji $\sum P$ w myśl schematu:



Jeżeli przez c_A oznaczymy stężenie substancji A, a przez t — czas, to równanie szybkości reakcji można przedstawić wzorem:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (6.1)$$

gdzie k jest współczynnikiem proporcjonalności, tzw. *stałą szybkości reakcji*, której wartość, charakterystyczna dla każdej konkretnej reakcji, ujmuje kinetyczne cechy przemiany w ramach określonej rzędowości tej przemiany.

Widzimy zatem, że spadek stężenia dc_A w ciągu okresu czasu dt jest proporcjonalny do stężenia c_A reagującej substancji w chwili t .

Całkując równ. (6.1) w granicach od stężenia c_1 , odpowiadającego czasowi t_1 , do stężenia c_2 , odpowiadającego czasowi t_2 , otrzymujemy:

$$\begin{aligned} -\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc_A}{c_A} &= k \int_{t_1}^{t_2} dt \\ -(\ln c_2 - \ln c_1) &= k(t_2 - t_1) \end{aligned}$$

Z tego równania można wyznaczyć wartość stałej szybkości reakcji. Dla omawianych reakcji pierwszego rzędu, zamieniając logarytm naturalny na dziesiętny, otrzymujemy:

$$k = \frac{2,303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{c_1}{c_2} \quad (6.2)$$

Wielkością charakteryzującą szybkość przebiegu reakcji jest tzw. *okres półtrwania*, tj. czas potrzebny do tego, aby połowa reagującej substancji uległa przemianie. W przypadku reakcji pierwszego rzędu okres półtrwania może być wyznaczony z podanego równania na stałą szybkości reakcji. Podstawiając wartości: $t_2 - t_1 = t_{1/2}$, $c_1 = 1$, $c_2 = 1/2$, otrzymujemy:

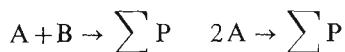
$$k = \frac{2,303}{t_{1/2}} \log \frac{1}{1/2} = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Stąd:

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (6.3)$$

Do tego typu reakcji pierwszego rzędu zaliczamy jądrowe reakcje rozpadu promieniotwórczego i niezbyt wielką liczbę zwykłych reakcji chemicznych. Jako przykłady można by tu przytoczyć reakcje rozpadu: arsenowodoru oraz pięciotlenku azotu.

Dużo liczniejszą grupę reakcji stanowią reakcje drugiego rzędu. Reakcjami drugiego rzędu nazywamy reakcje, których doświadczalnie oznaczona szybkość jest proporcjonalna do iloczynu stężeń w pierwszej potęgze dwóch substancji A i B albo do kwadratu stężenia jednej substancji. Podstawowym typem takiej przemiany jest tzw. *reakcja dwudrobinowa* o mechanizmie zgodnym ze schematami:



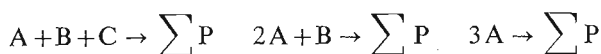
Jeżeli szybkość reakcji zależy od stężenia dwóch substratów A i B, równanie reakcji drugiego rzędu przedstawia się następująco:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B \quad (6.4)$$

Jeżeli szybkość reakcji zależy jedynie od stężenia jednej substancji A, równ. (6.4) przyjmuje postać:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad (6.5)$$

Analogicznie, jeżeli szybkość reakcji zależy od iloczynu stężeń trzech substancji A, B, C, od iloczynu kwadratu stężenia substancji A i stężenia substancji B lub od stężenia w trzeciej potęgze jednej substancji A, to reakcję nazywamy reakcją trzeciego rzędu. Podstawowym typem tej przemiany jest *reakcja trójdrobinowa*, przebiegają zgodnie ze schematami:



Szybkość takiej reakcji przedstawia się wzorami:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_Bc_C \quad (6.6)$$

lub:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2c_B \quad (6.7)$$

lub wreszcie:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3 \quad (6.8)$$

Podobnie można przedstawić zależności na szybkości reakcji czwartego i wyższych rzędów. W praktyce jednak nie spotyka się reakcji rzędu wyższego niż trzeci.

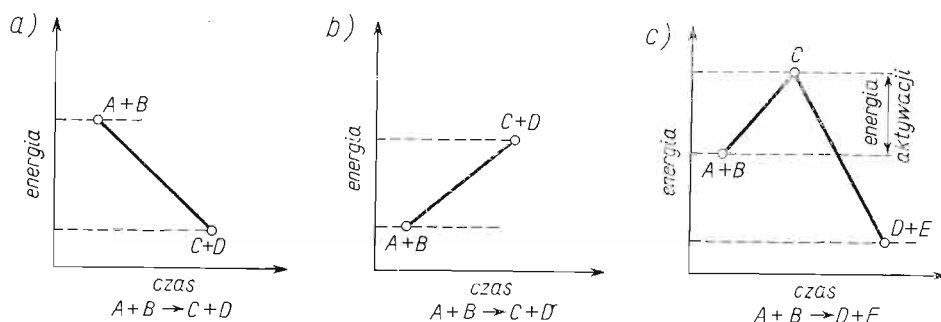
Okresy półtrwania reakcji wyższych rzędów zależą od stężenia substratów, co pozwala na odróżnienie reakcji pierwszego rzędu od reakcji wyższych rzędów.

Czasem zdarza się, że szybkość reakcji nie zależy w ogóle od stężenia; mówimy wówczas, że mamy do czynienia z *reakcją zerowego rzędu*.

Przytoczone równania kinetyczne są w pełni słuszne tylko dla roztworów nieskończenie rozcieńczonych ($c \rightarrow 0$). Dla roztworów bardziej stężonych zamiast stężeń należy operować odpowiednimi aktywnościami stężeniowymi a_c . Dla reakcji n -tego rzędu mamy wówczas:

$$-\frac{da_c}{dt} = ka_c^n$$

Od dawna jest znany dodatni wpływ wzrostu temperatury na szybkość procesu chemicznego. Wzrost temperatury jest równoznaczny ze zwiększeniem się energii kinetycznej drobin, a co za tym idzie ze wzrostem ich prędkości. Ten wzrost prędkości powoduje z kolei zwiększenie się liczby zderzeń między reagującymi drobinami oraz zwiększenie ułamka zderzeń skutecznych. Dlatego zależność między zmianą temperatury a zmianą szybkości reakcji jest dość złożona. Stwierdzono, że w przybliżeniu szybkość reakcji wzrasta około 2–4-krotnie przy podniesieniu temperatury o 10°C . Arrhenius podał dokładniejszy wzór, zgodnie z którym stała szybkości reakcji k zależy od temperatury i od energii aktywacji. *Energia aktywacji* jest to energia potrzebna do utworzenia niestabilnego związku pośredniego, którego stan energetyczny jest wyższy od stanu energetycznego tak substratów jak i produktów. Na rysunku 6.1 przedstawiono schemat przebiegu reakcji



Rys. 6.1. Schematy energetycznego przebiegu reakcji: a) reakcja egzoenergetyczna, b) reakcja endoenergetyczna, c) reakcja przebiegająca poprzez energetycznie bogatsze stadium pośrednie (z aktywacją)

poprzez energetycznie bogatsze stadium pośrednie i oznaczono wartość energii odpowiadającą energii aktywacji, która jest różnicą między stanem energetycznym substratu a stanem bogatszego energetycznie stadium pośredniego. Wzór Arrheniusa na zależność stałej szybkości reakcji k od energii aktywacji i temperatury ma postać:

$$k = se^{-\Delta H_a/RT} \quad (6.9)$$

W równaniu tym s jest stałą, e — podstawą logarytmów naturalnych, ΔH_a — energią aktywacji. Po zlogarytmowaniu równ. (6.9) otrzymamy:

$$\ln k = -\frac{\Delta H_a}{RT} + \ln s \quad (6.10)$$

Różniczkując równ. (6.10) względem temperatury uzyskujemy zależność:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2}$$

Całkując to równanie w granicach od T_1 do T_2 przy założeniu, że $\Delta H_a = \text{const}$, otrzymujemy ostatecznie:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H_a}{2,303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \quad (6.11)$$

Na podstawie przedstawionych równań, a zwłaszcza równ. (6.11), można obliczyć stałą szybkości reakcji w dowolnej temperaturze T_2 , jeśli jest znana jej wartość w temperaturze T_1 oraz wartość energii aktywacji.

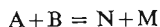
6.2. Kataliza

Szybkość procesu chemicznego może być modyfikowana nie tylko zmianą temperatury, ale również wprowadzeniem do środowiska reakcji pewnych substancji, w których obecności kinetyka przemiany ulega zasadniczej zmianie. Substancje te, zwane *katalizatorami* (przyspieszają proces) lub *inhibitorami* (zwalniają proces), bilansują się z reguły w równaniu reakcji chemicznej w ten sposób, iż ilość ich po stronie substratów i po stronie produktów jest taka sama. Można zatem stwierdzić, że katalizatory (czy inhibitory) mogą nie być uwzględniane w równaniu bilansu przemiany chemicznej.

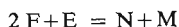
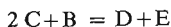
Mechanizm działania katalizatorów jest najrozmaitszy. Najczęściej jednak się zdarza, iż katalizator powoduje albo odpowiednie odkształcenie (wzbogacenie energetyczne drobin substratów) czyniąc je bardziej podatnymi na działanie reagentów, albo też bierze udział w przemianie chemicznej, a ściślej mówiąc w jakimś jej określonym stadium, powodując zmianę drogi reakcji, która pod jego wpływem przebiega przez inne, szybsze stadia pośrednie.

Szczególnym przykładem katalizatorów powodujących odkształcenie drobin substratu są niektóre kontakty — ciała stałe przyspieszające reakcje przebiegające w fazie gazowej lub w roztworze. Należy do nich m.in. platyna w postaci litej lub rozdrobnionej (czerń platynowa). Przypuszcza się np., że mechanizm katalitycznego działania platyny w reakcji utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki polega na adsorpcji SO_2 na powierzchni fazy metalicznej, a następnie jego dyfuzji do tzw. *miejsz aktywnych* na granicy faz, w których resztkowe pola elektryczne są szczególnie duże. Pod ich wpływem drobina gazowego SO_2 ulega deformacji. Zderzenie się na granicy fazowej takiej zdeformowanej drobinie z drobiną tlenu powoduje utworzenie trójtlenku siarki, który jako bardziej symetrycznie zbudowany i mniej podatny na odkształcające działanie granicy fazowej desorbuje się z powierzchni platyny.

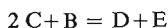
Zupełnie inny jest mechanizm działania substancji katalizujących znajdujących się w tej samej fazie co układ reagujący. Jeśli przemiana przebiega wolno wskutek tego, iż szybkość jednej z reakcji pośrednich jest znacznie mniejsza od szybkości wszystkich innych stadiów przemiany, to przez wprowadzenie dodatkowego substratu, który spowoduje ominięcie tego wolnego stadium, można doprowadzić do zasadniczej zmiany szybkości przebiegu całego procesu. Rozpatrując to zagadnienie ogólnie, można wyobrazić sobie przemianę przebiegającą zgodnie z równaniem bilansowym:



Niech przemiana ta przebiega przez stadia pośrednie:

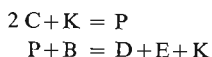


Przypuśćmy, że najwolniejsze stadium tej reakcji stanowi przemiana:



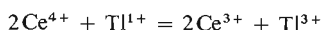
Jeżeli pozostałe stadia pośrednie są reakcjami przebiegającymi szybko, to szybkość całej reakcji będzie taka jak szybkość stadium najwolniejszego. Jeżeli wprowadzimy do mieszaniny substratów rozpatrywanej reakcji dodatkowy substrat K, który bierze udział

w reakcjach pośrednich tak, że zostanie ominięte najwolniejsze stadium pośrednie, to zamiast przemiany $2C + B = D + E$ będą przebiegać szybkie reakcje pośrednie:

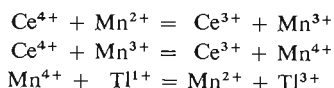


Jak widzimy, substancja K biorąc udział w tej reakcji nie zużywa się, a jednocześnie zamienia stadium powolne na dwa stadia szybkie, zwiększając w sposób zasadniczy szybkość reakcji ogólnej.

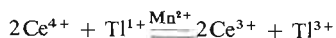
W podobny sposób katalizator może wywoływać zmianę rzędowości przemiany. Można to zilustrować na następującym przykładzie. Utlenianie jonów talawych za pomocą jonów cerowych przebiega powoli, gdyż reakcja ta jest przemianą trójdrobinową i jej szybkość jest związana z prawdopodobieństwem jednoczesnego zderzenia trzech jonów, zgodnie z równaniem:



W obecności jonów manganawych reakcja ta przebiega jako cykl przemian dwudrobinowych, opartych na dużo bardziej prawdopodobnych, a stąd i częstszych, zderzeniach między dwoma jonami:

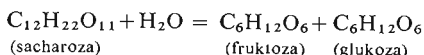


Dodając stronami równania bilansowe przemian pośrednich otrzymujemy:



Często dla zaznaczenia, że reakcja przebiega w obecności katalizatora, wpisujemy jego symbol nad znakiem równości. Reakcja utleniania jonów talawych solami cerowymi w obecności soli manganawej jako katalizatora przebiega bez porównania szybciej, ze względu na zmianę rzędowości przemiany.

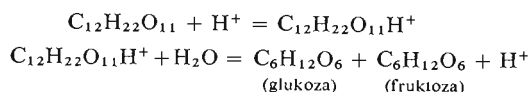
Innym przykładem działania katalitycznego, przy zachowaniu nie zmienionej rzędowości reakcji, może być często obserwowana, zwłaszcza w procesach, w których biorą udział złożone związki węgla, kataliza jonami wodorowymi. Przykładem może być reakcja inwersji sacharozy, przebiegająca zgodnie z równaniem:



Ponieważ stężenie wody będącej w dużym nadmiarze można przyjąć za stałe, więc:

$$\frac{-dc}{dt} = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

Protony, ze względu na brak powłok elektronowych, są wiązane znacznie łatwiej niż inne jony lub rodniki. Dlatego też w obecności kationów wodorowych reakcja inwersji sacharozy przebiega szybciej, zgodnie z równaniami:



Z równania na stałą równowagi pierwszego z tych procesów wynika, że $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{H}^+] = K[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}^+]$. Szybkość drugiej reakcji, która jest właściwą przemianą inwersji,

przedstawia się następująco:

$$\frac{-dc}{dt} = k' [C_{12}H_{22}O_{11}H^+][H_2O]$$

Wstawiając zamiast nieznanego stężenia produktu przejściowego $[C_{12}H_{22}O_{11}H^+]$ wartość z równania równowagowego, otrzymujemy zależność na szybkość reakcji:

$$\frac{-dc}{dt} = k' K [C_{12}H_{22}O_{11}][H^+][H_2O]$$

Jeżeli w środowisku reakcji katalizujące (a więc odtwarzające się w procesie) kationy wodorowe znajdują się w obecności dużych ilości wody, to można przyjąć, że:

$$[H^+] = \text{const} \quad [H_2O] = \text{const}$$

Zapisując wszystkie wartości stałe z równania na szybkość reakcji chemicznej w postaci jednej stałej, mamy:

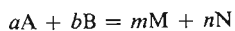
$$\frac{-dc}{dt} = k [C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Stwierdzamy zatem, że w obecności kationów wodorowych jako katalizatora reakcja inwersji sacharozy jest również pierwszego rzędu, a działanie katalityczne polega na prowadzeniu procesu poprzez łatwiej przebiegające stadia pośrednie z udziałem ruchliwych i pozbawionych powłok elektronowych jonów wodorowych.

Substancje działające katalitycznie mogą powodować przyspieszenie procesu również i w inny sposób, a przytoczone wyżej przykłady są jedynie pewną ilustracją ważniejszych typów katalizy.

6.3. Równowaga reakcji

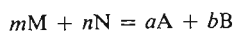
Wszystkie procesy chemiczne mają w zasadzie charakter odwracalny. Oznacza to, że z określonych substratów można otrzymać określone produkty i odwrotnie — z produktów określone substraty. Umiejętność wyznaczenia ilości produktów reakcji, które można otrzymać z danej ilości materiałów wyjściowych, jest zagadnieniem niezwykle ważnym. Rozpatrzmy dowolną reakcję, w której z a moli substancji A i b moli substancji B otrzymujemy m moli substancji M i n moli substancji N. Przebieg tej reakcji odzwierciedla równanie:



Szybkość v_1 tej przemiany, przy założeniu, że jest ona reakcją rzędu $(a+b)$, zgodnie z omówionymi uprzednio założeniami wyraża się wzorem:

$$v_1 = k_1 c_A^a c_B^b$$

Reakcja ta może przebiegać również w kierunku odwrotnym, tzn. z substratów M i N można otrzymać produkty A i B. A zatem jest możliwa reakcja przebiegająca w myśl schematu:



Szybkość v_2 tej reakcji odwrotnej, przy założeniu, iż jest ona przemianą rzędu $(m+n)$, wyraża się wzorem:

$$v_2 = k_2 c_M^m c_N^n$$

Szybkość reakcji wprost v_1 maleje w czasie wskutek wyczerpywania się substratów A i B, natomiast szybkość reakcji odwrotnej v_2 wzrasta w czasie ze względu na nagromadzenie się produktów M i N.

Jeżeli temperatura T układu reagującego jest stała i nie zmienia się w czasie reakcji, to zmiany szybkości obydwu reakcji są jedynie wynikiem zmian stężeń reagujących substancji. W tych warunkach, ponieważ v_1 maleje w czasie, a v_2 wzrasta, musi dojść do stanu, w którym szybkość reakcji v_1 równa się z szybkością reakcji odwrotnej v_2 . Gdy:

$$v_1 = v_2 \quad (\text{dla } T = \text{const})$$

wówczas:

$$k_1 c_A^a c_B^b = k_2 c_M^m c_N^n$$

Przekształcając to równanie dochodzimy do zależności:

$$\frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} = \frac{k_1}{k_2} = K_c \quad (\text{dla } T = \text{const}) \quad (6.12)$$

Stosunek dwóch stałych szybkości reakcji w stałej temperaturze daje wartość stałej K_c , którą nazywamy *stałą równowagi reakcji*.

Okazuje się, że wzór (6.12) na stałą równowagi jest słuszny (K_c jest niezmiennie) bez względu na to, czy rzędowość reakcji jest sumą współczynników liczbowych występujących przy substratach w równaniu reakcji, czy też wyraża się inną liczbą. Pisząc więc zależność na stałą równowagi posługujemy się danymi z równania bilansowego reakcji.

Zależność na stałą równowagi reakcji może być przedstawiona w dwojaki sposób: albo tak, jak to ogólnie przyjęto, że w mianowniku umieszczamy iloczyn stężeń substratów, a w liczniku iloczyn stężeń produktów reakcji, albo odwrotnie. Ponieważ w reakcji odwracalnej określenie substratów i produktów jest raczej umowne, zależne od tego, co chcemy otrzymać, przeto należy zwracać baczną uwagę na sposób zapisu wzoru (6.12) odpowiadającego danej wartości liczbowej stałej równowagi. Występujące we wzorze (6.12) stężenia nie zawsze są wyrażane w molach na litr. W przypadku reakcji gazowych posługujemy się z reguły nie stężeniem molowym, a ciśnieniem cząstkowym, związanym prostą zależnością ze stężeniem c . Na podstawie równania stanu gazów doskonałych dla składnika i możemy napisać wyrażenie:

$$p_i v = n_i RT$$

Widzimy zatem, że ciśnienie cząstkowe składnika i jest związane z jego stężeniem molowym (tj. liczbą moli n_i przypadającą na jednostkę objętości v) bardzo prostą zależnością. W warunkach stałej temperatury:

$$p_i = \frac{n_i}{v} RT = c_i \cdot \text{const} \quad (6.13)$$

Stała równowagi reakcji może być zatem przedstawiona zarówno jako stosunek odpowiednich iloczynów stężeń jak i jako stosunek odpowiednich iloczynów ciśnień cząstkowych. Jeżeli w rozpatrywanym przypadku przez p_A oznaczymy ciśnienie cząstkowe sub-

stancji A i analogicznie ciśnienia cząstkowe pozostałych substancji oznaczmy przez: p_B , p_M i p_N , to wzór na stałą równowagi przyjmie postać:

$$\frac{p_M^m p_N^n}{p_A^a p_B^b} = K_p \quad (\text{dla } T = \text{const}) \quad (6.14)$$

Wartość liczbową stałej równowagi, wyznaczonej jako stosunek iloczynów stężeń, może być inna niż wartość stałej równowagi wyznaczonej jako stosunek iloczynów ciśnień cząstkowych (ma to miejsce wtedy, gdy reakcja przebiega ze zmianą liczby cząsteczek). Dla odróżnienia pierwszą z tych stałych nazywamy *stałą stężeniową*, drugą — *stałą ciśnieniową reakcji chemicznej* i oznaczamy odpowiednio symbolami: K_c i K_p .

Zależność między stałą ciśnieniową a stałą stężeniową reakcji może być wyznaczona przez podstawienie do równ. (6.12) zamiast stężeń wartości wynikających z równ. (6.13). Podstawiając $c_i = n_i/v = p_i/RT$ otrzymujemy:

$$K = \frac{\left(\frac{p_M}{RT}\right)^m \left(\frac{p_N}{RT}\right)^n}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a \left(\frac{p_B}{RT}\right)^b}$$

po przekształceniu:

$$K_c = \left(\frac{1}{RT}\right)^{(m+n)-(a+b)} \frac{p_M^m p_N^n}{p_A^a p_B^b}$$

Oznaczając $(m+n)-(a+b)$ przez Δn , gdzie Δn jest zmianą liczby cząsteczek w reakcji i uwzględniając równ. (6.14), otrzymujemy:

$$K_p = (RT)^{\Delta n} K_c \quad (6.15)$$

Ścisły obraz stanu równowagi daje dopiero zależność, w której zamiast stężeń c czy ciśnień cząstkowych p występują aktywności stężeniowe a_c lub ciśnieniowe a_p poszczególnych substancji:

$$K_{a_c} = \frac{a_{c_M}^m a_{c_N}^n}{a_{c_A}^a a_{c_B}^b} \quad (6.16)$$

$$K_{a_p} = \frac{a_{p_M}^m a_{p_N}^n}{a_{p_A}^a a_{p_B}^b} \quad (6.17)$$

Zależności (6.16) i (6.17) pozwalają na określenie ilości produktów znajdujących się w równowadze z substratami reakcji, co jest istotnym czynnikiem przy wyznaczaniu wydajności procesu.

Stan równowagi nie jest jednak czymś niezmiennym i można zmieniając różne parametry, takie jak stężenia substratów i produktów, temperatura oraz ciśnienie, wpływać na przesunięcie równowagi w pożądanym kierunku. Ważną regułą, pozwalającą na przewidywanie kierunku przesunięcia się równowagi, jest *reguła przekory* (*reguła Le Chateliera*), która orzeka, że układ znajdujący się w równowadze przeciwstawia się zmianie parametrów.

Zgodnie z tą regułą zwiększenie stężenia substratu spowoduje przemianę, w której nastąpi jego zużycie, a więc zmniejszenie stężenia.

Jeśli reakcji towarzyszy efekt cieplny, obniżanie temperatury będzie sprzyjało pro-

cesowi w kierunku wydzielania ciepła, a podwyższanie temperatury — w kierunku pochłaniania ciepła.

Gdy w procesie chemicznym biorą udział substancje gazowe i następuje zmiana liczby drobin, wówczas zwiększenie ciśnienia będzie powodowało proces związany ze zmniejszeniem się liczby drobin w układzie (zmniejszenie ciśnienia).

6.4. Podstawy termodynamiki chemicznej

Opis reakcji chemicznej polega nie tylko na przedstawieniu szybkości, z jaką ta reakcja przebiega, stanu równowagi, do którego dochodzi, ale również przemian energetycznych związanych z jej przebiegiem.

Przemianie chemicznej może towarzyszyć pobieranie energii — reakcję nazywamy wówczas *reakcją endoenergetyczną*, lub wydzielanie energii — reakcję nazywamy wówczas *reakcją egzoenergetyczną*. Energia może być pobierana i wydzielana w reakcjach chemicznych w najróżniejszych postaciach.

Najbardziej powszechny jest przypadek, w którym przebiegowi reakcji towarzyszy wydzielanie lub pobieranie energii cieplnej. Znamy bardzo wiele takich *reakcji egzo- i endotermicznych*, np. reakcja utleniania węgla czy reakcja redukcji tlenu żelazowego do żelaza (*reakcje termochemiczne*).

Często się zdarza, że w reakcji chemicznej jest pobierana lub wydzielana energia elektryczna. W procesie elektrolizy np. chlorku sodowego, który prowadzi się na skalę przemysłową, jest pobierana energia właśnie w postaci energii elektrycznej. Energię elektryczną można też wytwarzać w reakcji chemicznej, np. w powszechnie stosowanych ogniwach Daniella czy Leclanchégo (*reakcje elektrochemiczne*).

Znane są również fakty pobierania energii promienistej w reakcjach chemicznych, jak to ma miejsce np. w fotochemicznym rozkładzie bromku srebrnego na kliszy fotograficznej. Przebiegowi reakcji chemicznej towarzyszy też niekiedy wydzielanie się energii w postaci energii promienistej. Zachodzi to np. w przypadku powolnego utleniania fosforu (*reakcje fotochemiczne*).

W reakcjach chemicznych może być również pochłaniana energia mechaniczna w postaci fal dźwiękowych i ultradźwiękowych. W ostatnich czasach stwierdzono przyspieszające działanie ultradźwięków na przebieg szeregu reakcji chemicznych, np. na reakcję rozpadu jodowodoru (*reakcje sonochemiczne*). Za swego rodzaju mechaniczne działanie można również uważać działanie promieni korpuskularnych, takich jak promienie α lub β . Wiele *reakcji radiacyjno-chemicznych* jest powodowanych działaniem tych właśnie promieni.

Najdokładniej jednak jest zbadane zagadnienie pochłaniania i wydzielania energii cieplnej i elektrycznej w reakcjach chemicznych. Przemiany energii cieplnej w inne rodzaje energii są przedmiotem badań termodynamiki. W termodynamice operuje się zależnościami, które nie tylko umożliwiają obliczenie ilości energii cieplnej, jaka może powstać z innego rodzaju energii, np. chemicznej, lub przemienić się w inny rodzaj energii, ale również pozwalają na określenie wielkości charakteryzujących procesy chemiczne, takich jak stała równowagi dynamicznej i inne. Dalsze rozważania będą dotyczyć jedynie stanów równowagi i procesów odwracalnych. *Proces odwracalny* jest to proces teoretyczny

przebiegający w stanie równowagi. Oczywiście bez naruszenia równowagi nie można doprowadzić do powstania zmian w układzie. Do procesu odwracalnego można się więc jedynie przybliżyć prowadząc przemianę w warunkach bardzo małych zakłóceń stanu równowagi. Proces odwracalny jest zatem pewną granicą, do której dąży szereg procesów prowadzonych kolejno przy coraz to mniejszych zakłóceniach stanu równowagi.

Aby w rezultacie doświadczenia można było stwierdzić charakter zależności pomiędzy dwiema wielkościami, należy prowadzić doświadczenie w takich warunkach, by inne parametry, wpływające na badane wielkości, nie zmieniały swych wartości. Często interesuje nas wpływ pewnych parametrów fizycznych na przebieg procesu, a zwłaszcza wpływ ciśnienia, temperatury, objętości czy też energii zgmagazynowanej w postaci ciepła w układzie. Z tego punktu widzenia wyróżniamy kilka typów procesów.

Procesy izotermiczne, tj. takie, które prowadzimy w nie zmieniającej się temperaturze. Do procesów izotermicznych z natury rzeczy należą wszelkie przemiany stanów skupienia czystych substancji przebiegające, mimo wymiany ciepła z otoczeniem, z reguły w stałej temperaturze. Oczywiście możliwe jest izotermiczne prowadzenie innych procesów, w których następuje pochłanianie lub wydzielanie energii w postaci ciepła. W celu zapewnienia izotermiczności przebiegu procesu (stałości temperatury układu) stosuje się tzw. termostaty, w których utrzymuje się odpowiednio dużą masę cieczy o znacznym cieple właściwym (na ogół wody) w żądanej stałej temperaturze. Zmiany temperatury, w wyniku reakcji czy też w wyniku oddziaływania otoczenia, są kompensowane automatycznie za pomocą czujnika (najczęściej specjalnego termometru rtęciowego), który w momencie zmian temperatury włącza odpowiednio obwód grzejny lub chłodniczy. Woda utrzymywana w termostacie w stałej temperaturze (w nowoczesnych termostatach z dokładnością do $0,01^{\circ}\text{C}$) może być za pomocą pompy dostarczana do płaszcza otaczającego badany układ utrzymując w ten sposób jego stałą temperaturę. Oczywiście stałość temperatury układu w tych warunkach będzie zachowana tylko wtedy, kiedy przewodnictwo cieplne przepony odgradzającej ciecz chłodzącą będzie wystarczająco duże, a ilość ciepła oddawana czy pobierana przez układ — odpowiednio mała. Chodzi o to, aby wymiana ciepła przez ściankę między cieczą termostatującą a układem była szybka, a z drugiej strony, aby masa cieczy termostatującej była zdolna do odebrania czy przekazania tej ilości ciepła bez praktycznej zmiany swojej temperatury.

Procesy izobaryczne, czyli procesy przebiegające w warunkach nie zmieniającego się ciśnienia. Zaliczamy do nich wszystkie przemiany, które prowadzimy w naczyniach otwartych pod stałym ciśnieniem atmosferycznym. Zagadnienie komplikuje się wyraźnie wówczas, gdy chcemy prowadzić proces izobaryczny w zamkniętym naczyniu przy ciśnieniu większym lub mniejszym niż ciśnienie atmosferyczne, zwłaszcza wtedy, kiedy w wyniku procesu zmienia się liczba drobin w układzie (co oczywiście powoduje zmianę ciśnienia). W takim przypadku należy odprowadzić albo uzupełnić w naczyniu reakcyjnym liczbę drobin, tak by była ona stale jednakowa.

Procesy izochoryczne, przebiegające w stałej objętości, wymagają stosowania naczyń zamkniętych i są stosunkowo łatwe do doświadczalnej realizacji. Jeżeli w przemianie izochorycznej następują duże zmiany ciśnienia wskutek np. zmiany temperatury albo wskutek zmiany liczby drobin (w wyniku reakcji chemicznej), to zarówno ściany naczynia jak i jego zamknięcie muszą być szczególnie wytrzymałe. Procesy pod bardzo wysokimi ciśnieniami są prowadzone w naczyniach zamkniętych zwanych autoklawami, zbudowanych z tworzyw

metalicznych o bardzo wysokiej wytrzymałości. Autoklawy pozwalają na prowadzenie procesów izochorycznych nawet pod ciśnieniami rzędu setek tysięcy atmosfer. Procesy izochoryczne pod niskimi ciśnieniami mogą być realizowane w naczyniach szklanych o kształcie kulistym.

Procesy adiabatyczne są to procesy przebiegające w warunkach uniemożliwiających wymianę ciepła z otoczeniem. Proces adiabatyczny jest w zasadzie trudny do zrealizowania, zawsze bowiem wystąpi oddziaływanie między układem a ścianami naczynia, prowadzące do wymiany energii kinetycznej między drobinami, a więc do wymiany ciepła. Aby zapobiec wymianie ciepła z otoczeniem, należy albo utrzymywać temperaturę otoczenia na poziomie temperatury układu, albo izolować układ. Idealnym izolatorem cieplnym jest próżnia. Często też układ adiabatyczny, a właściwie zbliżony do adiabatycznego, można realizować w naczyniach Dewara. Bardzo bliskim teoretycznego układem adiabatycznym jest mieszanina wody z lodem, izolowana od otoczenia taką samą mieszaniną lodu z wodą. W takich warunkach układ izolujący ma zawsze temperaturę identyczną z układem, w którym przebiegające procesy, związane z wydzieleniem lub pochłonięciem energii w postaci ciepła, powodują jedynie zmianę stosunku ilościowego między fazą stałą a fazą ciekłą.

Funkcją stanu nazywamy taką funkcję, której wartość jest związana z konkretnym stanem układu, a zmiana wartości nie zależy od drogi, którą proces przebiega, lecz jedynie od stanu początkowego i końcowego. Zmiana wartości funkcji stanu przy przejściu od stanu *A* do stanu *B* jest więc zawsze taka sama i niezależna od tego, przez jakie stadia pośrednie (jaką drogą) proces przebiega.

Omówimy teraz pięć podstawowych termodynamicznych funkcji stanu, tj.: energię wewnętrzną, entalpię, entropię, energię swobodną i entalpię swobodną.

Energia wewnętrzna U jest to całkowita ilość energii, aktualnie zawarta w najróżniejszych formach w układzie, z pominięciem energii potencjalnej i kinetycznej układu jako całości. Składa się ona z energii ruchu postępowego i obrotowego drobin, energii potencjalnej drobin, energii drgań rdzeni atomowych względem siebie, energii stanów elektronowych, energii zawartej w jądrach atomowych oraz innych rodzajów energii występujących w układzie, nawet takich, których istnienia w tej chwili nie podejrzewamy. Stąd też nie można określić bezwzględnej wartości energii wewnętrznej układu. Można jednak wyznaczyć zmianę energii wewnętrznej podczas przejścia z jednego stanu do innego, dokładnie badając wymianę energii pomiędzy układem a otoczeniem. Jeżeli np. doprowadzimy do układu ciepło q i układ nie wykonuje żadnej pracy (nie wymienia energii z otoczeniem), to możemy powiedzieć, że energia wewnętrzna układu wzrosła o ilość doprowadzonego ciepła. Podobnie, gdy układ wykona pracę w stosunku do otoczenia, powiemy, że energia wewnętrzna zmniejszyła się o wartość wykonanej pracy.

Entalpia H jest to suma energii wewnętrznej i pracy, która musiałaby być wykonana w stosunku do otoczenia przy powstawaniu układu. Praca ta to tzw. *praca objętościowa*, wyrażająca się iloczynem ciśnienia i objętości układu pV . Entalpię można zatem zdefiniować wzorem:

$$H = U + pV$$

Bezwzględnej wartości entalpii, jako wielkości będącej sumą energii wewnętrznej i pracy objętościowej, nie można określić, gdyż nie można wyznaczyć bezwzględnej wartości U . Można natomiast obserwować i wyznaczać zmianę entalpii układu.

Entropia S jest zdefiniowana zależnością:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

gdzie S jest entropią, q — ciepłem wymienionym z otoczeniem w procesie odwracalnym, T — temperaturą.

Wykazano, że entropia jest funkcją charakteryzującą stan nieuporządkowania drobinowego układu w kaloriach na stopień, tak że iloczyn TS obrazuje w pewien sposób energię związaną z wzajemnym rozmieszczeniem drobin i ich ruchem. Entropia jest więc funkcją pozwalającą na wyróżnienie w energii wewnętrznej czy entalpii tej części, która jest związana z budową fazową i energią kinetyczną drobin i odpowiada iloczynowi TS , oraz części związanej z budową wewnętrzną drobin stanowiących układ, odpowiadającej różnicy $U - TS$ lub $H - TS$.

Energia swobodna F to ta część energii wewnętrznej, która jest związana w pewnym sensie z budową wewnętrzną drobin układu. Wartość jej można wyznaczyć z wartości energii wewnętrznej, od której należy odjąć całą energię zewnątrzdrobinową, obrazowaną — jak to już powiedziano — iloczynem TS . Zgodnie z tym, energię swobodną można zdefiniować równaniem:

$$F = U - TS$$

Entalpia swobodna G jest sumą energii swobodnej i pracy objętościowej układu. Funkcję tę definiuje wzór:

$$G = F + pv$$

Entalpia swobodna, podobnie jak i energia wewnętrzna, jest związana z budową wewnątrzdrobinową układu, zsumowaną z pracą objętościową. Wstawiając zamiast F wartość z równania definiującego energię swobodną, mamy:

$$G = U - TS + pv$$

Biorąc pod uwagę równanie definiujące entalpię dochodzimy do wniosku, że:

$$G = H - TS$$

Bezwzględne wartości entropii układu można określić na podstawie omówionej dalej trzeciej zasady termodynamiki. Natomiast bezwzględnych wartości energii swobodnej i entalpii swobodnej nie możemy wyznaczyć, gdyż, jak wspomniano, nie znamy bezwzględnego układu odniesienia dla wartości energii wewnętrznej i entalpii.

Zasady termodynamiki ujmują najogólniejsze prawa dotyczące przemian energetycznych związanych z doprowadzaniem i odprowadzaniem energii przede wszystkim w postaci pracy i ciepła.

Pierwsza zasada termodynamiki jest zasadą zachowania energii i bywa najczęściej definiowana w postaci zawężonej do głównych przedmiotów zainteresowania omawianej dziedziny. Ograniczając energię doprowadzaną czy odprowadzaną z układu jedynie do energii wymienionej w postaci ciepła q i uwzględniając ewentualną pracę w , którą układ wykonuje w stosunku do otoczenia czy też którą otoczenie wykonuje w stosunku do układu, stwierdzamy, że energia wewnętrzna U wzrasta w przemianie o wartość pochłoniętego

ciepła, a maleje o wartość pracy wykonanej przez układ. Stąd zmiana energii wewnętrznej ΔU wynosi:

$$\Delta U = q - w$$

Przy czym ciepłu doprowadzonemu do układu przypisujemy znak dodatni, natomiast ciepłu odprowadzonemu z układu — znak ujemny.

Pierwsza zasada termodynamiki pozwala na sporządzanie bilansów energetycznych na podstawie określania zmian energii wewnętrznej i entalpii.

Druga zasada termodynamiki może być sformułowana w najrozmaitszy sposób. Najogólniej można by ją określić jako zasadę dążności każdego układu do osiągnięcia stanu równowagi.

Można podać bardzo wiele przykładów potwierdzających słuszność drugiej zasady termodynamiki. Wyobraźmy sobie np. układ składający się z dwóch naczyń, połączonych z sobą przewodem. Jeśli w jednym naczyniu znajduje się gaz pod niższym ciśnieniem, w drugim natomiast gaz wywierający ciśnienie większe, to w myśl drugiej zasady termodynamiki w układzie następują przemiany prowadzące do wyrównania się ciśnień gazu w obydwu naczyniach. Nastąpi po prostu przepływ gazu z naczynia o wyższym ciśnieniu do naczynia o niższym ciśnieniu. Innym przykładem słuszności drugiej zasady termodynamiki może być proces zachodzący w układzie, którego dwie części mają różne temperatury. W układzie takim nastąpi przepływ energii cieplnej od miejsca o temperaturze wyższej do miejsca o temperaturze niższej, co doprowadzi do osiągnięcia stanu równowagi (wyrównania temperatur).

Bardzo często formuluje się drugą zasadę termodynamiki inaczej, a mianowicie: energia przepływa w układzie zawsze od wyższego potencjału do niższego dopóty, dopóki potencjały te nie ulegną zrównaniu. Sformułowanie to jest jasne, jeśli zastanowimy się nad omówionymi procesami. Na przykład w rozpatrywanym przez nas układzie energia cieplna przepływa od ośrodka o wyższej temperaturze (temperatura jest potencjałem energii cieplnej) do ośrodka o niższej temperaturze.

Trzecia zasada termodynamiki dotyczy entropii i głosi, że entropia doskonałego kryształu w temperaturze zera bezwzględnego jest równa zeru. To stwierdzenie pozwala nam na określenie wielkości entropii układu jako jedynej spośród omawianych funkcji termodynamicznych, której wartość bezwzględna może być wyznaczona.

Przypominamy tu fakt dużej doniosłości, że przy wszelkich przemianach każdego układu, prowadzonych w taki sposób, aby nie następowało rozproszenie energii, zmiana wartości termodynamicznej funkcji stanu jest związana jedynie ze stanem początkowym układu (przed przemianą) i stanem końcowym układu (po przemianie). Zmiana entalpii podczas krystalizacji przechłodzonej wody w temp. -10°C ma np. taką samą wartość jak zmiana entalpii w procesie prowadzonym w następujący sposób: wodę ciekłą o temp. -10°C ogrzewa się do temp. 0°C , następnie po przemianie w lód oziębia się do temp. -10°C . Podobnie zmiana np. energii swobodnej w procesie chemicznym jest niezależna od drogi prowadzenia procesu, a jedynie od stanu początkowego i końcowego reagującego układu. Stwierdzamy, że zmiana wartości energii swobodnej w procesie spalania węgla do tlenku węgla jest taka jak w procesie spalania węgla do dwutlenku węgla, a następnie redukcji dwutlenku węgla do tlenku węgla, jeśli tylko spalane ilości węgla, temperatury węgla i tlenu oraz ciśnienia układów substratów są jednakowe w obu przy-

padkach. Takie same muszą być również: ciśnienie cząstkowe i temperatura otrzymanego tlenku węgla. Omawiana tutaj niezależność zmian wartości termodynamicznych funkcji stanu od drogi procesu umożliwia nam obliczanie tych zmian, a często również przeprowadzenie obliczeń zmian funkcji termodynamicznych w procesach teoretycznych, które dopiero mają być urzeczywistnione i których przebieg jest nieznan.

Przyjęto oznaczać wartości zmian funkcji termodynamicznych molowych ilości reagujących substancji stosując jako symbole funkcji termodynamicznych duże litery. Na przykład zapis ΔS rozumiemy jako zmianę molową entropii. Bilanse energetyczne sporządzamy z punktu widzenia układu, tj. energii doprowadzonej do układu przypisujemy znak (+), energii odprowadzonej natomiast z układu — znak (—). Jeśli np. pod stałym ciśnieniem w reakcji endotermicznej układ pobrał z otoczenia 100 cal, zapiszemy to w bilansie jako +100 cal, jeśli natomiast układ wykonał na otoczeniu pracę odpowiadającą 100 cal, zapisujemy to w bilansie jako — 100 cal.

6.5. Obliczanie zmian wartości termodynamicznych funkcji stanu w procesach

Jak już podano, bezwzględnej wartości energii wewnętrznej układu nie można określić, gdyż nie znamy dla tej funkcji stanu bezwzględnego układu odniesienia. Natomiast jest możliwe obliczenie zmiany energii wewnętrznej w układzie na podstawie pierwszej zasady termodynamiki. Zmiana energii wewnętrznej układu wynika z różnicy ilości energii pobranej w czasie procesu przez układ z zewnątrz i ilości energii przekazanej przez układ do otoczenia. Jeżeli jedynym rodzajem energii, jaką układ pobiera, jest energia cieplna q , a jedynym rodzajem energii, jaką układ traci, jest energia w postaci pracy w wykonanej przez układ w stosunku do otoczenia, to jak podano w poprzednim paragrafie:

$$\Delta U = q - w \quad (6.18)$$

Jeżeli praca zewnętrzna ogranicza się jedynie do tzw. pracy objętościowej, tj. pracy potrzebnej do zmiany objętości układu, to dla $p = \text{const}$ mamy:

$$\Delta U = q - p\Delta v \quad (6.19)$$

Jeżeli praca objętościowa nie zostaje wykonana (objętość układu pozostaje nie zmieniona), ciepło pobrane przez układ powoduje odpowiednie zwiększenie energii wewnętrznej. Stąd:

$$\Delta U = q_v \quad (6.20)$$

gdzie q_v jest ciepłem pobranym przez układ w stałej objętości. Jeżeli przez C_v oznaczymy *ciepło molowe w stałej objętości* (tj. ciepło potrzebne do ogrzania 1 mola substancji o 1°C w stałej objętości), to dla jednego mola:

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

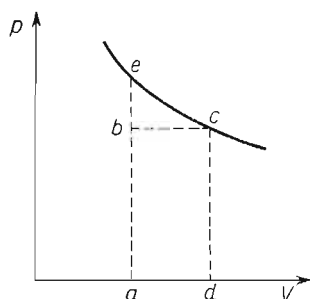
Ponieważ jednak C_v zmienia się z reguły wraz ze zmianą temperatury, przeto ściślej będzie ograniczyć się do zmian dostatecznie małych; mamy wówczas:

$$dU = C_v dT$$

Ciepło molowe w stałej objętości może więc być wyznaczone jako następująca pochodna cząstkowa:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \quad (6.21)$$

Jeśli jednak układ wykonuje pracę objętościową, to pobrane ciepło nie jest miarą zmiany energii wewnętrznej. Zastanówmy się nad tym, w jaki sposób obliczyć pracę zewnętrzną, jeśli jest nią praca zwiększenia objętości układu. Pracę objętościową w układzie ciśnienie–temperatura przedstawia rys. 6.2. Jeżeli chcemy od stanu wyrażonego punktem



Rys. 6.2. Praca objętościowa w układzie współrzędnych ciśnienie–objętość

e (rys. 6.2) przejść do stanu wyrażonego punktem c, to możemy tego dokonać np. obniżając ciśnienie do wartości odpowiadającej punktowi b, po czym dopiero zmieniając objętość do wartości reprezentowanej przez punkt c. W tak prowadzonym procesie praca objętościowa będzie wyrażona polem $abcd$, $w = p\Delta v$. Jeśli jednak proces jest prowadzony odwracalnie (tj. tak, że po dostatecznie małych zmianach ciśnienia następują dostatecznie małe zmiany objętości), to dla zmian dostatecznie małych $dw = p dv$. Prowadząc proces w ten sposób będziemy posuwali się wzdłuż krzywej ec , a praca objętościowa wyrazi się polem $aecd$. Pole to jest równe maksymalnej pracy, jaką układ wykonuje na otoczeniu zwiększając swoją objętość. Obliczenia tej pracy maksymalnej można dokonać przez scałkowanie równania $dw = p dv$:

$$w_{\max} = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Z równania stanu gazów doskonałych wynika, że dla jednego mola mamy:

$$p = \frac{RT}{V}$$

gdzie V jest objętością molową. Wstawiając znaną wartość na ciśnienie i zakładając izotermiczność procesu, $T = \text{const}$, otrzymujemy:

$$w_{\max} = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{V}$$

Po scałkowaniu w granicach od V_1 do V_2 :

$$w_{\max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.22)$$

Równanie (6.22) można przekształcić w taki sposób, aby wyrażało pracę maksymalną w zależności od zmian ciśnienia. Ponieważ w stałej temperaturze $p_1v_1 = p_2v_2$, więc:

$$w_{\max} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (6.23)$$

Z kolei zastanówmy się nad obliczaniem zmian energii wewnętrznej spowodowanych doprowadzaniem do układu energii cieplnej.

W przypadku wymiany z otoczeniem energii cieplnej przez układ zawarty w stałej objętości energia wewnętrzna zmienia się o ilość wymienionego ciepła. Otrzymujemy wówczas:

$$\Delta U = q_v$$

gdzie q_v — ciepło wymienione z otoczeniem dla $v = \text{const}$.

W przypadku, w którym układ wymienia ciepło z otoczeniem w warunkach stałego ciśnienia, zmiana energii wewnętrznej jest zależna jeszcze od wielkości wykonanej pracy objętościowej. Mamy wówczas:

$$\Delta U = q_p - p\Delta v$$

gdzie q_p — ciepło wymienione z otoczeniem w przypadku $p = \text{const}$.

Zmianie stanu skupienia towarzyszy oczywiście zmiana energii wewnętrznej. Zmiana ta w temperaturze wrzenia czy topnienia wynika z ciepła przemiany fazowej (np. ciepła parowania) i pracy objętościowej związanej z wytworzeniem innej objętości układu. Ta praca objętościowa jest szczególnie duża przy zmianie stanu skupienia z ciekłego lub stałego na gazowy i wtedy przede wszystkim musi być brana pod uwagę. Obliczmy przykładowo zmianę energii wewnętrznej podczas odparowania jednego mola wody w temp. 100°C . Ciepło parowania wody wynosi 539 cal/g , a więc $539 \cdot 18 = 9702 \text{ cal/mol}$. Stąd dla jednego mola $\Delta U = q - w = 9702 - w$. Wartość pracy zewnętrznej w może być obliczona z równania $w = p\Delta v$. Objętość ciekłej wody w porównaniu z powstałą z niej objętością fazy gazowej jest tak mała, że można ją przyjąć za równą zeru; wówczas $w = pv$. Ponieważ z równania stanu gazów doskonałych dla jednego mola mamy $pV = RT$, więc jeśli R wyrazimy w $\text{cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$, to $w = 1,98 \cdot 373 \text{ cal/mol}$. Stąd $\Delta U = 9702 - 741 = 8961 \text{ cal/mol}$.

Po zapoznaniu się z metodami obliczania zmian energii wewnętrznej w procesach fizycznych przejdźmy z kolei do omówienia sposobów obliczania zmian energii wewnętrznej w reakcjach chemicznych. Zgodnie z omówionymi zasadami zmiany energii wewnętrznej układu zależą jedynie od rodzaju i stanu fizycznego substratów w stanie początkowym i produktów w stanie końcowym, a więc zmiana energii wewnętrznej nie zależy od drogi, którą reakcja przebiega. Dla reakcji chemicznych prowadzonych w stałej objętości, a więc w zamkniętym naczyniu (autoklawie), efekt energetyczny reakcji pochodzi ze zmiany energii wewnętrznej. Jeżeli przebiegowi reakcji chemicznej towarzyszy przekazanie energii na zewnątrz układu (proces egzoenergetyczny), to ilość energii przekazanej do otoczenia jest równa liczbowo zmniejszeniu się energii wewnętrznej. Odwrotnie, jeżeli przebiegowi reakcji chemicznej w tych warunkach towarzyszy pobranie energii z otoczenia w jakiejkolwiek postaci (proces endoenergetyczny), to energia wewnętrzna wzrasta o ilość energii pobranej przez układ. Jeśli energią wymienianą z otoczeniem jest energia cieplna, to można powiedzieć, że zmiana energii wewnętrznej w procesie prowadzonym w stałej objętości

odpowiada ciepłu reakcji. Jeżeli energia wewnętrzna maleje, to proces jest egzotermiczny — ciepło wydziela się na zewnątrz, jeżeli energia wewnętrzna wzrasta, to proces jest endotermiczny i polega na pobraniu ciepła z otoczenia.

W nieco bardziej złożony sposób przedstawiają się zmiany energii wewnętrznej towarzyszące reakcjom przebiegającym w odkrytych naczyniach w warunkach stałego ciśnienia i możliwości zmiany objętości; zmiana energii wewnętrznej nie odpowiada wówczas bezpośrednio ciepłu reakcji w związku z wykonaną przez układ pracą objętościową.

Ponieważ nie można obliczyć bezwzględnej wartości energii wewnętrznej, a co za tym idzie, powstają trudności przy wyznaczaniu zmian jej wartości w reakcjach chemicznych, przeto przyjęto dla energii wewnętrznej względny układ odniesienia, który opiera się na założeniu, że energia wewnętrzna jednego mola substancji prostej, trwałej w temp. 25°C, jest równa zeru. *Normalną molową energią wewnętrzną tworzenia* związku chemicznego będziemy nazywali zmianę energii wewnętrznej, która towarzyszy powstaniu jednego mola tego związku z substancji prostych (w postaci trwałych w podanych warunkach odmian alotropowych) w temp. 25°C i w stałej objętości.

Operowanie energią wewnętrzną ma w chemii dość ograniczone zastosowanie. Dogodnie jest posługiwać się tą funkcją w takich przypadkach, w których nie zostaje wykonana praca zewnętrzna, w szczególności praca objętościowa. Ponieważ na ogół procesy chemiczne prowadzimy w otwartych naczyniach, a więc w warunkach stałego ciśnienia a zmiennej objętości, przeto dużo częściej korzystamy z pojęcia entalpii. Jak wiadomo, entalpia jest sumą energii wewnętrznej i wykonanej pracy objętościowej.

Zmiany entalpii w procesach fizycznych i chemicznych oblicza się w sposób bardzo podobny do obliczania zmian energii wewnętrznej, z uwzględnieniem faktu, że:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pv)$$

a w warunkach stałego ciśnienia ($p = \text{const}$):

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta v \quad (6.24)$$

Zastanówmy się nad metodami wyznaczania zmian entalpii w ważniejszych procesach fizycznych i chemicznych. Łatwo wykazać, że gdy układ wymienia ciepło z otoczeniem w warunkach stałego ciśnienia, wówczas zostaje wykonana praca zewnętrzna związana ze zmianą objętości układu. Ponieważ, jak to wynika z równ. (6.24), entalpia jest sumą energii wewnętrznej i pracy objętościowej, więc ciepło pobrane w tych warunkach odpowiada liczbowo zmianie entalpii. Zatem w przypadkach oziębiania i ogrzewania układu w warunkach stałego ciśnienia oraz w przypadku zmiany stanu skupienia lub podczas reakcji chemicznej ciepło pobrane lub wydzielone odpowiada zmianie entalpii.

Podobnie jak w przypadku badania zmian każdej funkcji termodynamicznej, energii doprowadzonej do układu przypisujemy znak (+), a odprowadzonej — znak (−). Stąd:

$$\Delta H = q_p \quad (6.25)$$

Jeżeli przez C_p oznaczymy *ciepło molowe pod stałym ciśnieniem* (jest to, analogicznie do ciepła molowego w stałej objętości, ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 mola o 1°C, gdy $p = \text{const}$), to dla jednego mola otrzymamy:

$$\Delta H = C_p T$$

co jest słuszne tylko wtedy, gdy C_p nie zmienia się w zakresie temperatur ΔT . Ponieważ jednak C_p zależy od temperatury, lepiej jest ograniczać się do zmian dostatecznie małych:

$$dH = C_p dT$$

Stąd łatwo wykazać, że ciepło molowe pod stałym ciśnieniem, odpowiadające zmianie entalpii molowej względem temperatury, jest równe pochodnej cząstkowej:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (6.26)$$

Entalpia jest funkcją mającą bardzo szerokie zastosowanie w chemii ze względu na to, że większość procesów chemicznych prowadzi się pod stałym ciśnieniem, w otwartych naczyniach. Zmiany energetyczne, związane np. z pobieraniem i oddawaniem przez układ energii cieplnej, odpowiadają wówczas takiej samej zmianie entalpii.

Entalpia, podobnie jak energia wewnętrzna, jest funkcją, której wartości bezwzględnej nie można wyznaczyć. Posługujemy się i w tym przypadku względnym układem odniesienia, opierającym się na założeniu, że entalpia jednego mola substancji prostej, trwałej w temp. 25°C i pod ciśnieniem 1 atm, jest równa zeru. Bardzo dogodnym jest pojęcie *normalnej molowej entalpii tworzenia związku chemicznego*. Jest to zmiana entalpii, która towarzyszy syntezie jednego mola związku chemicznego z substancji prostych (w postaci trwałych w podanych warunkach odmian alotropowych) w temp. 25° i pod ciśnieniem 1 atm.

Pojęcie *normalnej (standardowej) entalpii tworzenia*, zwanej często *ciepłem tworzenia*, pozwala na wyznaczanie ciepła reakcji chemicznych w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem. Zgodnie z omówioną zasadą, że zmiana funkcji termodynamicznej nie zależy od drogi przebiegu procesu, a jedynie od stanów: początkowego i końcowego, stwierdzimy, że ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem odpowiada liczbowo zmianie entalpii tej reakcji i może być obliczone jako różnica między sumą ciepł tworzenia produktów reakcji a sumą ciepł tworzenia jej substratów:

$$\Delta H = \sum_{i=1} (n_i H_i^0)_{\text{prod}} - \sum_{i=1} (n_i H_i^0)_{\text{substr}} \quad (6.27)$$

gdzie H^0 jest molowym ciepłem tworzenia związku chemicznego, a n — współczynnikiem stechiometrycznym z równania chemicznego.

Entropia jest funkcją, z wartości której można obliczyć wiele ważnych wielkości charakteryzujących reakcję chemiczną. Przede wszystkim na podstawie zmian entropii można przewidzieć (w układach izolowanych, z którymi jednak w chemii dość rzadko mamy do czynienia), czy proces chemiczny będzie wymuszony, czy też przebiegnie samorzutnie. Dość prosto również na podstawie zmian wartości tej funkcji można wyznaczyć stałą równowagi reakcji.

Obliczanie entropii w procesach fizycznych i chemicznych opiera się na podstawowym równaniu definicyjnym entropii oraz na fakcie, że entropia doskonałego ciała stałego w temp. 0°K jest równa zeru. Podstawowe równanie definiujące entropię:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

można przedstawić, po uwzględnieniu, że $dq = C dT$ (gdzie C jest ciepłem molowym,

przy czym dla $p = \text{const}$ wstawiamy wartość C_p , a dla $v = \text{const}$ — wartość C_v), w postaci:

$$dS = \frac{CdT}{T}$$

Całkując to równanie w granicach od T_1 do T_2 otrzymujemy:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T}$$

Stąd, gdy w zakresie temperatur od T_1 do T_2 możemy założyć, że $C = \text{const}$ (C jest bowiem funkcją temperatury), otrzymujemy:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 C \log \frac{T_2}{T_1} \quad (6.28)$$

Wzór ten pozwala na obliczanie zmian entropii spowodowanych tylko zmianami temperatury układu.

W przypadku procesów, w czasie których ciepło jest wymieniane z otoczeniem w stałej temperaturze (np. zmiany stanu skupienia), opierając się na równaniu definiującym entropię: $dS = dq/T$, dla procesu odwracalnego po scałkowaniu w odpowiednich granicach mamy:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{odwrac}}}{T} \quad (6.29)$$

Dokonajmy dla przykładu obliczeń zmian entropii w prostych procesach fizycznych posługując się wyprowadzonymi zależnościami. Obliczmy zmianę entropii, która następuje podczas ogrzania jednego mola srebra w stałej objętości od temp. 0°C do temp. 30°C (w tym zakresie temperatur ciepło molowe srebra w stałej objętości $C_v = 5,85 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 2,303 \cdot 5,85 \log \frac{303}{273} = 0,605 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Obliczmy zmianę entropii ciekłego heksanu, który w temperaturze wrzenia przechodzi w stan gazowy. Ciekły heksan wrze w temp. $68,74^\circ\text{C}$, a ciepło parowania ciekłego heksanu wynosi w tej temperaturze $6896 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{6896}{341,8} = 20,18 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Następnie określimy zmianę entropii podczas izotermicznego i odwracalnego krzepnięcia wody, przechłodzonej do temp. -10°C . Ponieważ zmiana entropii w procesie jest związana jedynie ze stanem początkowym i końcowym układu, przeto poszukiwaną wielkość można wyznaczyć sumując zmiany entropii w następujących przemianach:

Ogrzanie wody od temp. -10°C do temp. 0°C :

$$\Delta S = C_{\text{ciecz}} \int_{T=263}^{T=273} \frac{dT}{T}$$

Odwracalne krzepnięcie wody w temp. 0°C:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Ochładzanie lodu od temp. 0°C do temp. -10°C:

$$\Delta S = C_{c. \text{ stałe}} \int_{T=273}^{T=263} \frac{dT}{T}$$

Zmiana entropii w rozpatrywanym przez nas procesie stanowi więc sumę zmian entropii w wymienionych trzech stadiach i wynosi:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 2,303 \log \frac{273}{263} + \frac{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1})}{273 \text{ deg}} + \\ &+ 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (-0,5) \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 2,303 \log \frac{263}{273} = 0,67 - 5,28 + 0,34 = \\ &= -4,27 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Obliczanie zmian wartości entropii w reakcjach chemicznych opiera się na wartościach molowej entropii substancji prostej lub związku chemicznego, które są podane w liczbach bezwzględnych. Zmiany entropii w reakcji chemicznej obliczamy według wzoru:

$$\Delta S = \sum_{i=1} (n_i S_i^0)_{\text{prod}} - \sum_{i=1} (n_i S_i^0)_{\text{subst}} \quad (6.30)$$

Obliczmy dla przykładu zmianę molowej entropii w procesie działania gazowego tlenu na grafit w temp. 25°C, w wyniku którego otrzymujemy dwutlenek węgla. Molowe entropie wymienionych związków chemicznych i substancji prostych wynoszą odpowiednio (w cal · deg⁻¹ · mol⁻¹): dla O₂ — 49,00, dla C — 1,36, dla CO₂ — 51,06. Zmiana entropii w reakcji C + O₂ = CO₂ wynosi zatem:

$$51,06 - (49,00 + 1,36) = 0,70 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energia swobodna i entalpia swobodna są funkcjami termodynamicznymi opisującymi tę część energii układu, która jest związana z budową drobinową. Ponieważ reakcje chemiczne w olbrzymiej większości przypadków przeprowadzamy w otwartych naczyniach, a więc w warunkach stałego ciśnienia, przeto bardziej interesuje nas zagadnienie zmian entalpii swobodnej w układach. Różnica między entalpią swobodną a energią swobodną jest równa pracy objętościowej (a więc iloczynowi ciśnienia i objętości):

$$G = H - TS$$

zatem:

$$G = U + pV - TS \quad (6.31)$$

lub:

$$G = F + pV \quad (6.32)$$

Na podstawie równ. (6.32) łatwo można przeliczyć zmiany entalpii swobodnej układu na zmiany energii swobodnej.

Z równania (6.31) możemy wyznaczyć zmianę entalpii swobodnej w procesie:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta U + \Delta(pV) - \Delta(TS) \quad (6.33)$$

Dla procesu izotermicznego ($T = \text{const}$) i w warunkach stałego ciśnienia ($p = \text{const}$) z równ. (6.33) wynika, że:

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (6.34)$$

W procesie izotermicznym i odwracalnym energia wewnętrzna układu zmienia się zgodnie z zależnością (6.18):

$$\Delta U = q - w$$

Ponieważ w procesie odwracalnym (wzór 6.29):

$$q = T\Delta S$$

przeto:

$$\Delta U = T\Delta S - w$$

Wstawiając tę wartość do równ. (6.34) otrzymujemy:

$$-\Delta G = w - p\Delta V \quad (6.35)$$

Na podstawie równań (6.32) i (6.35) można łatwo udowodnić, że dla procesu izotermicznego:

$$-\Delta F = w \quad (6.36)$$

Wpływ zmiany ciśnienia na entalpię swobodną można obliczyć różniczkując równ. (6.31):

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (6.37)$$

Ponieważ z równ. (6.18) wynika, że:

$$dU = dq - dw$$

natomiast dla procesu odwracalnego:

$$dq = T dS$$

przeto ograniczając dla procesu odwracalnego pracę zewnętrzną w tylko do pracy związanej ze zmianą objętości, otrzymamy (dla $p = \text{const}$):

$$dw = p dV$$

Wstawiając znalezione wartości q i w do równania określającego dU , otrzymujemy:

$$dU = T dS - p dV \quad (6.38)$$

Podstawiając to wyrażenie do równ. (6.37) otrzymujemy:

$$dG = V dp - S dT$$

Z tego równania dla procesu izotermicznego ($T = \text{const}$) mamy:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (6.39)$$

natomiast dla procesu izobarycznego ($p = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (6.40)$$

Z równania stanu gazów doskonałych wynika, że dla jednego mola słuszna jest zależność:

$$V = \frac{RT}{p}$$

Wstawiając tę wartość do równ. (6.39) możemy scałkować je w granicach od p_1 do p_2 :

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RTdp}{p}$$

Dla procesu izotermicznego słuszne jest więc równanie:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Dla n moli natomiast:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 2,303 nRT \log \frac{p_2}{p_1} \quad (6.41)$$

Przykładowo obliczmy zmianę entalpii swobodnej w procesie rozprężania dwóch moli gazu doskonałego od ciśnienia 1 atm do ciśnienia 0,1 atm w temp. 25°C:

$$\Delta G = 2,303 \cdot 2 \text{ mol} \cdot 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot 298 \text{ deg} \cdot \log 0,1 = -2720 \text{ cal}$$

Z równania (6.40) wynika zależność:

$$-\Delta S = (-S_2 + S_1) = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (6.42)$$

Równanie (6.34) można zapisać następująco:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.43)$$

Wstawiając do równ. (6.43) wartość ΔS z równ. (6.42) otrzymujemy:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (6.44)$$

Równanie (6.44) znane jest pod nazwą *równania Gibbsa-Helmholtza*.

Obliczania zmian entalpii swobodnej w reakcji chemicznej można dokonać na podstawie określenia różnicy między sumą normalnych (standardowych) molowych entalpii swobodnych tworzenia produktów reakcji a sumą normalnych molowych entalpii swobodnych tworzenia substratów reakcji. *Normalna molowa entalpia swobodna tworzenia związku chemicznego G^0* jest to zmiana entalpii swobodnej podczas syntezy jednego mola związku chemicznego w temp. 25°C z substancji prostych (występujących w trwałych w tych warunkach odmianach alotropowych), których entalpia swobodna tworzenia została przyjęta za równą zeru. Zatem:

$$\Delta G = \sum (n_i G_i^0)_{\text{prod}} - \sum (n_i G_i^0)_{\text{substr}} \quad (6.45)$$

Na podstawie zmiany entalpii swobodnej reakcji chemicznej łatwo można obliczyć zmianę energii swobodnej, gdy $p = \text{const}$:

$$\Delta F = \Delta G - p\Delta V$$

W tablicy 6.1 podano wartości ΔH^0 , ΔG^0 i S^0 różnych substancji prostych i związków chemicznych.

Tablica 6.1

Wartości ΔH^0 , S^0 i ΔG^0 w temp. 25°C pod ciśnieniem 1 atm

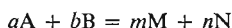
Substancja	ΔH^0 kcal · mol ⁻¹	S^0 cal · mol ⁻¹ · deg ⁻¹	ΔG^0 kcal · mol ⁻¹
C (grafit)	0	1,36	0
C (diament)	0,45	0,59	0,68
CO	-26,42	47,32	-32,80
CO ₂	-94,05	51,08	-94,26
H ₂	0	31,23	0
HCl	-22,06	44,66	-22,78
H ₂ O (gaz)	-57,80	45,13	-54,63
H ₂ O (ciecz)	-68,32	16,75	-56,69
H ₂ S	-4,77	49,15	-7,85
KCl	-104,35	19,76	-97,76
KNO ₃	-118,08	31,8	-94,29
KOH	-102,02	—	—
K ₂ SO ₄	-342,65	44,8	-314,62
NH ₃	-10,96	46,05	-3,90
N ₂ O ₄	2,23	72,7	23,41
Na ₂ O	-99,45	17	-90,06
Na ₂ O ₂	-119,2	—	-105,0
NaOH	-101,96	14,2	-90,60
O ₂	0	49,03	0
O ₃	33,88	57,1	38,86
SO ₂	-70,96	59,24	-71,68
n-Butan C ₄ H ₁₀	-29,81	74,2	-3,75
Benzen C ₆ H ₆	11,72	41,9	-29,76
Etan C ₂ H ₆	-20,24	54,6	-7,86
n-Heksan C ₆ H ₁₄	-47,62	70,8	-0,91
Metan CH ₄	-17,89	44,46	-12,14
n-Oktan C ₈ H ₁₈	-59,74	86,0	1,77
Propan C ₃ H ₈	-24,82	64,7	-5,61

6.6. Wyznaczanie równowagi reakcji chemicznych na podstawie wartości funkcji termodynamicznych

Kierunek przebiegu reakcji chemicznej, polegającej przecież na zmianie budowy drobinowej układu, oraz jej samorzutność można przewidywać na podstawie badania tych funkcji termodynamicznych, które są związane z budową drobinową, a więc przede wszystkim na podstawie zmian wartości entalpii swobodnej, energii swobodnej lub pośrednio entropii w reakcji chemicznej. Zmiany tych funkcji termodynamicznych w procesie chemicznym obliczamy w sposób podany uprzednio. Samorzutne procesy chemiczne przebiegają przy przechodzeniu układu do niższego stanu energetycznego, natomiast proces niesamorzutny (wymuszony) przebiega wówczas, gdy układ przechodzi do wyższego stanu energetycznego.

Wewnątrzdrobinowy stan energetyczny układu można opisać podając wartości jego energii swobodnej lub entalpii swobodnej. Obydwie te funkcje są szczególnie interesujące z chemicznego punktu widzenia, gdyż ich wartości są bezpośrednio związane z budową drobinową układu, określoną różnicą pomiędzy ogólną energią układu (wyrażaną odpowiednio przez energię wewnętrzną albo entalpię) a energią związaną z ruchem drobin i ich wzajemnym położeniem (budową fazową). Reakcje samorzutne przebiegają ze zmniejszeniem energii swobodnej F , gdy $v, T = \text{const}$, a ze zmniejszeniem entalpii swobodnej G , gdy $p, T = \text{const}$. Ponieważ zwiększenie entropii w procesie powoduje odpowiednie zmniejszenie się energii swobodnej i entalpii swobodnej, przeto reakcji samorzutnej towarzyszy wzrost entropii (w układach izolowanych gdy $U, v = \text{const}$ lub $H, p = \text{const}$). Odpowiednio reakcjom przebiegającym niesamorzutnie towarzyszy wzrost energii swobodnej i entalpii swobodnej, natomiast spadek entropii. Przyjmijmy, że gdy w układzie nie następują zmiany tych trzech funkcji, układ znajduje się w stanie równowagi i nie zachodzą w nim żadne przemiany w sensie makroskopowym. Omawiane trzy funkcje termodynamiczne służą nam do oceny (w sensie energetycznym) oddalenia układu od stanu równowagi termodynamicznej. Jak się okazuje, funkcje te są związane z wartością stałej równowagi reakcji chemicznej i można je obliczyć znając tę wartość.

Można też wyznaczyć stałą równowagi na podstawie zmian wartości tych funkcji w reakcji chemicznej. Dla przemiany zapisanej równaniem ogólnym:



można w warunkach stałego ciśnienia i temperatury określić związek między zmianą entalpii swobodnej w tej reakcji a stałą równowagi. Do zależności tej można dojść na podstawie następującego rozumowania. Niech G_A, G_B, G_M i G_N będą odpowiednio entalpiami swobodnymi jednego mola substancji A, B, M i N pod ciśnieniami cząstkowymi p'_A, p'_B, p'_M, p'_N , a $G_A^0, G_B^0, G_M^0, G_N^0$ niech będą normalnymi entalpiami swobodnymi jednego mola tych substancji pod ciśnieniem 1 atm. Zmiana entalpii swobodnej w procesie, w którym 1 mol substancji od ciśnienia 1 atm przechodzi do ciśnienia p' [równ. (6.41)], wyniesie dla substancji A:

$$G_A - G_A^0 = RT \ln p'_A \quad (6.46)$$

Analogicznie można wyrazić zmianę entalpii w takich procesach dla pozostałych substancji B, M, N.

Jeżeli substraty w ich stanach podstawowych ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 298^\circ\text{K}$) przekształcają się w produkty w ich stanach podstawowych, to zgodnie z przedstawionym wcześniej sposobem wyznaczania zmiany entalpii swobodnej w reakcji chemicznej [równ. (6.45)] otrzymamy:

$$\Delta G^0 = mG_M^0 + nG_N^0 - aG_A^0 - bG_B^0$$

natomiast zmianę entalpii swobodnej w tej reakcji, prowadzonej pod ciśnieniem p' , można przedstawić równaniem:

$$\Delta G = mG_M + nG_N - aG_A - bG_B$$

Odejmując stronami równanie na ΔG^0 od równania na ΔG , otrzymujemy:

$$\Delta G - \Delta G^0 = m(G_M - G_M^0) + n(G_N - G_N^0) - a(G_A - G_A^0) - b(G_B - G_B^0) \quad (6.47)$$

Wstawiając do równ. (6.47) wartości znalezione w równ. (6.46), otrzymujemy:

$$\Delta G - \Delta G^0 = mRT \ln p'_M + nRT \ln p'_N - aRT \ln p'_A - bRT \ln p'_B$$

Po przekształceniu:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{(p'_M)^m (p'_N)^n}{(p'_A)^a (p'_B)^b} \quad (6.48)$$

Przedyskutujmy to równanie.

W przypadku, w którym ciśnienia cząstkowe p' są równe 1 atm:

$$\ln \frac{(p'_M)^m (p'_N)^n}{(p'_A)^a (p'_B)^b} = 0 \quad \Delta G = \Delta G^0$$

W specjalnym przypadku, jakim są warunki równowagi reakcji, w których substraty reakcji w ich ciśnieniach równowagowych p przechodzą w produkty reakcji w ich ciśnieniach równowagowych p , nie ma zmiany entalpii swobodnej zgodnie z podanymi uprzednio warunkami, określającymi, że zmiana entalpii swobodnej w stanie równowagi jest równa zeru: $\Delta G = 0$.

Z równania (6.48) wynika, że w takim przypadku (oznaczając dla odróżnienia ciśnienia równowagowe przez p) można napisać:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{(p_M)^m (p_N)^n}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

Wstawiając do tego równania wartość ciśnieniowej stałej równowagi reakcji K_p , otrzymujemy:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (6.49)$$

Dla ogólnego jednak przypadku, w którym substraty i produkty reakcji nie znajdowały się w stanach podstawowych pod ciśnieniem 1 atm, obowiązuje ogólne równ. (6.48), które po uwzględnieniu równ. (6.49) przybierze postać:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(p'_M)^m (p'_N)^n}{(p'_A)^a (p'_B)^b} \quad (6.50)$$

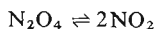
Te podstawowe zależności, wyrażone równaniami (6.49) i (6.50), wiążące ciśnieniową stałą równowagi ze zmianą entalpii swobodnej, można stosować również dla roztworów ciekłych i reakcji przebiegających w roztworach, jeżeli zamiast ciśnień cząstkowych wstawimy wartości stężeń, wyrażone w molach na liter. Łatwo uzasadnić, że wówczas równ. (6.49) przyjmuje postać:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (6.51)$$

a równ. (6.50) — postać:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{(c'_M)^m (c'_N)^n}{(c'_A)^a (c'_B)^b} \quad (6.52)$$

Podane zależności pozwalają nam na obliczenie zmian wartości entalpii swobodnej w reakcjach chemicznych drogą doświadczalnego wyznaczania stałych równowagi (lub częściej — odwrotnie). Przykładowo obliczymy na podstawie wartości stałej równowagi zmianę entalpii swobodnej w reakcji dysocjacji termicznej czterotlenku azotu. W temperaturze 25°C ustala się stan równowagi dynamicznej, scharakteryzowany równaniem:



Dla tej reakcji ciśnieniową stałą równowagi wyraża wzór:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0,141$$

Wstawiając to równanie do równ. (6.49) otrzymujemy:

$$\Delta G^0 = -2,303 \cdot 1,987 \cdot 298,1 \log 0,141 = +1161 \text{ cal}$$

Bardzo ważna jest umiejętność wyznaczenia stanu równowagi w dowolnej temperaturze, jeżeli jest znana stała równowagi w jakiejś innej, ściśle określonej temperaturze. Wpływ temperatury na stan równowagi dynamicznej można wyznaczać różniczkując równ. (6.49) względem temperatury:

$$\frac{d\Delta G^0}{dT} = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Z równania Gibbsa-Helmholtza (6.44) wynika, że dla wartości podstawowych (G^0 i H^0) i $p = 1 \text{ atm}$:

$$\frac{d\Delta G^0}{dT} = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T}$$

Wstawiając tę wartość do poprzedniego równania otrzymujemy:

$$\Delta H^0 - \Delta G^0 = RT \ln K_p + RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

ale:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_p$$

zatem:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (6.53)$$

Na podstawie równ. (6.53) można określić wartość stałej równowagi K_{p_2} w temperaturze T_2 , jeśli zna się jej wartość K_{p_1} w niezbyt odległej temperaturze T_1 . Całkując bowiem to równanie w granicach od T_1 do T_2 przy założeniu, że $\Delta H^0 = \text{const}$, otrzymujemy:

$$\int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Stąd:

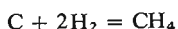
$$\log \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^0}{2,303R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (6.54)$$

Często się zdarza, że łatwiej jest określić zmiany entalpii w reakcji chemicznej niż zmianę entalpii swobodnej. W takim przypadku można obliczyć zmianę entalpii swobodnej na podstawie równania:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

co z kolei umożliwia wyznaczenie wartości stałej równowagi. Spróbujmy wyznaczyć dla

przykładu stałą równowagi reakcji syntezy metanu z grafitu i wodoru w temp. 25°C, przebiegającej zgodnie z równaniem:



Obliczono, że reakcja ta jest egzotermiczna, przy czym ciepło tworzenia metanu wynosi:

$$\Delta H^\circ = -17,89 \text{ kcal}$$

Wartość zmiany entalpii swobodnej może być obliczona, jeśli znamy poza tym wartości molowych entropii substratów i produktów reakcji:

$$\Delta S^\circ = 44,46 - 2 \cdot 31,2 - 1,36 = -19,3 \text{ cal/deg} = -0,019 \text{ kcal/deg}$$

Stąd można wyznaczyć zmianę molowej entalpii swobodnej:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -17,89 - 298 \cdot (-0,019) = -12,14 \text{ kcal}$$

Wstawiając te wartości do równania na zależność między stałą równowagi a zmianą entalpii swobodnej [równ. (6.49)], otrzymujemy:

$$\Delta G^\circ = -12,14 = -RT \ln K = -2,303 \cdot 1,987 \cdot 298 \cdot \log K_p$$

Stąd:

$$\log K_p = 8,91$$

$$K_p = 8,1 \cdot 10^8$$

Można też określić wartość stałej równowagi oznaczając doświadczalnie stężenia równowagowe, co pozwala na obliczenie zmiany entalpii swobodnej w reakcji na podstawie równ. (6.51).

6.7. Reakcje termochemiczne

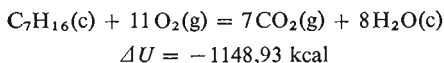
Jest zrozumiałe, że wydzielenie energii, spowodowane zmianą budowy drobin w reakcji chemicznej, najłatwiej i najczęściej spowoduje zmianę energii ruchu tej drobiny. Dlatego też „naturalnymi” efektami energetycznymi reakcji chemicznych są efekty cieplne. Z tych względów zajmiemy się w pierwszej kolejności zagadnieniami związanymi z tymi efektami.

Ciepło reakcji chemicznej wyznaczamy za pomocą kalorymetru, najczęściej wodnego. Po wyznaczeniu ogólnej pojemności cieplnej kalorymetru (z uwzględnieniem ilości zawartej w nim wody oraz takich elementów, jak: mieszadło, termometr i naczynie reakcyjne) wprowadzamy substraty reakcji na ogół w dwóch oddzielnych probówkach. W momencie ustalenia się stałej szybkości zmian temperatury w kalorymetrze (mierzonej za pomocą czułego termometru) rozbija się probówki za pomocą bagietki, co powoduje rozpoczęcie reakcji. Kalorymetry otwarte stosuje się tylko w takich przypadkach, w których substraty i produkty reakcji są ciekłe lub stałe. W przypadku gazowych substratów reakcji jako naczynie reakcyjne stosujemy najczęściej tzw. bombę kalorymetryczną, którą umieszcza się w normalnym kalorymetrze wodnym. Bomba kalorymetryczna jest naczyniem wykonanym z kwasoodpornej stali o dość grubych ścianach, bardzo wytrzymałych na raptowne zmiany ciśnienia. W bombie kalorymetrycznej — w odróżnieniu od otwartego naczynia kalorymetrycznego — oznaczamy ciepło reakcji w stałej objętości (w naczyniu otwartym oznacza się ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem). Wykazaliśmy uprzednio, że ciepło reakcji w stałej objętości jest równe zmianie energii wewnętrznej reagującego

układu, natomiast ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem — zmianie jego entalpii. Zgodnie z wyprowadzonymi zależnościami, gdy $p\Delta v = \Delta nRT$, mamy:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta v = \Delta U + \Delta nRT$$

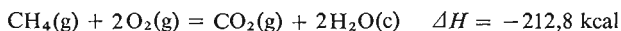
Na podstawie tego równania można w przybliżeniu przeliczyć np. wyznaczone w bombie kalorymetrycznej ciepło reakcji w stałej objętości na ciepło reakcji prowadzonej pod stałym ciśnieniem. Dla przykładu obliczmy ciepło spalania normalnego heptanu pod stałym ciśnieniem znając jego ciepło spalania w stałej objętości, wynoszące 1148,93 kcal/mol w temp. 25°C:



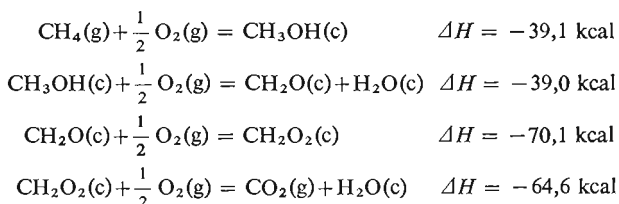
W równaniu reakcji chemicznej zaznacza się stany skupienia substratów i produktów reakcji (c — ciecz, s — ciało stałe, g — gaz). Na zmiany objętości wpływają praktycznie jedynie te związki, które znajdują się w stanie gazowym. Ogólna zmiana liczby cząsteczek $\Delta n = 7 - 11 = -4$. Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem wynosi zatem:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = -1148,93 - \frac{4 \cdot 1,987 \cdot 298}{1000} = -1151,30 \text{ kcal}$$

W celu oznaczenia nieznanego ciepła reakcji chemicznej bardzo dogodnie jest posługiwać się pojęciem ciepła tworzenia (mołową entalpią tworzenia związku chemicznego). Ciepło reakcji chemicznej pod stałym ciśnieniem jest równe różnicy między sumą ciepł tworzenia produktów reakcji a sumą ciepł tworzenia substratów i jest algebraiczną sumą ciepł wszystkich przemian pośrednich. Jeżeli np. chcemy spalić metan na dwutlenek węgla, to możemy tego dokonać przeprowadzając bezpośrednie spalanie. Stwierdzimy wówczas, że ciepło reakcji spalania wyniesie:



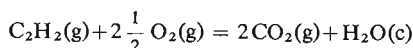
Tę samą reakcję można jednak przeprowadzić w kilku stadiach, np. utleniając stopniowo metan do alkoholu metylowego, następnie alkohol metylowy do aldehydu, aldehyd do kwasu mrówkowego i wreszcie kwas mrówkowy do dwutlenku węgla i wody:



Sumując te reakcje dochodzimy do wyżej zapisanej przemiany bezpośredniego spalania metanu. Widzimy zatem, że istotnie efekt cieplny przemiany chemicznej jest związany tylko ze stanem początkowym substratów i stanem końcowym produktów. W rozpatrywanym przypadku początkowymi substratami były metan i tlen, a końcowymi produktami dwutlenek węgla i woda.

Przedstawiona zasada niezależności ciepła reakcji od rodzaju reakcji pośrednich, znana pod nazwą *prawa Hessa*, pozwala na obliczenie ciepła przemian na podstawie znanych wartości liczbowych ciepł tworzenia, niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji.

Obliczmy jeszcze dla przykładu ciepło spalania acetyleny w warunkach normalnych ($p = 1 \text{ atm}$, $t = 25^\circ\text{C}$):



Suma ciepł tworzenia produktów tej reakcji wynosi:

$$\sum n_i H_{i_{\text{prod}}}^0 = 2(-94,05) + (-68,32) = -256,42 \text{ kcal}$$

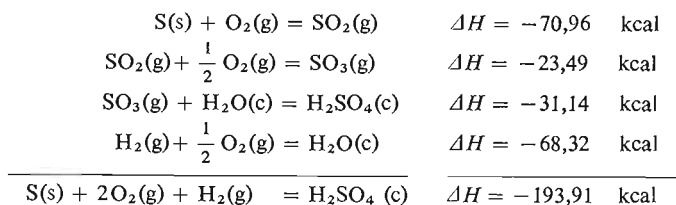
Suma ciepł tworzenia substratów tej reakcji jest równa:

$$\sum n_i H_{i_{\text{substr}}}^0 = -54,19 + 2\frac{1}{2} \cdot 0 = -54,19 \text{ kcal}$$

Stąd ciepło reakcji spalania acetyleny jest równe:

$$\sum n_i H_{i_{\text{prod}}}^0 - \sum n_i H_{i_{\text{substr}}}^0 = -256,42 - 54,19 = -310,61 \text{ kcal}$$

Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki stwierdzamy, że ciepło reakcji jest sumą ciepł reakcji pośrednich. Pozwala to na obliczanie ciepła takich reakcji, których w rzeczywistości nie można przeprowadzić bezpośrednio. Bardzo często np. ciepło tworzenia substancji chemicznej nie może być wyznaczone eksperymentalnie, nie można bowiem przeprowadzić reakcji bezpośredniej syntezy danego związku z pierwiastków. Na przykład ciepła tworzenia kwasu siarkowego nie można oznaczyć bezpośrednio. Trzeba je obliczyć na podstawie efektów energetycznych kilku reakcji, które w sumie składają się na reakcję syntezy kwasu siarkowego z pierwiastków:



Z kolei omówimy wpływ temperatury na ciepło reakcji chemicznej.

Jak już wiemy, dla reakcji przebiegającej pod stałym ciśnieniem zmiana entalpii odpowiada ciepłu reakcji chemicznej i jest różnicą między sumą entalpii tworzenia produktów a sumą entalpii tworzenia substratów:

$$\Delta H = \sum n'_i H_{i_{\text{prod}}} - \sum n_i H_{i_{\text{substr}}}$$

Różniczkując to równanie względem temperatury w warunkach stałego ciśnienia otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum n'_i \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p_{\text{prod}}} - \sum n_i \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p_{\text{substr}}}$$

Uprzednio wykazano, że:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

Stąd:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum n'_i C_{p_{\text{prod}}} - \sum n_i C_{p_{\text{substr}}} = \Delta C_p$$

Całkując to równanie dla stałego ciśnienia w granicach od T_1 do T_2 otrzymujemy:

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (6.55)$$

Gdy $\Delta C_p = \text{const}$, wówczas:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Stąd:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (6.56)$$

Gdy jednak niezmiennosc ΔC_p w danych granicach temperatur, wynikająca z niezmiennosci ciepł molowych substratów i produktów w tych granicach temperatur, nie jest spełniona, wówczas całkowanie nie jest tak proste. Ciepła molowe C_p poszczególnych substancji w zależności od temperatury można określić na podstawie różnego typu wzorów empirycznych, z których najczęściej stosowany podajemy:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (6.57)$$

gdzie a , b i c są stałymi wyznaczanymi eksperymentalnie dla każdej substancji. Podajemy przykładowo wartości tych stałych dla kilku gazów:

Gaz	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^7$
H ₂	6,9469	-0,1999	4,808
O ₂	6,0954	3,2533	-10,171
CO ₂	6,3957	10,1933	-35,333
HCl	6,7319	0,4325	3,697
H ₂ O	7,1873	2,3733	2,084
NH ₃	6,189	7,887	-7,28
CH ₄	3,422	17,845	-41,65

Jak wynika z podanych wyżej zależności:

$$\Delta C_p = \sum n'_i C_{p_{\text{prod}}} - \sum n_i C_{p_{\text{substr}}}$$

Uwzględniając równ. (6.57) otrzymujemy:

$$\Delta C_p = \sum n'_i (a + bT + cT^2)_{\text{prod}} - \sum n_i (a + bT + cT^2)_{\text{substr}}$$

Stąd:

$$\begin{aligned} \Delta C_p = & \sum n'_i a_{\text{prod}} - \sum n_i a_{\text{substr}} + \sum n'_i b T_{\text{prod}} - \sum n_i b T_{\text{substr}} + \\ & + \sum n'_i c T_{\text{prod}}^2 - \sum n_i c T_{\text{substr}}^2 \end{aligned}$$

a więc:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

Wstawiając tę wartość do równ. (6.55), mamy:

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2) dT$$

Stąd:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \quad (6.58)$$

Na podstawie równ. (6.58) można obliczyć ciepło reakcji w temperaturze T_2 znając ciepło reakcji w innej temperaturze T_1 .

6.8. Reakcje fotochemiczne

Jak pamiętamy, najmniejszą ilością energii promienistej, która może być pobrana lub wydzielona w procesie elementarnym, jest kwant energii promienistej (foton). Energia fotonu E jest zależna od częstości drgań promieniowania ν lub długości fali λ zgodnie z wzorem:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

gdzie h — stała Plancka, c — prędkość światła, λ — długość fali.

Promieniowanie γ jest często emitowane w czasie rozpadu jądra atomowego w wyniku zmian stanów energetycznych zawartych w nim cząstek. Jest to promieniowanie o długości fali mniejszej od 1 Å. Promieniowanie to nie może być w sposób odwracalny pobierane w reakcjach chemicznych, energia promieniowania γ jest bowiem bardzo duża (1 mol kwantów promieniowania γ ma energię większą od 10^9 kcal). Tak energetycznie bogate kwanty muszą powodować rozbijanie drobin na wolne atomy i rodniki, np. rozbijanie drobin tleny na atomy ($O_2 + h\nu \rightarrow 2O$), które łącząc się następnie z nie rozbitymi drobinami tworzą ozon ($O + O_2 \rightarrow O_3$).

Podobnie energia promieniowania rentgenowskiego (długość fali od 1 do 500 Å) jest zbyt duża, aby mogła być pobierana w reakcjach chemicznych w sposób odwracalny. Energia 1 mola kwantów promieniowania rentgenowskiego (tabl. 6.2) jest rzędu 10^8 kcal. Promienie X powstają wskutek zmian stanów energetycznych wewnętrznych elektronów rdzeni, czyli elektronów, które nie biorą udziału w wiązaniach chemicznych.

Promieniowanie nadfioletowe i widzialne (długość fali odpowiednio od 500 do 4000 Å i od 4000 do 8000 Å) pochodzi ze zmian stanów energetycznych elektronów sfery walencyjnej, a więc tych elektronów, które biorą udział w wiązaniach chemicznych. Energia tego promieniowania na 1 mol kwantów jest rzędu kilkudziesięciu do kilkuset tysięcy kalorii, a więc rzędu ciepła reakcji chemicznej. Promieniowanie to może być pobierane w niektórych reakcjach endoenergetycznych, a wydzielane w reakcjach egzoenergetycznych.

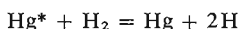
Promieniowanie w zakresie podczerwieni o długości fali od 8000 do 200 000 Å powoduje zmiany energii ruchu drgającego i obrotowego drobin, a więc wchodzi już w zakres tego rodzaju energii, którą ujmujemy jako energię cieplną. Energia cieplna jest bowiem, jak wiadomo, energią związaną z ruchem kinetycznym drobin, a więc z ich ruchem postępowym, obrotowym i drgającym. Promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni jest energetycznie uboższe od promieniowania widzialnego; 1 mol kwantów tego promieniowania reprezentuje energię od 400 do 35 000 cal. Promieniowanie w zakresie dalekiej podczerwieni, o długości fali od 200 000 do kilku milionów angstromów, jest energetycznie jeszcze uboższe.

Jeżeli promieniowanie o określonej długości fali powstaje jako skutek określonej zmiany stanu energetycznego cząsteczki, np. w wyniku przejścia elektronów wiązań do niższego stanu energetycznego, to absorpcja promieniowania o tej samej długości fali może powodować procesy tego samego rodzaju, lecz przebiegające w przeciwnym kierunku. Stany energetyczne elektronów nie są dowolne. Jak wiemy, zarówno elektrony znajdujące się wewnątrz atomu, jak i elektrony wiązań, mogą znajdować się jedynie w takich stanach energetycznych, które wynikają z odpowiedniej kombinacji liczb kwantowych. Dlatego też ze zmianą stanu energetycznego elektronów związana jest emisja promieniowania o ściśle określonej długości fali, odpowiadającej kwantowi o energii stanowiącej różnicę dwóch dozwolonych stanów energetycznych elektronów w drobinie. Podobnie absorpcja promieniowania przez elektrony w tym zakresie długości fal jest wybiórcza (selektywna). Oznacza to, że elektrony mogą pochłaniać tylko promieniowanie o takiej długości fali, która odpowiada różnicy energetycznej pomiędzy możliwymi stanami energetycznymi.

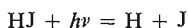
Pochłaniane przez badany układ promieniowanie elektromagnetyczne może spowodować wiele różnych efektów. Może ono wywołać zwiększenie się energii kinetycznej cząsteczek, a więc zamienić się w energię cieplną, co przejawia się wzrostem temperatury układu. Może również powodować pobudzenie poszczególnych drobin, co czyni je bardziej podatnymi na przemiany chemiczne. Często zdarza się, że pobudzone atomy mogą udzielić swej „nadmiarowej” energii innym atomom i w ten sposób doprowadzić do przemiany. Jednym z przykładów tego rodzaju procesów jest rozkład drobin wodoru na atomy w obecności gazowej rtęci. Atomy występujące w parach rtęci pochłaniają promieniowanie o długości fali 2536,7 Å, emitowane przez lampę rtęciową, i przechodzą w atomy pobudzone Hg*:



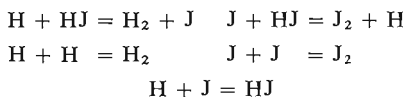
Pobudzone atomy udzielają w zderzeniach swej energii drobinom wodoru, które rozpadają się wówczas na wolne atomy:



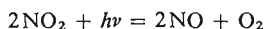
Pochłonięcie promieniowania elektromagnetycznego może również spowodować proces dysocjacji fotolitycznej drobin. Na przykład jeżeli naświetla się jodowodór promieniami o długości fali 2900 Å, to następuje jego rozkład na jod i wodór:



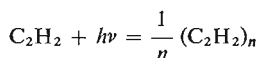
Utworzone atomy reagują następująco:



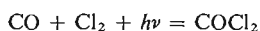
Podobnie np. rozpada się dwutlenek azotu:



Działanie energii promienistej może również powodować łączenie się mniejszych drobin w większe, np. acetylen polimeryzuje podczas naświetlania promieniowaniem o długości fali 2000 Å:



Pod wpływem naświetlania promieniami o długości fali 4200 Å tlenek węgla łączy się z chlorem na fosgen:



Naświetlanie może także spowodować jonizację drobin. Zachodzi to wtedy, kiedy energia kwantów jest wystarczająca do całkowitego oderwania elektronów walencyjnych. Takie działanie jonizacyjne wykazują np. promienie γ i promienie rentgenowskie.

Promieniowanie elektromagnetyczne może wreszcie spowodować wystąpienie szeregu efektów fizycznych, takich jak np. *fluorescencja*. Zjawisko to polega na tym, że drobina, która pochłonięta kwant energii promienistej o określonej długości fali, staje się drobiną pobudzoną, a następnie traci nadmiar energii przez wypromieniowanie kwantu o takiej samej lub innej długości fali. Elektrony przechodzą na ogół na wyższy poziom energetyczny niż ten, z którego zostały wybite podczas absorpcji kwantu pierwotnego. W rezultacie wtórne promieniowanie fluorescencyjne jest zawsze promieniowaniem o takiej samej lub większej długości fali od długości fali promieniowania pierwotnego. Bardzo często naświetlając substancję promieniowaniem niewidocznym dla oka, np. promieniowaniem nadfioletowym, dzięki zjawisku fluorescencji uzyskuje się wtórne promieniowanie w zakresie widma widzialnego. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego może być miarą zawartości w mieszaninie określonego związku chemicznego.

Zjawisko fluorescencji trwa tylko dopóty, dopóki naświetlamy badaną próbkę. Niekiedy jednak elektrony powracają do niższych stanów energetycznych z pewnym opóźnieniem i wówczas substancja świeci jeszcze przez jakiś czas po usunięciu źródła światła. Tego rodzaju zjawisko nazywamy *fosforescencją*. Znamy wiele substancji wykazujących zjawisko fosforescencji. Należą do nich np. siarczki metali alkalicznych.

Chemiluminescencja jest zjawiskiem polegającym na wydzielaniu energii w postaci energii promienistej, towarzyszącym przebiegającej reakcji chemicznej.

Reakcje fotochemiczne są typem przemian badanych od stosunkowo dość dawna. Za najbardziej podstawowe dla fotochemii stwierdzenie należy uważać *prawo Grotthusa* z 1818 r. Mówi ono, że tylko promieniowanie pochłonięte może powodować przemianę chemiczną. Z prawa tego jednak nie wynika, że absorpcja promieniowania musi prowadzić do reakcji chemicznej. Promieniowanie może bowiem często nie powodować reakcji, zamieniając się jedynie w energię cieplną lub też reemitując się w postaci energii promienistej.

Mniej oczywistym i bardziej podstawowym prawem współczesnej fotochemii jest *zasada Einsteina*, orzekająca, że w pierwotnym procesie fotochemicznym jedna drobina jest zaktwowana i pobudzana do reakcji przez absorpcję jednego kwantu promieniowania. Z prawa Einsteina wynika bardzo istotny dla rozpatrywania procesów fotochemicznych wniosek. Nadmiar energii drobin pobudzonej może pochodzić z absorpcji jednego tylko kwantu i nie może się nań składać energia kilku pochłoniętych fotonów. Stąd kwant pochłaniany powinien mieć energię wystarczającą do przeprowadzenia danej przemiany chemicznej; w przeciwnym przypadku drobina nie reaguje i traci swoją energię, najczęściej przez reemisję promieniowania. Jednemu molowi przereagowanej fotochemicznie substancji odpowiada zatem w zasadzie 1 mol pochłoniętych kwantów. Jeżeli znamy efekt energetyczny reakcji w kaloriach na mol, to na podstawie znajomości energii mola kwantów możemy przewidywać, jakiej długości fali promieniowanie może spowodować tę reakcję chemiczną. Jeden mol fotonów nazywamy *einsteinem*, podobnie jak jeden mol elektronów nazywamy

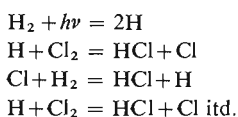
faradajem. W tablicy 6.2 zestawiono dane liczbowe dotyczące różnych rodzajów promieniowania.

Tablica 6.2

Fotochemiczna charakterystyka promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie	Graniczne długości fali λ , Å	Częstość drgań, s^{-1}	Energia kwantu, eV	Energia Einsteina, cal/mol
Daleka podczerwień	10^6	$3 \cdot 10^{12}$	0,01	286
Podczerwień	10^5	$3 \cdot 10^{13}$	0,12	2 860
Bliska podczerwień	10^4	$3 \cdot 10^{14}$	1,24	28 600
Granica promieniowania widzialnego				
czerwieni	8 000	$3,75 \cdot 10^{14}$	1,55	35 700
Czerwone	7 000	$4,29 \cdot 10^{14}$	1,77	40 900
Żółte	6 000	$5 \cdot 10^{14}$	2,07	47 600
Niebieskie	5 000	$6 \cdot 10^{14}$	2,48	56 900
Granica promieniowania widzialnego				
fioletu	4 000	$7,5 \cdot 10^{14}$	3,10	71 500
Bliski nadfiolet	3 000	$1 \cdot 10^{15}$	4,13	95 300
Nadfiolet	2 000	$1,5 \cdot 10^{15}$	6,20	143 000
Daleki nadfiolet	1 000	$3 \cdot 10^{15}$	12,4	286 000
Promieniowanie X	1	$3 \cdot 10^{18}$	12 400	$2,86 \cdot 10^8$
Promieniowanie γ	0,01	$3 \cdot 10^{20}$	$1,24 \cdot 10^6$	$2,86 \cdot 10^{10}$

Często zdarza się, że pojedynczy akt fotochemiczny, związany z pochłonięciem jednego kwantu, powoduje szereg reakcji nefotochemicznych, będących konsekwencją tej pierwotnej przemiany. Najbardziej klasycznym przykładem tego rodzaju przemiany jest reakcja między chlorem a wodorem, która zapoczątkowana fotochemicznie przebiega dalej według następującego mechanizmu łańcuchowego:



Widzimy zatem, że reakcja fotochemiczna spowodowała w rezultacie cały cykl nefotochemicznych przemian.

Może się też zdarzyć, że nie wszystkie drobiny pobudzone wskutek absorpcji fotonu wejdą w reakcję chemiczną. Liczba pochłoniętych kwantów energii promienistej jest wówczas większa niż liczba przereagowanych drobin. Ważną wielkością ujmującą te zagadnienia jest tzw. *wydajność kwantowa reakcji chemicznej*. Jest ona równa stosunkowi liczby cząsteczek, które uległy reakcji chemicznej, do liczby pochłoniętych fotonów:

$$\Phi = \frac{N_{\text{drobin reag.}}}{N_{\text{fotonów pochł.}}}$$

Oznaczając wydajność kwantową dogodniej jest wyrazić w molach liczbę drobin reagujących (n_r) i liczbę fotonów pochłoniętych (n_i). Wówczas:

$$\Phi = \frac{n_r}{n_i} \quad (6.59)$$

Poniżej podajemy przykładowo wydajność kwantową kilku reakcji fotochemicznych:

	$\lambda(\text{\AA})$	Φ
$2 \text{NO}_2 + h\nu = 2 \text{NO} + \text{O}_2$	3660	2
$\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu = \text{CO} + \text{CH}_4$	3100	0,5
$\text{NH}_3 + h\nu = \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	2100	0,2
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 + h\nu = 2 \text{HCl}$	4000	10^5
$\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu = \frac{1}{n} (\text{C}_2\text{H}_2)_n$	2000	7

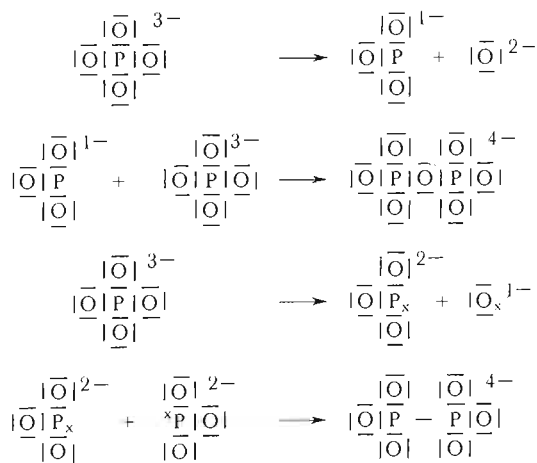
Reakcjami *radiacyjno-chemicznymi* lub *radiacyjnymi* nazywamy procesy wymuszone, przebiegające podczas działania promieniowania korpuskularnego oraz promieniowania elektromagnetycznego o wielkiej energii, przewyższającej znacznie deficyt energetyczny procesu chemicznego. Jak wiadomo, reakcje endotermiczne przebiegają z pochłonięciem kilkudziesięciu tysięcy kalorii, w wyjątkowych przypadkach endotermiczność reakcji przekracza sto tysięcy kalorii na mol. Tymczasem jeden einstein promieniowania rentgenowskiego reprezentuje energię rzędu stu milionów kalorii, a jeden einstein promieniowania γ — energię rzędu miliarda czy dziesięciu miliardów kalorii. Oczywiście, tak bogate energetycznie promieniowanie powoduje rozbicie drobin na najrozmaitsze destrukty rodnikowe, które łącząc się potem z sobą dają szereg nowych związków chemicznych. Podobnie działają na materię promienie korpuskularne, a więc promienie β lub α , oraz wyładowania elektryczne.

Wydajność reakcji radiacyjnej określa się przez podanie liczby drobin przekształconych w produkty radiolizy, przypadającej na każde 100 eV zużytej energii. Charakterystyczną cechą procesów radiacyjnych jest to, że można z jednego tylko rodzaju substratu otrzymać drobiny jednego tylko produktu reakcji lub częścię drobin wielu różnych produktów reakcji.

Ilość energii, która jest potrzebna w reakcji radiacyjnej do rozbicia jednej drobin wynosi przeciętnie 30 eV, co oznacza, że do rozbicia jednego mola drobin niezbędne jest doprowadzenie ok. 700 kcal. Tymczasem bogate źródła radiacyjne, np. źródło kobaltowe dające promieniowanie o natężeniu jednego kilocurie, emitują promieniowanie równoważne 700 kcal w ciągu $21 \frac{1}{2}$ dni. Wynika stąd oczywiście duże ograniczenie w możliwościach prowadzenia reakcji radiacyjnych. Z wystarczającą szybkością przebiegają tylko takie procesy radiacyjne, które są inicjowane przez promieniowanie, a dalej przebiegają w sposób łańcuchowy. Do takich procesów zalicza się procesy polimeryzacji związków wielkocząsteczkowych i procesy ich usieciowania, prowadzące do powstania tworzyw sztucznych o nowych właściwościach. Na przykład cząsteczki polietylenu naświetlanego promieniami γ i neutronami tracą atomy wodoru, które jako wolne rodniki powodują oderwanie od polietylenu dalszych atomów wodoru łącząc się z nimi w dwuatomowe drobiny H_2 . Powstałe wskutek tego rdzenie węgla z nieparzystymi elektronami w sferze walencyjnej mogą tworzyć dalsze wiązania między cząsteczkami polietylenu.

Interesujące doświadczenia przeprowadzono naświetlając trójfosforan wapniowy promieniami korpuskularnymi. Okazało się, że wskutek działania promieniowania otrzymano sole wapniowe najróżniejszych kwasów tlenowych fosforu. Jest to może najbardziej typowy przykład reakcji radiacyjnej, w której następuje rozbicie drobin na elementy ro-

dnikowe lub jonowe, a następnie łączenie się z sobą tych elementów np. według podanych dalej schematów:



Wspomnimy tu jeszcze krótko o reakcjach innego typu, zachodzących w polu dźwiękowym lub ultradźwiękowym. Są to tzw. *reakcje sonochemiczne* lub *fonochemiczne*. Fale dźwiękowe i ultradźwiękowe, mimo odmiennego mechanizmu oddziaływania, wywierają podobny wpływ na materię jak promieniowanie korpuskularne. Wiele przemian chemicznych i fizycznych może być przyspieszonych albo też wywołanych za pomocą ultradźwięków. Na przykład 0,001 m roztwór nadmanganianu potasowego KMnO_4 pod wpływem działania ultradźwięków uzyskuje zabarwienie brunatne, świadczące o utworzeniu się dwutlenku manganu MnO_2 . W czystej wodzie po dziesięciominutowym działaniu ultradźwięków można analitycznie stwierdzić pojawienie się nadtlenu wodoru. Reakcja ta przebiega tylko wówczas, gdy w wodzie znajdują się rozpuszczone cząsteczki tlenu. Ultradźwięki rozkładają siarkowodor, mogą powodować zjawiska luminescencji, przyspieszają polimeryzację i kondensację, obniżają temperaturę zapłonu olejów, powodują eksplozję łatwo eksplodujących połączeń, wytwarzanie emulsji i wiele innych zjawisk.

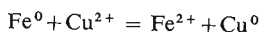
6.9. Reakcje elektrochemiczne

Reakcje, które mogą dostarczać energii elektrycznej, czy też reakcje, w których energia elektryczna może być pochłaniana, są reakcjami wymiany elektronowej, a więc reakcjami utleniania-redukcji. Niesamorzną reakcję utleniania-redukcji można wymusić przez dostarczenie energii w postaci energii elektrycznej. Znamy wiele takich reakcji, które przebiegają dopiero pod wpływem działania prądu elektrycznego (*procesy elektrolizy*). Z drugiej strony, wykorzystując samorzutnie przebiegającą reakcję utleniania-redukcji można uzyskać energię elektryczną, jeżeli reakcja ta będzie prowadzona w odpowiednich warunkach w tzw. *ogniwie elektrycznym*.

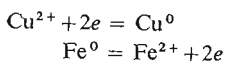
Połączenie procesu elektrolizy z możliwością późniejszego uzyskiwania energii elektrycznej z ogniwa stanowi zasadę *akumulatorów energii elektrycznej*. Reakcja akumulatorowa jest odwracalną reakcją utleniania-redukcji; doprowadzając energię elektryczną w wymuszonym procesie (w procesie elektrolizy) z określonych substratów otrzymuje się

produkty reakcji. Produkty te z kolei w reakcji odwrotnej (w czasie pracy ogniwa) samorzutnie przekształcają się w substraty, dostarczając energii elektrycznej.

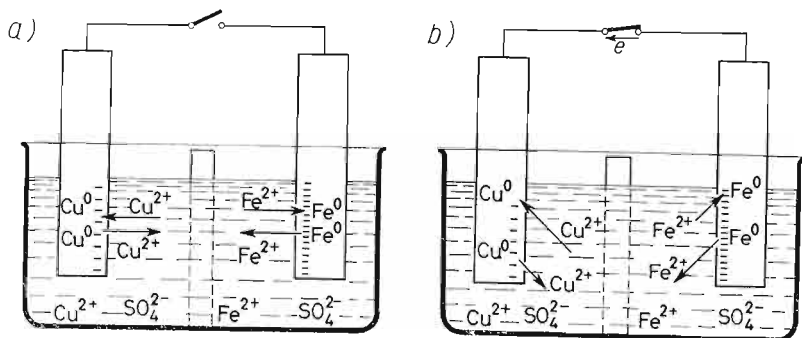
Jeśli reakcja utleniania-redukcji przebiega samorzutnie, to w celu uzyskania energii elektrycznej należy prowadzić ją w taki sposób, aby elektrony nie mogły przechodzić bezpośrednio od atomu do atomu, lecz musiały wędrować poprzez zewnętrzny obwód elektryczny. Jeżeli np. do roztworu siarczanu miedziowego wprowadzimy drut żelazny, to kationy miedziowe pobierają elektrony z powierzchni żelaza (miedź wiąże elektrony silniej niż żelazo) i miedź wydziela się na powierzchni drutu żelaznego w stanie wolnym (w postaci czerwono-brunatnej warstewki), a żelazo przechodzi do roztworu tworząc jony żelazawe. Przebiega zatem reakcja utleniania-redukcji zgodnie z równaniem:



co można przedstawić następująco:



W tym układzie reagującym elektrony przechodzą bezpośrednio od metalicznego żelaza do jonów miedziowych. Reakcję tę można jednak przeprowadzić w takich warunkach, że elektrony nie będą mogły przechodzić od żelaza do miedzi bezpośrednio, a będą musiały płynąć przez obwód zewnętrzny, wywołując w nim przepływ prądu elektrycznego. Weźmy naczynie rozdzielone porowatą przegrodą. W jednej części naczynia umieścimy jednomolowy roztwór siarczanu żelazawego, w drugiej — jednomolowy roztwór siarczanu miedziowego (rys. 6.3). Do roztworu siarczanu miedziowego wprowadzimy blaszkę mie-



Rys. 6.3. Schemat działania ogniwa elektrycznego: a) ogniwo znajdujące się w stanie równowagi, b) ogniwo pracujące

dzianą, a do roztworu soli żelazawej — blaszkę z metalicznego żelaza. Zastanówmy się z kolei nad procesami, które mogą się odbywać na granicy zetknięcia elektrody metalicznej z roztworem soli tegoż metalu.

Elektroda metaliczna jest ciałem stałym o wiązaniu metalicznym. Znajdują się w niej zatem dodatnie rdzenie atomowe pierwiastka metalicznego, między którymi swobodnie przemieszczają się elektrony gazu elektronowego. Powierzchnia metalu nie jest idealnie gładka i nawet wówczas, gdy jest idealnie wypolerowana, występują na niej nierówności (rzędu tysięcy atomów). Z chwilą kiedy metal zostaje wprowadzony do fazy ciekłej, której drobiny są obdarzone znacznym momentem dipolowym, dipole rozpuszczalnika przy-

łączając się do kationów metalu znajdujących się na wypukłościach powierzchni odrywają je i unoszą do roztworu. Kationy metalu przechodzą do roztworu pozostawiając odpowiadające im elektrony w gazie elektronowym. W miarę przechodzenia kationów metalu do roztworu sumaryczna liczba elektronów w gazie elektronowym nie ulega więc zmianie, a liczba kationów w sieci krystalicznej metalu zmniejsza się. Wzrasta zatem w metalu „stężenie elektronowe”, tj. stosunek liczby elektronów gazu elektronowego do liczby kationów związanych przez te elektrony. W miarę postępującego procesu to stężenie elektronowe rośnie, powodując coraz silniejsze związanie pozostałych kationów z fazą metaliczną. Szybkość przechodzenia kationów metalu do roztworu, wyrażona liczbą jonów, które w jednostce czasu zostają oderwane od powierzchni fazy metalicznej, maleje. Z drugiej strony, jeżeli elektroda metaliczna jest zanurzona w roztworze soli tego samego metalu, zachodzi proces odwrotny do opisywanego, tj. przechodzenie kationów z roztworu do elektrody. Odrywanie kationów przebiega najłatwiej w miejscach wypukłych powierzchni ciała stałego; wiązanie ich z powrotem zachodzi natomiast przede wszystkim w zagłębieniach powierzchni metalu, w których siły wiążące są szczególnie duże. Kationy pochodzące z roztworu, wiązane przez elektrodę metaliczną, powodują spadek stężenia gazu elektronowego w metalu, co pociąga za sobą zmniejszenie się szybkości procesu przyłączania kationów metalu do elektrody.

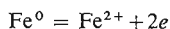
Oczywiście, gdy wprowadzimy elektrodę metaliczną do roztworu soli tego właśnie metalu, obydwa omówione procesy rozpoczynają się równocześnie — jest jednak mało prawdopodobne, by zachodziły od razu z jednakową szybkością. Jeśli w pierwszej fazie szybkość jednego z procesów przeważa, to będzie ona stopniowo maleć, podczas gdy szybkość procesu odwrotnego będzie wzrastać dopóty, dopóki obie te szybkości nie zrównają się z sobą. Załóżmy np., że po wprowadzeniu elektrody żelaznej do roztworu siarczanu żelazawego szybkość rozpuszczania jest początkowo większa. W związku z tym, mimo równoczesnego zachodzenia procesu odwrotnego, jony przechodzą do roztworu. Powoduje to zwiększenie stężenia elektronowego na elektrodzie, a co za tym idzie hamowanie procesu rozpuszczania się żelaza, a przyspieszanie procesu jego wydzielania. Ponieważ szybkość jednego procesu maleje, a szybkość procesu odwrotnego wzrasta, musi zostać osiągnięty stan równowagi, w którym szybkości obydwu procesów zrównają się. Ten stan równowagi dynamicznej ustala się wtedy, gdy zostaną osiągnięte równowagowe stężenia elektronowe.

W układzie elektrody żelaznej, zanurzonej w roztworze soli żelazawej, i elektrody miedzianej, zanurzonej w roztworze soli miedziowej, na obydwu elektrodach dojdzie do ustalenia się stanu równowagi dynamicznej i zostaną osiągnięte równowagowe stężenia elektronowe (rys. 6.3). Stężenie elektronowe na elektrodzie w stanie równowagi zależy z jednej strony od charakteru samego metalu (od mocy wiązania metalicznego w tym metalu), a z drugiej strony od stężenia roztworu, w którym metal jest zanurzony. Im bowiem roztwór jest bardziej stężony, tym częściej kationy metalu zderzają się z powierzchnią elektrody i tym bardziej jest prawdopodobne, że mogą zostać przez nią zatrzymane. Jednakże w rozważanym przypadku stężenia obydwu roztworów są identyczne. Możemy zatem przewidywać, że stężenia równowagowe elektronów w obu różnych metalach będą różne. Jest tak istotnie — stężenie elektronowe w elektrodzie miedzianej jest mniejsze (miedź mocniej wiąże elektrony), natomiast stężenie elektronowe w elektrodzie żelaznej jest większe. Jeżeli zatem połączymy te dwie elektrody przewodnikiem metalicznym, to

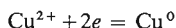
elektrony popłyną od elektrody o wyższym stężeniu (żelaznej) do elektrody o stężeniu niższym (miedzianej) (rys. 6.3). Powstała wskutek zamknięcia obwodu zmiana stężeń elektronowych na elektrodach spowoduje naruszenie stanu równowagi. W elektrodzie miedzianej zwiększenie stężenia elektronowego, w stosunku do równowagowego, spowoduje wzrost szybkości powrotu kationów miedziowych do elektrody, co z kolei pociągnie za sobą zmniejszenie stężenia elektronowego. Natomiast na elektrodzie żelaznej ubytek pewnej liczby elektronów powoduje zwiększenie szybkości przechodzenia do roztworu kationów żelazawych, co wywołuje wzrost stężenia elektronowego.

Jeśli połączymy obie elektrody na stałe, to elektrony będą stale płynąć od elektrody żelaznej do elektrody miedzianej. Przepływ elektronów ustanie dopiero wtedy, kiedy wzrost stężenia roztworu soli żelazawej i spadek stężenia roztworu soli miedziowej spowoduje zrównanie równowagowych stężeń elektronowych obydwu elektrod (jeśli przedtem nie rozpuści się całkowicie elektroda żelazna). W rezultacie proces zachodzący w ogniwie jest reakcją red-ox, w której elektrony są przenoszone nie bezpośrednio od atomu do atomu, a poprzez fazę metaliczną obwodu zewnętrznego.

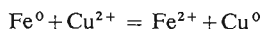
Elektrodę, na której odbywa się proces utleniania, nazywamy *anodą*:



Elektrodę, na której zachodzi proces redukcji, nazywamy *katodą*:



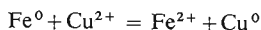
Sumując te dwa równania otrzymamy:



Zjawisko przepływu prądu elektrycznego polega na ukierunkowanym ruchu ładunków elektrycznych. Za kierunek prądu przyjęto umownie kierunek ruchu ładunków dodatnich (nie znano jeszcze wtedy budowy fazy metalicznej) i dlatego umownie założony kierunek prądu elektrycznego jest odwrotny do rzeczywistego kierunku przepływu elektronów. Chcąc korzystać bez zmian z całego ogromnego, zebranego wcześniej materiału doświadczalnego, zdecydowano się pozostawić tę konwencję co do kierunku przepływu prądu elektrycznego.

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki każdy samorzutny przepływ materii czy energii odbywa się od potencjału wyższego do niższego. Woda przepływa od wyżej do niżej położonych części układu. Gaz przepływa zawsze z naczynia, w którym ciśnienie jest wyższe, do naczynia o niższym ciśnieniu. Ciepło płynie zawsze od części układu o temperaturze wyższej do części o temperaturze niższej. Podobnie elektrony wędrują od elektrody o wyższym stężeniu elektronowym do elektrody o stężeniu niższym. Prąd elektryczny, zgodnie z umową, płynie w kierunku przeciwnym, a więc od elektrody o wyższym potencjale elektrycznym do elektrody o niższym potencjale. Zatem elektroda o wyższym stężeniu elektronowym ma niższy potencjał elektryczny i odwrotnie. W przypadku rozpatrywanego ogniwa prąd płynie więc od elektrody miedzianej o wyższym potencjale do elektrody żelaznej o potencjale niższym.

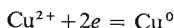
Ogniwo przedstawia się często w postaci schematu, z którego można bezpośrednio odczytać, jak działa ogniwo i jakie przebiegają w nim reakcje. Rozpatrzmy to na przykładzie opisywanego ogniwa żelazawo-miedziowego, którego działanie opiera się na samorzutnie przebiegającej reakcji:



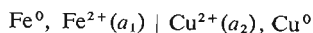
Proces utleniania w ogniwie przebiega na anodzie, a zatem w anodowym półogniwie przebiegać ma przemiana:



w katodowej części ogniwa natomiast przebiegać ma reakcja redukcji:

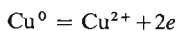


Istnieje umowa, że część anodową ogniwa, w której odbywa się proces utleniania, zapisujemy z lewej strony, a z prawej strony przedstawiamy część katodową ogniwa, w której odbywa się proces redukcji. Jeżeli zastosowaną przegrodę oznaczymy kreską, a przy symbolach jonów biorących udział w reakcji zapiszemy stężenia (a ściślej aktywności), to symboliczny zapis naszego ogniwa będzie się przedstawiać w następujący sposób:

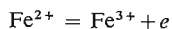


Ważną wielkością charakteryzującą ogniwo jest jego *sila elektromotoryczna*, zdefiniowana jako różnica potencjałów między elektrodami znajdującymi się w stanie równowagi, a więc wówczas, gdy ogniwo nie pracuje.

Ogniwo jako całość jest zbudowane z dwóch części, z których jedna, na której zachodzi reakcja redukcji, stanowi *część katodową*, druga natomiast, na której przebiega reakcja utleniania — *część anodową*. Elektrody odwracalne, na których przebiega jedynie reakcja potencjałotwórcza, dzielimy z punktu widzenia przemiany przede wszystkim na *elektrody odwracalne względem kationu* i *elektrody odwracalne względem anionu*. Elektrody odwracalne względem kationu odznaczają się tym, że w procesie elektrodowym zachodzi przemiana utleniania czy redukcji, w której biorą udział kationy. Przykładem tego rodzaju elektrody może być np. omówiona wyżej elektroda miedziana zanurzona w roztworze soli miedzi lub elektroda żelazo-żelazawa. Odpowiadają im reakcje:



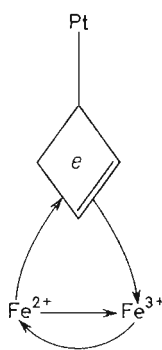
Okazuje się jednak, że można również zbudować elektrodę opierając się na takiej reakcji utleniania czy redukcji, w której biorą udział dwa jony dodatnie na różnych stopniach utlenienia. Do tego rodzaju elektrod należy np. elektroda żelazowo-żelazowa o procesie elektrodowym:



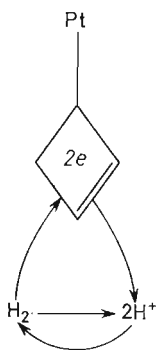
Proces ten może się odbyć jedynie w obecności fazy metalicznej, wiążącej lub oddającej elektrony. Aby elektroda była odwracalna, tj. aby odbywał się na niej jedynie przewidywany proces, metal musi być obojętny w stosunku do całego środowiska. Najczęściej stosuje się tutaj platynę. Proces elektrodowy w takim przypadku przebiega więc przy udziale elektronów gazu elektronowego platyny, a stan równowagi jest w rezultacie charakteryzowany odpowiednią zmianą stężenia elektronowego w fazie metalicznej, a więc uzyskaniem przez tę fazę określonego potencjału elektrycznego.

Proces elektrodowy przebiega wskutek zderzeń między jonami z roztworu i powierzchnią fazy metalicznej. Jeżeli elektrony w fazie metalicznej są związane silniej niż w jonie na niższym stopniu utlenienia, w naszym przypadku w jonie żelazawym, to jon ten będzie tracił swoje elektrony w momencie zderzenia z fazą stałą i stężenie elektronowe w platynie będzie wzrastało. Jeśli natomiast elektrony w fazie metalicznej są związane słabiej niż w jonie o niższym stopniu utlenienia, to jony na wyższym stopniu utlenienia, w naszym

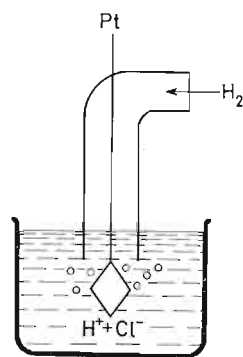
przypadku żelazowe, podczas zderzeń z powierzchnią metalu będą pobierać elektrony i przechodzić na niższy stopień utlenienia. Stężenie elektronowe na platynie będzie wtedy małe. Wskutek niejednorodności powierzchni platyny będzie mógł następować w pewnych jej obszarach proces utleniania, a w innych — redukcji. W miarę zachodzenia zmian stężenia elektronowego szybkość jednego z tych procesów będzie malała, szybkość drugiego będzie natomiast wzrastała. W ciągu krótkiego okresu czasu dojdzie więc do zrównania



Rys. 6.4. Stan równowagi red-ox na elektrodzie platynowej

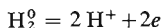


Rys. 6.5. Elektroda wodorowa



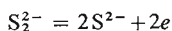
się szybkości dwóch przeciwnych sobie przemian i osiągnięcia stanu równowagi dynamicznej (rys. 6.4), której odpowiada określone stężenie elektronowe na platynie — potencjał blaszki platynowej.

Może się jednak zdarzyć, że elektroda jest odwracalna względem kationu, przy czym, mimo iż jeden ze stopni utlenienia jest zerowy, to nie stanowi on fazy metalicznej. Ma to miejsce np. w przypadku elektrody opartej na następującej przemianie:

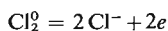


Oczywiście i w takim przypadku posłużymy się fazą metaliczną — platyną, jako źródłem elektronów. Elektroda będzie się składała z blaszki platynowej zanurzonej w roztworze zawierającym kationy wodorowe i omywanej gazowym wodorem. Mechanizm ustalania się potencjału charakterystycznego dla wymienionej przemiany będzie taki sam jak w przypadku elektrody żelazowo-żelazowej. W zderzeniach z powierzchnią platyny cząsteczki wodoru będą mogły oddawać jej swoje elektrony, a kationy wodorowe — pobierać z niej elektrony gazu elektronowego. Zmiana stężenia elektronowego na platynie wywołuje zmianę szybkości procesów utleniania i redukcji aż do momentu osiągnięcia stanu równowagi charakteryzowanego odpowiednim potencjałem elektrody platynowej (rys. 6.5).

Obok elektrod odwracalnych względem kationu można wyróżnić elektrody odwracalne względem anionu, których potencjał zależy od stanu równowagi między dwoma anionami na różnych stopniach utlenienia albo też między anionem a substancją prostą na zerowym stopniu utlenienia. Przykładem takich elektrod może być elektroda siarczko-dwusiarczkowa:



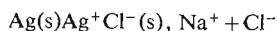
albo elektroda chlorowo-chlorkowa:



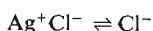
Źródłem elektronów dla tego rodzaju równowag jest gaz elektronowy platyny, na której ustala się charakterystyczny potencjał odzwierciedlający stan równowagi dynamicznej.

Omówione elektrody odwracalne względem kationu lub anionu nazywamy *elektrodami pierwszego rodzaju*. Charakterystyczną ich cechą jest to, że jony biorące udział w reakcji utleniania i redukcji — reakcji potencjałotwórczej — zderzają się bezpośrednio z fazą metaliczną, na której ustala się skutek tego określony potencjał elektryczny. Można również skonstruować elektrodę, w której właściwa przemiana potencjałotwórcza odbywa się za pośrednictwem trudno rozpuszczalnej soli otaczającej metal. Jony w roztworze są wiązane przez sól albo odłączane od niej, a ubytek czy nadmiar powstałego ładunku zostaje wyrównany przez przechodzenie jonów z fazy metalicznej do soli lub odwrotnie. W zależności od liczby trudno rozpuszczalnych soli, biorących udział w przenoszeniu ładunku, nazywamy te elektrody *elektrodami drugiego rodzaju* (w przypadku jednej soli) lub *elektrodami trzeciego rodzaju* (w przypadku układu dwóch soli).

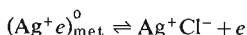
Elektrody drugiego rodzaju są to elektrody odwracalne względem anionu. Najprostszym układem tego typu jest tzw. elektroda chlorosrebrowa składająca się ze srebra metalicznego z wydzielonym na nim stałym chlorkiem srebrowym, zanurzonego w roztworze łatwo rozpuszczalnego chlorku, np. chlorku sodowego:



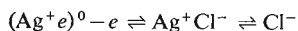
Mechanizm ustalania się potencjału tego rodzaju elektrody polega na ustaleniu się równowagi pomiędzy anionami chlorkowymi w roztworze a anionami chlorkowymi w stałym chlorku srebrowym. W zależności od stężenia roztworu w stosunku do anionów chlorkowych równowaga ta może się ustalić tak, że na powierzchni stałego chlorku srebrowego liczba anionów chlorkowych nie będzie równa liczbie kationów srebrowych. Stały chlorek srebrowy będzie więc w równowadze z jonami chlorkowymi w roztworze:



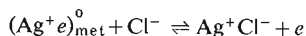
Równocześnie będzie on w równowadze z fazą metaliczną, a więc:



Sumarycznie możemy to zapisać:

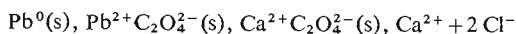


Ponieważ trudno rozpuszczalny chlorek srebrowy przenosi „nadmiarowe” aniony chlorkowe z roztworu do powierzchni fazy metalicznej, więc stan równowagi można przedstawić następująco:

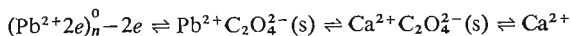


W związku z tym na metalicznym srebrze ustali się odpowiedni potencjał charakteryzujący omówiony stan równowagi.

Elektrody trzeciego rodzaju są z reguły odwracalne względem kationu i są zbudowane z metalu, jego trudno rozpuszczalnej soli, drugiej soli trudno rozpuszczalnej o tym samym anionie, ale o innym kationie, zanurzonych do roztworu soli łatwo rozpuszczalnej o tym samym kationie, co ostatnia trudno rozpuszczalna sól. Tego rodzaju elektrodą jest np. elektroda ołowioszczawianowowapniowa:



Mechanizm powstawania potencjału na metalicznym ołowiu jest podobny do mechanizmu działania elektrody chlorosrebrowej. Ustala się równowaga między jonami wapniowymi w roztworze a jonami wapniowymi w szczawianie wapniowym. W wyniku tego wystąpi nadmiar lub niedomiar anionów szczawianowych, które z kolei mogą być uzupełnione albo przekazane do drugiej soli trudno rozpuszczalnej, jaką jest szczawian ołowiawy. Zakłóca to równowagę jonową szczawianu ołowiawego i powoduje przejście ołowiu albo z elektrody ołowianej do soli, albo też z soli na elektrodę ołowianą. W rezultacie, po dojściu do równowagi wszystkich tych procesów, ustala się na elektrodzie ołowianej określony potencjał odpowiadający tej równowadze:



W celu wyrażenia potencjałów różnych rodzajów energii często jeszcze obecnie obieramy względne układy odniesienia, nawet jeśli bezwzględny układ odniesienia jest określony. Na przykład dla potencjału energii cieplnej, tj. temperatury, znaleziono układ bezwzględny. Mimo to do dziś posługujemy się układem względnym, który jest oparty na założeniu zerowości temperatury krzepnięcia wody pod ciśnieniem 1 atm. W tym układzie temperaturom wyższym od temperatury krzepnięcia wody przypisujemy znak dodatni, a temperaturom niższym — znak ujemny. Ponieważ zgodnie ze swym sensem fizycznym każdy potencjał może przybierać tylko wartości dodatnie (lub wartość równą zero), przeto ujemny znak przy wartości liczbowej temperatury wyrażonej w stopniach Celsjusza nie dotyczy sensu fizycznego, a wynika jedynie z umowności przyjętego „zera”.

Ponieważ dla celów praktycznych całkowicie wystarcza nam znajomość różnicy potencjałów między różnymi elementami badanego układu, często posługujemy się względnymi układami odniesienia, nie troszcząc się o wartości bezwzględne.

Dotychczas nie udało się znaleźć bezwzględnego układu odniesienia dla potencjału elektrycznego. Za umowny zerowy potencjał elektryczny przyjęto *potencjał normalnej elektrody wodorowej*. Jest to elektroda zbudowana z blaszki platynowej omywanej strumieniem gazowego wodoru pod ciśnieniem 1 atm i zanurzonej w jednomolowym (ściślej o jednostkowej aktywności), względem jonów wodorowych, roztworze mocnego kwasu w obranej temperaturze standardowej, np. 25°C.

Jeżeli chcemy zmierzyć potencjał dowolnej elektrody, to tworzymy ogniwo łącząc ją z normalną elektrodą wodorową i dokonujemy pomiaru siły elektromotorycznej tego ogniwa, wyrażającej równowagową różnicę potencjałów między elektrodami (tj. różnicę potencjałów między elektrodami ogniwa otwartego, niepracującego). Ponieważ potencjał jednej z elektrod ogniwa (wodorowej) jest równy zero, przeto wartość zmierzonej siły elektromotorycznej jest równa potencjałowi drugiej elektrody.

Jeśli w obwodzie zewnętrznym ogniwa płynie prąd w kierunku od elektrody wodorowej do badanej, to potencjał elektrody badanej jest niższy od potencjału elektrody wodorowej, który przyjmujemy za równy zero. Potencjałowi badanej elektrody przypisujemy wówczas znak minus; w przypadku przeciwnym przypisujemy mu znak plus, pamiętając jednak, że potencjał jest w sensie fizycznym zawsze wielkością nieujemną.

W celu porównania aktywności elektrochemicznej poszczególnych metali należy porównywać potencjały elektrod utworzonych z tych metali w ściśle ustalonych warunkach. *Potencjałem normalnym* metalu nazywamy potencjał w temp. 25°C jego elektrody, zanurzonej w roztworze jednomolowym (ściślej o jednostkowej aktywności) względem jonów

tego metalu (a więc w roztworze dobrze dysocjującej soli, jednomolowym względem danych kationów). Potencjały normalne metali można wyznaczyć z pomiarów siły elektromotorycznej ogniw utworzonych z opisanych wyżej elektrod tych metali połączonych z normalną elektrodą wodorową.

Oprócz elektrod, składających się z metalu zanurzonego w roztworze jego soli i przedstawiających, jak widzieliśmy, układ stosunkowo prosty, znamy różne typy elektrod dużo bardziej złożonych. Taką bardziej złożoną była elektroda wodorowa, aczkolwiek powstawanie potencjału polegało w jej przypadku również na reakcji jonizacji wolnego wodoru. Okazuje się, że każdy samorzutny proces red-ox może być źródłem potencjału elektrycznego w odpowiednio skonstruowanej elektrodzie, a źródłem siły elektromotorycznej w odpowiednim ogniwie.

Reakcja red-ox, polegająca na przejściu elektronów od drobin utlenianych do drobin redukowanych, może przebiegać samorzutnie tylko wtedy, gdy elementy redukowane wiążą elektrony mocniej niż elementy utleniane. Potencjały normalne określają zdolność do wiązania elektronów przez postacie zredukowane różnych układów red-ox.

Jak już mówiliśmy, im potencjał jest niższy, tym równowagowe stężenie elektronowe est większe, a zatem tym słabiej jest związana postać zredukowana układu elektrodowego z elektronami. Najslabiej więc spośród podanych w tabl. 6.3 pierwiastków jest związany

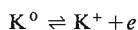
Tablica 6.3

Potencjały normalne (katodowe) przemian red-ox

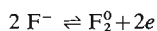
$\text{red} \rightleftharpoons \text{ox}$	$+ ne$	π^0, V
$\text{K}^0 \rightleftharpoons \text{K}^+$	$+ 1e$	$-2,92$
$\text{Ca}^0 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$	$+ 2e$	$-2,76$
$\text{Na}^0 \rightleftharpoons \text{Na}^+$	$+ 1e$	$-2,71$
$\text{Mg}^0 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$	$+ 2e$	$-2,40$
$\text{Al}^0 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$	$+ 3e$	$-1,63$
$\text{Mn}^0 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	$+ 2e$	$-1,10$
$\text{Te}^{2-} \rightleftharpoons \text{Te}^0$	$+ 2e$	$-0,91$
$\text{Se}^{2-} \rightleftharpoons \text{Se}^0$	$+ 2e$	$-0,77$
$\text{Zn}^0 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$	$+ 2e$	$-0,76$
$\text{Cr}^0 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	$+ 3e$	$-0,51$
$\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}^0$	$+ 2e$	$-0,51$
$\text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$+ 2e$	$-0,44$
$\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	$+ 1e$	$-0,41$
$\text{Co}^0 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	$+ 2e$	$-0,29$
$\text{Ni}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$	$+ 2e$	$-0,25$
$\text{V}^{2+} \rightleftharpoons \text{V}^{3+}$	$+ 1e$	$-0,20$
$\text{Sn}^0 \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	$+ 2e$	$-0,14$
$\text{Pb}^0 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	$+ 2e$	$-0,13$
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	$+ 2e$	$0,00$
$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$	$+ 2e$	$+0,15$
$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	$+ 1e$	$+0,17$
$\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	$+ 2e$	$+0,34$
$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2^0$	$+ 2e$	$+0,58$
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	$+ 1e$	$+0,77$
$\text{Ag}^0 \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	$+ 1e$	$+0,81$

red \rightleftharpoons ox	+ ne	π^0 , V
$\text{Hg}^0 \rightleftharpoons \text{Hg}^+$	+1e	+0,86
$\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^+$	+2e	+0,91
$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^0$	+2e	+1,07
$\text{J}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{JO}_3^- + 6\text{H}^+$	+6e	+1,08
$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+$	+3e	+1,30
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	+2e	+1,35
$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^0$	+2e	+1,36
$\text{Au}^0 \rightleftharpoons \text{Au}^{3+}$	+3e	+1,38
$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+6e	+1,44
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5e	+1,51
$\text{Pt}^0 \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+}$	+2e	+1,60
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2\text{H}^+$	+2e	+1,9
$2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2^0$	+2e	+2,85

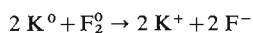
z elektronami wolny potas, a jednododatni jon potasowy najslabiej je przyciąga, ponieważ elektroda normalna:



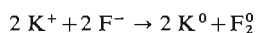
ma najbardziej ujemny potencjał elektryczny (-2,92 V). Najmocniej natomiast wiąże elektrony fluor F_2^0 , a najtrudniej je oddaje anion fluorkowy F^- , ponieważ elektroda:



ma najwyższy potencjał elektryczny (+2,85 V). Możemy zatem stwierdzić, że reakcja red-ox wyrażona równaniem:

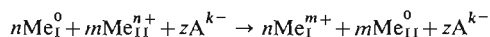


przebiegnie samorzutnie, ponieważ elektrony są mocniej związane w F^- niż w K^0 . Natomiast nie przebiegnie samorzutnie reakcja odwrotna:

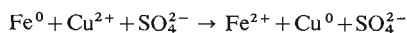


W podobny sposób można ustalić kierunek biegu innych reakcji red-ox.

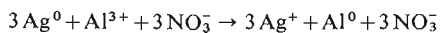
Specjalnym przypadkiem przemiany red-ox jest tzw. reakcja rugowania metali. Polega ona na tym, że zanurzenie metalu powoduje rozpuszczanie się metalu wprowadzonego, a wydzielanie się w stanie wolnym metalu, który był pierwotnie w postaci jonowej (jako składnik soli) w roztworze. Ogólnie przemiana taka zachodzi w myśl równania:



np.:

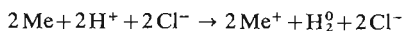


Reakcja ta przebiega samorzutnie, ponieważ miedź ma wyższy potencjał niż żelazo i elektrony w wolnej miedzi są związane silniej niż w wolnym żelazie. Natomiast reakcja rugowania:



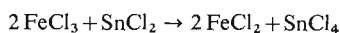
nie zachodzi, ponieważ srebro ma potencjał wyższy niż glin i silniej wiąże elektrony.

Widzimy zatem, że w szeregu metali o wzrastających potencjałach normalnych, tzw. *szeregu napięciowym metali*, metal o niższym potencjale ruguje z roztworu metal o wyższym potencjale, leżący dalej w tym szeregu. Wodór np. jest rugowany z kwasów przez metale mające potencjały ujemne w myśl reakcji:

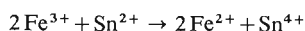


Natomiast metale leżące dalej niż wodór w szeregu napięciowym, np. miedź, srebro lub złoto, nie wypierają go z kwasów i podobna reakcja nie zachodzi.

Rozważmy przykładowo, czy może zajść następująca reakcja red-ox:



Polega ona, jak wiemy, na przemianie:

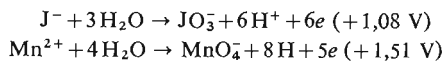


Potencjał normalny elektrody $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$ wynosi +0,15 V, a potencjał normalny elektrody $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ jest równy +0,77 V. A zatem, ponieważ potencjał elektrody żelazowo-żelazowej jest wyższy (elektrony są mocniej wiązane przez Fe^{2+} niż przez Sn^{2+}), elektrony przejdą od cyny do żelaza i rozważana reakcja będzie samorzutna.

W podobny sposób, na podstawie wartości potencjałów normalnych, można przewidywać, czy dowolna reakcja utleniania-redukcji zachodzi samorzutnie czy też nie. Ścisłe rzecz biorąc należy jeszcze uwzględnić wpływ stężenia użytych soli na wartość ustalającego się potencjału utleniania-redukcji.

Przykładowo rozpatrzmy możliwości utlenienia anionów jodkowych J^- , za pomocą nadmanganianu potasowego w kwaśnym roztworze, do anionów JO_3^- , w których jod występuje na stopniu utlenienia +5.

Potencjały normalne jednostkowych przemian red-ox wynoszą:



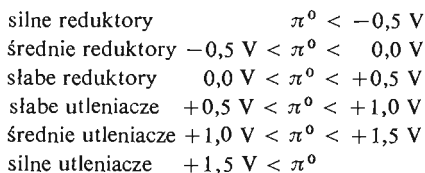
Stwierdzamy zatem, że Mn^{2+} wiąże elektrony silniej niż J^- i dlatego przebiegnie reakcja:



Utleniaczem jest zatem substancja, która w reakcji red-ox pobiera elektrony ulegając przy tym redukcji. Najsilniejsze utleniacze są więc formami utlenionymi (ox) układów red-ox o wysokim potencjale.

Reduktorem natomiast jest substancja, która w reakcji red-ox oddaje elektrony ulegając przy tym utlenieniu. Najsilniejsze reduktory są więc formami zredukowanymi (red) układów red-ox o niskim potencjale.

Utleniacze i reduktory możemy podzielić na silne, średnie i słabe w zależności od wartości potencjału normalnego ich układów red-ox:

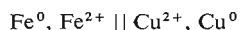


Elektrody o różnych potencjałach można łączyć w *ogniwa elektryczne*. Kontakt między ich elektrolitami wytwarza się za pomocą przegród półprzepuszczalnych lub mostków

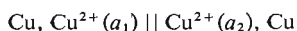
solnych i w ten sposób zamyka się obwód wewnętrzny układu dwóch elektrod. Najogólniejszym przypadkiem ogniwa jest układ dwóch różnych elektrod, w którym po zamknięciu obwodu zewnętrznego następuje w obwodzie wewnętrznym przenoszenie ładunku elektrycznego za pomocą jonów (poprzez przegrodę). Ogniwa tego rodzaju nazywamy *ogniwami z przenoszeniem*. Siła elektromotoryczna ogniwa z przenoszeniem jest zależna nie tylko od potencjałów elektrod, ale również od spadku potencjału na przegrodzie półprzepuszczalnej oddzielającej elektrolity. Potencjał ten, zwany *potencjałem dyfuzyjnym*, powstaje wskutek różnic w szybkości przemieszczania się różnoimiennych jonów przez przegrodę. Wartość potencjału dyfuzyjnego zależy od wielu czynników, m.in. od temperatury, stężeń jonów, ich ruchliwości oraz od charakteru przegrody. W związku z tym spadek potencjału na przegrodzie w ogniwie jest trudny do wyznaczenia i może się zmieniać w czasie. Z tego względu, gdy na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa chce się wnioskować o energetyce przemiany chemicznej, przebiegającej w czasie jego pracy, konstruuje się ogniwa, w których nie występuje potencjał dyfuzyjny.

Najprostszym sposobem wyeliminowania spadku potencjału na przegrodzie jest zastąpienie jej tzw. mostkiem elektrolitycznym, tj. rurką na ogół w kształcie litery U, wypełnioną bardzo stężonym roztworem soli. Po połączeniu elektrolitu za pomocą mostka solnego pojawiają się dwie granice styku różnych elektrolitów. Zamiast jednego potencjału dyfuzyjnego pojawiają się więc dwa potencjały dyfuzyjne — jeden od strony przestrzeni anodowej, drugi od strony przestrzeni katodowej. Wartości tych potencjałów mają najczęściej różne znaki, a w szczególnych przypadkach mogą mieć przeciwne znaki i jednakowe wartości bezwzględne. Ma to miejsce w przypadku elektrolitu „symetrycznego” typu M_nA_n , którego kationy i aniony odznaczają się identycznymi ruchliwościami. Najczęściej używane są roztwory chlorku potasowego, kationy potasowe bowiem mają taką samą ruchliwość jak aniony chlorkowe. Przy połączeniu dwóch elektrolitów ogniwa mostkiem solnym ładunek w obwodzie wewnętrznym jest przenoszony praktycznie tylko przez jony znajdujące się w dużej ilości na granicy styku, a więc przez jony mostka solnego o jednakowej ruchliwości. Dzięki temu zostaje wyeliminowany ogólny potencjał dyfuzyjny, gdyż wartości obydwu potencjałów dyfuzyjnych na stykach elektrolit–mostek solny są równe i przeciwnie skierowane.

Siła elektromotoryczna ogniwa wynika z różnicy potencjałów dwóch elektrod i może być uzyskana w bardzo różnych układach. W najogólniejszym przypadku na dwóch zestawionych w ogniwo elektrodach przebiegają różne reakcje. W rozpatrywanym uprzednio ogniwie żelazowo-miedziowym, które może być schematycznie zapisane w następujący sposób (dwie kreski pionowe oznaczają mostek solny):

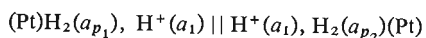


na anodzie — elektrodzie żelaznej — przebiega proces jonizacji, na katodzie natomiast — proces wydzielania się miedzi. Potencjał elektrody zależy nie tylko od charakteru przebiegającego na niej procesu chemicznego, ale również od stężenia elektrolitu. Można więc sobie wyobrazić ogniwo, zbudowane z elektrod, których działanie jest oparte na takim samym procesie elektrodowym, ale różniących się między sobą stężeniem elektrolitu. Przykładem tego rodzaju ogniwa stężeniowego może być ogniwo o następującej budowie:



Siła elektromotoryczna tego ogniwa wynika z różnicy potencjałów powstałej wskutek

różnic w stężeniach elektrolitów. Można skonstruować również ogniwo podobnego typu, w którym siła elektromotoryczna będzie pochodzić z różnicy ciśnień występującej między dwiema identycznymi elektrodami gazowymi, jak to ma miejsce w układzie zestawionym z dwóch elektrod wodorowych o różnych ciśnieniach cząstkowych wodoru:



Szczególnym typem ogniów stężeniowych są *ogniwa amalgamatowe*, których siła elektromotoryczna pochodzi z różnic stężeń metalu rozpuszczonego w rtęci. Tego rodzaju ogniwa mają na ogół wspólny elektrolit dla obydwu elektrod, jak to ma miejsce np. w ogniwie rtęciowo-kadmowym:

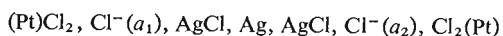


Klasa ogniów o wspólnym elektrolicie jest stosunkowo dosyć liczna. Można np. zawsze zbudować tego rodzaju układ, jeżeli jedna z elektrod jest odwracalna względem kationu, druga natomiast — względem anionu. Wspólnym elektrolitem w takim przypadku jest elektrolit zawierający jony biorące udział w obydwu procesach elektrodowych ogniwa. Przykładem może być ogniwo chloro-wodorowe:



Wspólnym elektrolitem, zawierającym kationy wodorowe i aniony chlorkowe, jest roztwór kwasu solnego.

Odrębnym typem ogniów o dużym znaczeniu teoretycznym są tzw. *ogniwa bez przenoszenia*, w których dwa elektrolity łączą się poprzez elektrodę drugiego lub trzeciego rodzaju czy poprzez elektrodę amalgamatową. Często stosuje się takie elektrody drugiego rodzaju, jak elektroda chlorosrebrowa. Poniżej przedstawiamy ogniwo stężeniowe bez przenoszenia, połączone poprzez elektrodę drugiego rodzaju:



Innym przykładem ogniwa bez przenoszenia może być ogniwo stężeniowe połączone poprzez amalgamat:



Biorąc pod uwagę sposób prowadzenia reakcji w ogniwie, można podzielić ogniwa na dwa zasadnicze typy:

1) *ogniwa periodyczne*, do których jednorazowo doprowadza się substraty reakcji i których produkty gromadzą się wewnątrz ogniwa;

2) *ogniwa ciągłe*, do których stale doprowadza się substraty i z których stale odprowadza się produkty reakcji.

Siła elektromotoryczna ogniów periodycznych maleje w czasie wskutek nagromadzenia się w przestrzeniach elektrodowych produktów reakcji, które obniżają początkowe potencjały elektrod. Ilość energii elektrycznej, którą można uzyskać z jednostki masy tego rodzaju ogniwa, jest stosunkowo niewielka. W ogniwach ciągłych natomiast, ze względu na stałe odprowadzanie produktów reakcji i stałe doprowadzanie substratów, wartość siły elektromotorycznej nie ulega zmianie, a ilość energii elektrycznej, którą można uzyskać z jednostki masy tego rodzaju układu, jest znacznie większa.

Ogniwa ciągłe mają duże znaczenie praktyczne. Ze względu na małą masę w stosunku do pobieranej mocy znajdują zastosowanie jako napęd urządzeń o limitowanej masie, szczególnie jako źródło energii pojazdów mechanicznych. Stosunkowo niedawno udało

się skonstruować sprawnie działające ogniwa ciągłe. Na szczególną uwagę zasługuje ogniwo tleno-wodorowe, którego siła elektromotoryczna pochodzi z reakcji spalania wodoru i tlenu z utworzeniem wody.

Ogniwa elektryczne, oprócz zastosowań praktycznych, mają szczególne znaczenie teoretyczne ze względu na zależność między siłą elektromotoryczną a potencjałem termodynamicznym reakcji chemicznej. Dużo uwagi poświęca się tzw. *ogniom odwracalnym*, które po pewnym, dostatecznie krótkim okresie pracy mogą być doprowadzone do stanu pierwotnego poprzez dostarczenie energii elektrycznej (drogą elektrolizy). Ogniwa odwracalne są szczególnie łatwe do interpretacji teoretycznej. Wszystkie dalej przedstawione rozważania, dotyczące ogniw, odnoszą się właśnie do ogniw odwracalnych w sensie wyżej wymienionym i do procesów odwracalnych, tj. takich, które są prowadzone bez naruszania stanu równowagi.

Odrębną dziedziną zastosowań ogniw elektrycznych, szczególnie ogniw stężeniowych, jest ich wykorzystanie do oznaczania stężenia roztworów, a zwłaszcza stężenia jonów wodorowych.

Jak już podano, prąd elektryczny płynie w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu strumienia elektronów. Ponieważ nie znamy bezwzględnego układu odniesienia dla tak bardzo ważnej wielkości, jaką jest potencjał elektryczny, musimy posługiwać się szeregiem umów co do sposobu wyznaczania różnicy potencjałów elektrod. Fakt, że nie poznano bezwzględnego układu odniesienia dla entalpii swobodnej, której zmiana w reakcji zachodzącej w ogniwie stanowi o jego sile elektromotorycznej, stwarza jeszcze dodatkowe trudności, które muszą być wzięte pod uwagę przy ustalaniu konwencji dotyczących znaków wielkości elektrochemicznych.

Nie ma dotychczas ogólnie przyjętej i ogólnie obowiązującej umowy odnośnie sposobu znakowania potencjałów elektrod. Różni autorzy operują często różnymi konwencjami, tak że jeżeli posługujemy się danymi elektrochemicznymi zaczerpniętymi z tablic, musimy zawsze uwzględnić umowę, według której został napisany przed nimi znak minus lub plus. Dalej przedstawimy jedną z ogólnie przyjętych konwencji.

Zagadnieniem podstawowym jest omówiony w § 6.9 sposób symbolicznego zapisu ogniwa, taki, aby bezpośrednio na jego podstawie można było sądzić o działaniu ogniwa i przebiegającej w ogniwie reakcji. Zgodnie z omawianą konwencją część anodową ogniwa, w której odbywa się proces utleniania, zapisujemy zawsze z lewej strony, a z prawej strony przedstawiamy część katodową ogniwa, w której odbywa się proces redukcji. Ta umowa, dotycząca kolejności zapisu części składowych ogniwa, może być sformułowana w skrócie następująco: ogniwo zostaje przedstawione w taki sposób, aby elektrony w obwodzie zewnętrznym „przechodziły” od elektrody zapisanej z lewej strony do elektrody zapisanej z prawej strony.

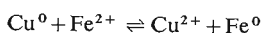
Maksymalna praca elektryczna ogniwa na z moli wymienionych w ogniwie elektronów jest równa iloczynowi siły elektromotorycznej ogniwa E i ładunku zF , który przepływa w obwodzie zewnętrznym. Ponieważ praca maksymalna pod stałym ciśnieniem, która może być otrzymana w izotermicznie przebiegającej reakcji chemicznej, odpowiada zmianie entalpii swobodnej ΔG w tej reakcji, możemy napisać:

$$-\Delta G = zFE \quad (6.60)$$

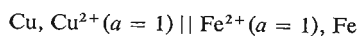
gdzie z — liczba elektronów biorących udział w procesie jednostkowym, F — stała Faradaya.

Dla reakcji samorzutnej zmiana entalpii swobodnej ma wartość ujemną, dla reakcji wymuszonej natomiast — dodatnią. W związku z tym w równ. (6.60) dla ogniwa pracującego samorzutnie siła elektromotoryczna ma znak (+), a dla ogniwa „niesamorzutnego” (tj. układu substratów, które reagują dopiero pod wpływem przyłożonego napięcia zewnętrznego w procesie elektrolizy) siła elektromotoryczna ma znak (—). W rozpatrywanym przez nas ogniwie żelazowo-miedziowym, które działa samorzutnie zgodnie z przedstawionym zapisem, wartość siły elektromotorycznej zostanie zatem zapisana ze znakiem dodatnim. Ogniwo będzie miało dodatnią siłę elektromotoryczną.

Jeśli przebieg reakcji w jednym kierunku jest samorzutny, to w przeciwnym kierunku reakcja samorzutnie nie przebiega. Ogniwo oparte na reakcji odwrotnej do tej, która była podstawą działania ogniwa żelazowo-miedziowego, tzn. na reakcji:



należy (w myśl zasady, że zawsze z lewej strony zapisujemy tę część ogniwa, w której ma następować utlenianie) przedstawić w sposób następujący:

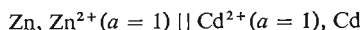


Rozpatrywana reakcja nie jest reakcją samorzutną, może zajść dopiero pod wpływem przyłożonego napięcia zewnętrznego w procesie elektrolizy, ogniwo nie będzie więc pracować w myśl podanego zapisu. Siłę elektromotoryczną takiego ogniwa będziemy zapisywać ze znakiem ujemnym, co oznacza, że ogniwo nie działa zgodnie z przedstawionym zapisem, lecz zgodnie z zapisem odwrotnym.

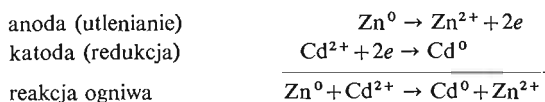
Siła elektromotoryczna ogniwa (pomijając potencjał dyfuzyjny) jest różnicą między potencjałami jego elektrod. Umowny układ odniesienia, stosowany do wyrażania potencjałów elektrod, i związane z nim umowne przypisywanie potencjałom elektrod znaków dodatnich i ujemnych, powoduje trudności w ogólnym jednolitym ujęciu sposobu wyznaczania siły elektromotorycznej ogniwa z potencjałów elektrod. Dość dogodnie jest posłużyć się w tym przypadku umową, która pozwala na wyznaczanie siły elektromotorycznej jako sumy wartości potencjałów elektrod. Wówczas jednak znak potencjału elektrody będzie umownie dodatkowo jeszcze zależał od tego, czy w ogniwie elektroda pracuje jako anoda (utleniając się), czy też jako katoda (ulegając redukcji). Wartości potencjałów normalnych różnych elektrod, zestawione w tabl. 6.1, mają przypisane wartości ujemne i dodatnie dla przypadku, gdy na elektrodzie zachodzi proces redukcji, a zatem proces katodowy. Jeżeli natomiast ta sama elektroda w innym zestawieniu będzie pracować jako anoda, to przypiszemy jej znak przeciwny. Przy takiej konwencji dotyczącej znaków elektrod siła elektromotoryczna ogniwa będzie równa sumie wartości potencjałów elektrod. W rozpatrywanym przez nas przypadku potencjał normalnej elektrody żelazowej, która w ogniwie samorzutnie pracującym stanowi anodę, zostanie przyjęty ze znakiem przeciwnym niż to podano w tablicy, a więc zostanie przyjęta dla niej wartość +0,44 V. Natomiast potencjał elektrody miedziowej, która w naszym ogniwie samorzutnym pracuje jako katoda, zostanie przyjęty ze znakiem zgodnym ze znakiem podanym w tablicy, a zatem przyjęta zostanie wartość +0,34 V. Siła elektromotoryczna ogniwa żelazowo-miedziowego, pracującego samorzutnie, wyniesie więc:

$$E_{\text{Fe,Cu}} = \pi_{\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}} + \pi_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0} = 0,44 + 0,34 = +0,78 \text{ V}$$

Reakcja chemiczna ogniwa jest sumą reakcji elektrodowych i można ją wyprowadzić z zapisu ogniwa. Pokażemy to na przykładzie ogniwa cynko-kadmowego:



Elektroda lewa jest anodą, a zatem na niej następuje proces utleniania; elektroda prawa jest katodą i na niej zachodzi proces redukcji. Reakcja chemiczna ogniwa jest zatem sumą następujących procesów elektrodowych:



Upřednio wyznaczono zależność między stałą równowagi dynamicznej, początkowymi i końcowymi stężeniami substratów oraz produktów a zmianą entalpii swobodnej w reakcji. Wstawiając wartość z równ. (6.52) do równ. (6.60) otrzymujemy:

$$-RT \ln K_c + RT \ln \frac{(c'_M)^m (c'_N)^n}{(c'_A)^a (c'_B)^b} = -zFE$$

Stąd:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_c - \frac{RT}{zF} \ln q \quad (6.61)$$

gdzie:

$$q = \frac{(c'_M)^m (c'_N)^n}{(c'_A)^a (c'_B)^b}$$

Jeżeli q ma wartość równą jedności, co może nastąpić wtedy, gdy substraty i produkty reakcji zachodzącej w ogniwie występują w stężeniach jednostkowych, to równ. (6.61) można przedstawić w następującej formie:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_c \quad (6.62)$$

Przedstawione zależności (6.61) i (6.62) pozwalają obliczyć wartość stałej równowagi reakcji ogniwa z siły elektromotorycznej i odwrotnie — podstawową siłę elektromotoryczną ogniwa E^0 z wartości stałej równowagi.

Z przeprowadzonych rozważań [równ. (6.61)] wynika, że zarówno siła elektromotoryczna ogniwa jak i potencjały poszczególnych elektrod są zależne od stężenia elektrolitu. W dotychczasowych rozważaniach zakładaliśmy w obliczaniu siły elektromotorycznej ogniwa, że stężenia elektrolitu są jednostkowe. Dla takiego przypadku równ. (6.61) upraszczało się do równ. (6.62). Jeżeli do równ. (6.61) wprowadzimy wartość E^0 z równ. (6.62), to otrzymamy:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln q \quad (6.63)$$

Wstawiając do równ. (6.63) wartości liczbowe stałej gazowej R oraz stałej Faradaya F i przechodząc z logarytmów naturalnych na dziesiętne, otrzymamy na siłę elektromotoryczną ogniwa w temp. 25°C zależność:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{z} \log q \quad (6.64)$$

Na podstawie równ. (6.64) można obliczyć siłę elektromotoryczną ogniwa o dowolnych

stężeniach (aktywnościach) elektrolitu. Dla przykładu obliczamy siłę elektromotoryczną następującego ogniwa:



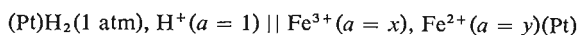
Wartość E^0 wyznaczamy w podany uprzednio sposób z potencjałów normalnych cyny i ołowiu. Wynosi ona 0,01 V. Wstawiając ją do równ. (6.64) otrzymujemy:

$$E = 0,01 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{0,6}{0,3} = 0,005 \text{ V}$$

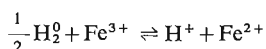
Na podstawie równ. (6.61) lub (6.64) można wyprowadzić zależność wiążącą potencjał elektrody ze stężeniem elektrolitu. Siła elektromotoryczna E jest sumą potencjałów elektrod: $\pi_1 + \pi_2$, a więc:

$$E = \pi_1 + \pi_2$$

Jeżeli jedną z elektrod ogniwa jest normalna elektroda wodorowa, a drugą dowolna elektroda, np. żelazowo-żelazowa:



to równanie reakcji utleniania-redukcyj, któremu ogniwo zawdzięcza powstanie siły elektromotorycznej, można przedstawić następująco:



Dla takiej przemiany mamy:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Z założenia wynika, że a_{H^+} i a_{H_2} mają wartości równe jedności, siła elektromotoryczna ogniwa jest zatem równa:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Siła elektromotoryczna tego ogniwa, ze względu na to, że potencjał normalnej elektrody wodorowej wynosi zero, jest równa potencjałowi elektrody żelazowo-żelazowej. Z powyższego wynika zatem, że potencjał elektrody żelazowo-żelazowej, pracującej jako katoda, jest równy:

$$\pi_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}} = \pi_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

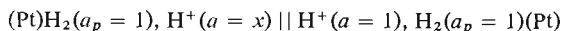
Dla ogólnego więc przypadku zależność potencjału katody od stężenia elektrolitu można przedstawić wzorem:

$$\pi_k = \pi_k^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad (6.65)$$

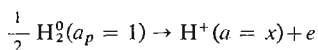
Zrozumiałe jest, że potencjał anody będzie związany ze stężeniem zależnością:

$$\pi_a = \pi_a^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (6.66)$$

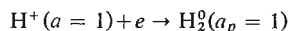
Na podstawie równań (6.65) i (6.66) można obliczyć siłę elektromotoryczną ogniwa zbudowanego z identycznych elektrod, zanurzonych w elektrolitach o różnym stężeniu. Takie ogniwo stężeniowe można np. utworzyć z dwóch elektrod wodorowych. Jeżeli np. dla jednej z elektrod stężenie jonów H^+ w roztworze jest mniejsze od stężenia jednostkowego, a dla drugiej jest równe stężeniu jednostkowemu, to ogniwo takie przedstawimy następująco:



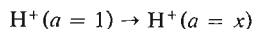
Przemiana odbywająca się w takim ogniwie polega na wyrównywaniu stężeń. Na anodzie przebiega proces utleniania (anoda jest utleniaczem):



Na katodzie zachodzi proces redukcji (katoda jest reduktorem):



Sumując te dwa równania, otrzymujemy:



Oczywiście proces wyrównywania stężeń w ogniwie nie przebiega tu drogą bezpośredniej dyfuzji, ale jako skutek przemiany red-ox. W ten sposób omawiany proces staje się źródłem prądu elektrycznego w obwodzie zewnętrznym ogniwa.

Ogniwo to, jak widzimy na podstawie równania reakcji, może pracować samorzutnie tylko wtedy, gdy reakcja ogniwa jest samorzutna, tj. gdy stężenie kationów wodorowych po jego lewej stronie jest mniejsze od 1; wówczas bowiem, jak to wynika z równania reakcji, stężenie kationów wodorowych wyrównuje się samorzutnie. W rozważanym przypadku $z = 1$ siłę elektromotoryczną ogniwa z pominięciem potencjału dyfuzyjnego opisuje równanie:

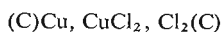
$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}}{1} = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Widzimy zatem, że z pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa można wyznaczyć stężenia jonów w roztworze, a zwłaszcza stężenie kationów wodorowych.

Samorzutnie przebiegające reakcje utleniania i redukcji mogą być źródłem energii elektrycznej ogniw. Niesamorzutne, wymuszone reakcje utleniania-redukcji, których produkty są energetycznie bogatsze od substratów (reakcje przebiegają w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem ze zwiększeniem się entalpii swobodnej), można przeprowadzić tylko wówczas, gdy dostarczy się energii w postaci energii elektrycznej. W procesie elektrolizy na elektrodzie dodatniej (anodzie) zachodzi proces oddawania elektronów, natomiast na elektrodzie ujemnej (katodzie) występuje proces pobierania elektronów. Zatem najogólniej, zgodnie z tym co już powiedziano, katodą będziemy nazywali elektrodę, na której następuje proces redukcji, anodą natomiast elektrodę, na której zachodzi proces utleniania. Warunkiem niezbędnym do tego, aby proces elektrolizy mógł przebiegać, jest obecność swobodnie poruszających się jonów, które mogą zmieniać swój stopień utlenienia. Proces elektrolizy można zatem prowadzić w roztworze w polarnym rozpuszczalniku, w którym substraty reakcji są zdysocjowane na jony, albo w mieszaninie substratów w stanie stopionym, zawierającej jony zdolne do zmiany elektrowartościowości.

Prąd elektryczny płynący w obwodzie zewnętrznym jest przenoszony przez elektrony

gazu elektronowego, a w samym naczyniu elektrolitycznym (elektrolizerze) — przez jony. Proces elektrolizy zaczyna przebiegać dopiero po przekroczeniu pewnej, określonej dla danych substratów różnicy potencjałów między elektrodami. Ta najmniejsza różnica potencjałów, która jest potrzebna do zapoczątkowania procesu elektrolizy, nosi nazwę *potencjału rozkładowego*. Wartość potencjału rozkładowego zależy od rodzaju jonów ulegających redukcji na katodzie i utleniających się na anodzie oraz od rodzaju i budowy samych elektrod. Proces elektrolizy prowadzi się najczęściej w celu uzyskania na elektrodach wolnych pierwiastków. Dla takiego przypadku, np. wskutek wydzielenia się wolnych pierwiastków na zanurzonych w roztworze elektrodach z biernego metalu (jak platyna) lub z grafitu, powstaje ogniwo o pewnej określonej sile elektromotorycznej. Jeżeli procesowi elektrolizy poddawalibyśmy wodny roztwór chlorku miedziowego, stosując elektrody grafitowe, to po przyłożeniu do elektrod pewnej różnicy potencjałów nastąpiłoby osadzenie się na katodzie niewielkiej ilości miedzi i wydzielenie się na anodzie wolnego chloru. Powstałoby w ten sposób ogniwo chloro-miedziowe:



Jeżeli chlorek miedziowy nie rozkłada się samorzutnie na wolny chlor i miedź, a potrzebne jest w tym celu dostarczenie energii elektrycznej, to reakcja odwrotna (reakcja utworzonego ogniwa) będzie reakcją samorzutną. Siła elektromotoryczna powstałego ogniwa chloro-miedziowego będzie skierowana przeciwnie do przyłożonego napięcia i dlatego dopóty, dopóki napięcie przyłożone nie będzie mogło przewyższyć wartości siły elektromotorycznej tworzącego się w czasie elektrolizy ogniwa, proces praktycznie ustanie po wydzieleniu pewnej bardzo niewielkiej ilości miedzi i chloru. Elektroliza może praktycznie rozpocząć się dopiero wtedy, kiedy przyłożone napięcie będzie większe niż siła elektromotoryczna ogniwa, które może powstać z produktów reakcji kontaktujących z jej substratami.

Często zdarza się, że proces elektrolizy wymaga przyłożenia znacznie większego napięcia niżby to wynikało z siły elektromotorycznej powstającego ogniwa. To „dodatkowe napięcie”, które musimy przyłożyć, aby proces elektrolizy praktycznie się rozpoczął, nazywamy *nadnapięciem*. Istota zjawiska nadnapięcia nie jest jeszcze w całej rozciągłości poznana. Stwierdzono, że na nadnapięcie wpływa znacznie budowa powierzchni elektrody i jej skład chemiczny. Udało się również wykazać, że nadnapięcie jest związane z gęstością prądu na elektrodzie i ze stężeniem oraz składem samego elektrolitu.

Podstawowe prawa elektrolizy wynikają z zasady zachowania materii. Pojedynczy elektron, pobrany z katody, powoduje zmniejszenie się elektrowartościowości drobin (jonu) o jedność. Elektron oddany anodzie powoduje takie samo zwiększenie elektrowartościowości drobin. Mol elektronów pobrany na katodzie spowoduje zmniejszenie się elektrowartościowości o jedność u mola redukujących się drobin, a mol elektronów oddany anodzie spowoduje także podwyższenie się elektrowartościowości u mola utleniających się drobin. Stąd ilość substancji w molach, która ulega przemianie na elektrodach, jest wprost proporcjonalna do wielkości ładunku, który przepłynął przez roztwór (*pierwsze prawo Faradaya*).

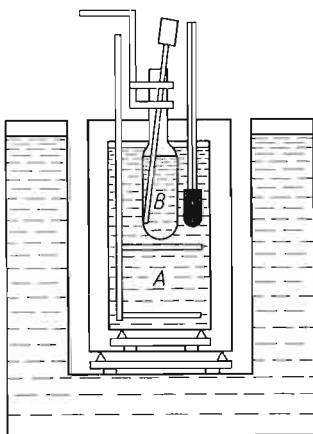
Z powyższych rozważań wynika też *drugie prawo Faradaya*. Mówi ono, że ilość elektryczności potrzebna do spowodowania przemiany 1 mola drobin na elektrodzie jest równa ładunkowi 1 mola elektronów (96 500 kulombów) pomnożonemu przez liczbę elektronów pobieraną czy oddawaną przez pojedynczą drobinę w procesie elektrodowym. W roz-

patrywanym przez nas przypadku elektrolizy wodnego roztworu chlorku miedziowego w celu osadzenia na elektrodzie 1 mola miedzi należy doprowadzić ładunek równy $2 \cdot 96\,500$ kulombów, gdyż kation miedziowy przechodząc w stan elektroodbojny pobiera z elektrody 2 elektrony.

B. Metody eksperymentalne

6.10. Pomiar ciepła reakcji chemicznej

Pomiar ciepła reakcji przeprowadza się w kalorymetrach. Znane są dwa zasadnicze typy kalorymetrów: o naczyniach otwartych (rys. 6.6), w których wartością mierzoną jest ΔH , oraz o naczyniach zamkniętych, w których dokonuje się pomiaru ΔU przemiany.



Rys. 6.6. Schemat kalorymetru wodnego (*A*, *B* — substraty reakcji)

Sam pomiar kalorymetryczny polega na możliwie dokładnym oznaczeniu zmiany temperatury układu, będącej skutkiem przeprowadzonej przemiany, jeśli znana jest pojemność cieplna całego układu.

Pojemność cieplna całego układu kalorymetrycznego jest sumą iloczynów masy (m) przez ciepło właściwe (c) każdej jego części składowej:

$$K = \sum mc$$

Stała kalorymetru K odpowiada zatem ilości gramów wody równoważnej pod względem pojemności cieplnej układowi kalorymetrycznemu.

Pojemność cieplna kalorymetru jest rzadko obliczana teoretycznie, a najczęściej jest oznaczana doświadczalnie przez przeprowadzenie w kalorymetrze reakcji chemicznej, której ciepło jest znane. Znając ilość kalorii wydzielonych w czasie przemiany oraz zmianę temperatury układu pod wpływem tej ilości ciepła, można wyznaczyć stałą K z równania:

$$K = \frac{Qa}{(\Delta T + \sum \epsilon)M}$$

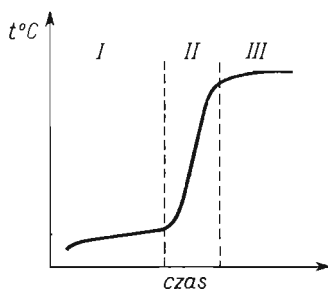
gdzie: Q jest ciepłem molowym reakcji (ciepłem otrzymania 1 mola produktu), a — ilością gramów otrzymanego produktu reakcji, M — ciężarem cząsteczkowym substancji (stąd

a/M jest liczbą moli otrzymanego produktu reakcji), $\sum \varepsilon$ — poprawką na wymianę energii z otoczeniem, ΔT — zmianą temperatury spowodowaną przebiegiem reakcji.

W zwykłych kalorymetrach, mimo dobrej izolacji, następuje wymiana ciepła z otoczeniem, zarówno przez konwekcję, jak i promieniowanie. Przyjęto pewien określony sposób postępowania, pozwalający na wyeliminowanie błędów wynikających z powyższych zjawisk.

W pomiarze kalorymetrycznym wyróżniono trzy zasadnicze okresy: początkowy, główny i końcowy. W okresie początkowym oznaczamy „bieg termometru”, mierząc co pół minuty temperaturę w układzie kalorymetrycznym zawierającym rozdzielone przegrodą substraty (część I na rys. 6.7). Następnie po ustaleniu się „biegu termometru”

Rys. 6.7. Wykres zmian temperatury kalorymetru w czasie przebiegu reakcji chemicznej



usuwamy przegrodę przez rozbicie naczynia B (rys. 6.6), wskutek czego rozpoczyna się reakcja chemiczna, w czasie której notuje się zmiany temperatury również co pół minuty; ten okres pomiaru nazywamy głównym (część II na rys. 6.7). Koniec okresu głównego odpowiada ukończeniu przemiany i pewnemu ustaleniu się temperatury. W okresie końcowym pomiaru (część III na rys. 6.7) oznacza się również „bieg termometru”, dokonując odczytu co pół minuty. W tych warunkach uproszczony wzór na wymianę energii z otoczeniem (dla przypadków, gdy okres główny nie przekracza 4 minut) przedstawia się następująco:

$$\sum \varepsilon = \varepsilon_0 + (n-1)\varepsilon_n$$

gdzie ε_0 i ε_n są wartościami obliczonymi z „biegu termometru” w okresie początkowym i końcowym na podstawie wzoru:

$$\varepsilon = \frac{\Delta T}{n}$$

n jest tu liczbą odczytów w odstępach półminutowych w okresach początkowych lub końcowych, a ΔT — różnicą temperatur w okresie ustalonego „biegu termometru” między temperaturą pierwszego odczytu a temperaturą ostatniego odczytu danego okresu.

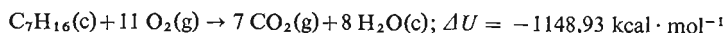
Należy pamiętać, że w przypadku wątpliwości przy ustaleniu początku okresu końcowego popełnia się mniejszy błąd, gdy część okresu końcowego włącza się do okresu głównego.

Ponieważ ciepło reakcji wyrażamy zawsze w kaloriach na taką liczbę moli substratów czy produktów, jaka jest wyrażona w równaniu chemicznym tej reakcji, przeto ilości wprowadzonych substratów muszą być starannie zważone, tak by można było później dokonać odpowiednich przeliczeń.

Kalorymetry otwarte (rys. 6.6) stosuje się na ogół tylko wówczas, gdy substraty i produkty reakcji są ciekłe lub stałe. Dla gazowych substratów reakcji jako naczynie reakcyjne stosujemy tzw. bombę kalorymetryczną, która jest umieszczona w normalnym wodnym kalorymtrze. Bomba kalorymetryczna jest naczyniem wykonanym z kwasoodpornej stali o dość grubych ścianach, bardzo wytrzymałych na raptowne zmiany ciśnienia. Naczynie to ma zakręcaną na długi, szczelny gwint przykrywę, z wylotami służącymi do wprowadzenia gazowych substratów reakcji. Po szczelnym zamknięciu całego naczynia i wyznaczeniu pojemności cieplnej układu kalorymetrycznego zapoczątkowujemy reakcję, najczęściej za pomocą drucika żarzonego prądem elektrycznym, jeżeli chcemy wyznaczyć ciepło spalania jakiejś substancji. W bombie kalorymetrycznej, w odróżnieniu od otwartego naczynia kalorymetrycznego, oznaczamy ciepło reakcji w stałej objętości (w naczyniu otwartym oznaczamy ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem). W rozdziale dotyczącym podstaw termodynamiki wykazaliśmy, że ciepło reakcji w stałej objętości odpowiada zmianie energii wewnętrznej układu, natomiast ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem odpowiada zmianie entalpii reagującego układu. Ponieważ zgodnie z wyprowadzonymi zależnościami (przy $p = \text{const}$):

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT \quad (6.67)$$

przeto na podstawie tego równania można w przybliżeniu przeliczyć np. wyznaczone w bombie kalorymetrycznej ciepło reakcji w stałej objętości na ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem. Na przykład ciepło spalania normalnego heptanu w stałej objętości w temp. 25°C wynosi 1148,93 kcal na mol, a więc jest zgodne z zapisem:

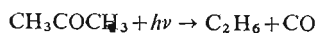


Jeżeli chcemy obliczyć ciepło spalania heptanu pod stałym ciśnieniem, to możemy dokonać tego na podstawie równ. (6.67). W równaniu reakcji chemicznej zaznaczono stany skupienia substratów i stany skupienia produktów przemiany. Na zmiany ciśnienia i na zmiany objętości układu wpływają tu praktycznie jedynie te związki, które znajdują się w stanie gazowym. Biorąc zatem tylko je pod uwagę, dochodzimy do wniosku, że zmiana liczby cząsteczek gazów $\Delta n = -4$. Stąd, obliczając ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem, mamy:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT = -1148930 - 4 \cdot 1,987 \cdot 298 = 1151300 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= 1151,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

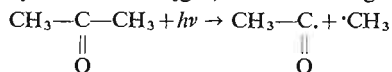
6.11. Fotoliza błyskowa

Szczególnym typem przemiany fotochemicznej jest fotoliza, polegająca na rozpadzie cząsteczki związku chemicznego na inne elektrycznie obojętne połączenia pod wpływem kwantu promieniowania. Przykładem takiej przemiany może być przebiegająca w kilku stadiach fotoliza acetonu:

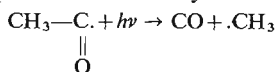


Obecność grup karbonylowych w acetonie powoduje absorpcję promieniowania o długości fali około 3000 Å. Mol tego rodzaju kwantów ma energię około 95 kcal. Energia ta jest za mała do rozerwania wiązania grupy karbonylowej, ale wystarczająca do rozerwa-

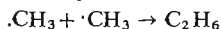
nia słabszego wiązania między atomami węgla, wskutek czego następuje proces:



Absorpcja następnego kwantu prowadzi do otrzymania dalszego produktu:

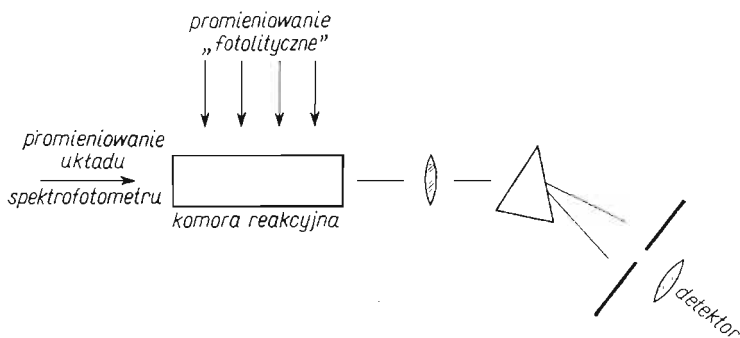


Z kolei rodniki metylowe łączą się z sobą:



W wyniku tej przemiany z aldehydu octowego otrzymujemy tlenek węgla i etan, przy czym wydajność kwantowa procesu wynosi 0,17. Ten sposób rozerwania wiązania, jaki zachodzi w procesie fotolizy acetonu, jest najbardziej typowy dla takich przemian i następuje z reguły w pobliżu grupy odpowiedzialnej za absorpcję promieniowania. Sam proces fotolizy polega na rozpadzie cząsteczki trwałej na dwie inne, również trwałe. Wyjaśnienie mechanizmu procesów fotolizy wymaga założenia, że istnieje szereg stanów pośrednich przemiany, które muszą być potwierdzone w drodze eksperymentalnej.

Zastosowanie promieniowania elektromagnetycznego do otrzymywania energetycznie bogatych stanów pośrednich przemiany ma pewne znaczenie również dla wyjaśnienia mechanizmu reakcji termochemicznych. W przemianach termo- i fotochemicznych bogate energetycznie elementy pośrednie istnieją w ciągu całego okresu trwania reakcji, jednak ze względu na szybką rekombinację tych procesów uchwycenie ich jest bardzo trudne. Pomysłową metodą stwierdzania i badania krótko żyjących połączeń w reakcjach fotochemicznych jest tzw. fotoliza błyskowa. Na rysunku 6.8 przedstawiono schemat ideowy pomiaru.



Rys. 6.8. Schemat aparatu do fotolizy błyskowej

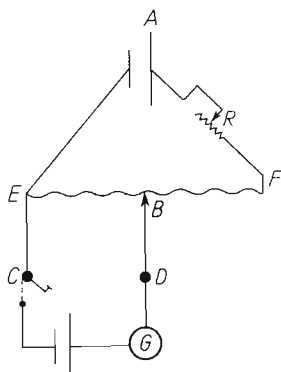
Błysk promieniowania, trwający 10^{-4} s i obdarzony energią kilkuset kalorii, pada na próbkę rzędu milimoli substancji, wskutek czego otrzymuje się rodnikowe produkty fotolizy. W tym samym czasie przez obszar reakcji naświetlony błyskiem fotolitycznym przepuszcza się błysk spektroskopu absorpcyjnego, w którego zestawie, jak to wynika z rys. 6.8, znajduje się badana próbka. Analizując uzyskane widmo absorpcyjne można na podstawie położenia maksimów absorpcji stwierdzić jakość powstających wysoko-energetycznych elementów przejściowych procesu fotolitycznego.

Metodą fotolizy błyskowej bada się mechanizm przemian przebiegających w fazie gazowej oraz w roztworach, dzięki czemu znaczenie tej nowoczesnej metody staje się coraz większe.

6.12. Pomiar siły elektromotorycznej ogniwa

Siła elektromotoryczna jest bardzo ważną wielkością charakteryzującą ogniwo elektryczne. Siła elektromotoryczna jest to różnica potencjałów między elektrodami ogniwa, z których każda z osobna znajduje się w stanie równowagi. Ponieważ elektrody znajdują się w stanie równowagi dynamicznej z elektrolitem tylko wtedy, kiedy ogniwo nie pracuje, przeto siła elektromotoryczna jest różnicą potencjałów między elektrodami nie pracującego ogniwa. Zmierzenie różnicy potencjałów, które nie pociągałoby za sobą pobierania energii elektrycznej ogniwa w czasie pomiarów, może być przeprowadzone w dwojaki sposób.

Pierwszą, historycznie starszą metodą jest tzw. metoda kompensacyjna (rys. 6.9). Źródło prądu stałego A o dużej pojemności i stałej różnicy potencjałów w czasie pomiaru



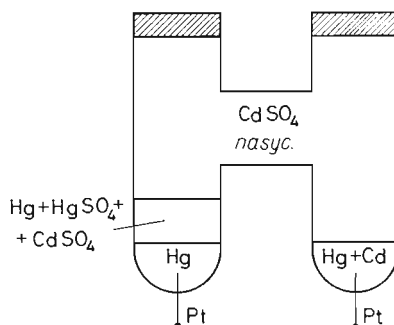
Rys. 6.9. Klasyczna kompensacyjna metoda pomiaru SEM ogniwa

jest zwarte przez drut oporowy EF o idealnie równym przekroju, po którym porusza się ślizg B . Taki układ źródła prądu stałego zwartego poprzez opór zaopatrzonego w kontakt ślizgowy jest urządzeniem pozwalającym w sposób ciągły zmieniać różnicę potencjałów między punktami C i D . Jeżeli kontakt ślizgowy zostanie ustawiony w punkcie E , to różnica potencjałów pomiędzy punktami C i D będzie równa zero. Jeżeli kontakt ślizgowy zostanie ustawiony w punkcie F , to różnica potencjałów będzie równa całkowitej różnicy potencjałów na zaciskach źródła prądu stałego. Przesuwając więc kontakt ślizgowy od punktu E do punktu F , zmieniamy w sposób ciągły różnice potencjałów między zaciskami C i D od zera do pełnego napięcia źródła prądu stałego. Jeżeli ogniwo, którego siłę elektromotoryczną chcemy zbadać, podłączymy do zacisków C i D równolegle w stosunku do źródła prądu stałego (jak na rysunku) i jeżeli w obwód ogniwa badanego włączymy galwanometr G , to przesuwając kontakt ślizgowy B możemy przyłożyć do badanego ogniwa przeciwnie skierowaną różnicę potencjałów równą jego sile elektromotorycznej. Znalezienie położenia kontaktu ślizgowego B na drucie oporowym EF , przy którym pomiędzy punktami C i D wystąpi różnica potencjałów równa sile elektromotorycznej badanego ogniwa, umożliwia galwanometr G (brak przepływu prądu w obwodzie ogniwa badanego). Z reguły badane ogniwo ma małą pojemność elektryczną i rozładowuje się łatwo wówczas, gdy czerpiemy z niego prąd zbyt długo. Dlatego też w obwodzie ogniwa badanego wskazane jest wmontowanie kontaktu przyciskowego, za pomocą którego można na bardzo krótką chwilę włączyć w obwód badane ogniwo w celu sprawdzenia wychYLENIA galwanometru.

Przy tym sposobie pomiaru należy mieć na względzie szczególne wymagania dotyczące źródła prądu stałego. Różnica potencjałów między punktami *C* i *D* tylko wtedy będzie mogła być jednoznacznie określona z odległości kontaktu ślizgowego od punktu *E*, kiedy źródło prądu stałego daje nie zmieniającą się w czasie różnicę potencjałów. Nie mogą tu być oczywiście brane pod uwagę żadne prostowniki prądu zmiennego ani przemysłowe źródła prądu stałego, ponieważ wykazują one zbyt duże wahania napięcia. W związku z tym można się posługiwać do tych pomiarów jedynie ogniwami o dużej pojemności elektrycznej, najlepiej akumulatorami.

Źródło prądu stałego pracuje w czasie całego pomiaru, jest bowiem stale zwarte poprzez opór. Jego pojemność elektryczna powinna być zatem tak duża, aby przynajmniej w czasie kilku pomiarów, trwających kilka minut, nie zmieniło się napięcie źródła prądu. Ponieważ nie można skonstruować źródła prądu o nieskończenie wielkiej pojemności elektrycznej i zupełnej stałości potencjału, przeto w pomiarach siły elektromotorycznej do wyznaczenia różnicy potencjałów źródła prądu posługujemy się ogniwem wzorcowym, które co prawda ma małą pojemność elektryczną, ale za to ma stałą różnicę potencjałów na zaciskach.

Rys. 6.10. Ogniwo Westona

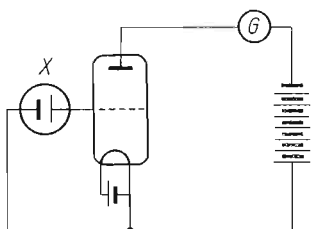


Najczęściej stosowane do tych celów jest *ogniwo Westona* (rys. 6.10). Składa się ono z elektrody rtęciowej, nad którą znajduje się pasta utarta z rtęci, siarczanu rtęciowego i nasyconego roztworu siarczanu kadmowego. Z pastą kontaktuje z kolei nasycony roztwór siarczanu kadmowego, który styka się z drugą elektrodą — amalgamatem kadmu. Elektroda rtęciowa jest elektrodą o wyższym potencjale elektrycznym (dodatnią), elektroda amalgamatowa jest elektrodą o niższym potencjale elektrycznym (ujemną). Siła elektromotoryczna tego ogniwa reprodukuje się bardzo dobrze i w temp. 20°C wynosi 1,0186 V. Ogniwo to jednak jest dość wrażliwe na zmiany temperatury ze względu na to, że opisaną w tablicach dla różnych temperatur siłę elektromotoryczną ma tylko wtedy, kiedy zawarty w nim roztwór siarczanu kadmowego jest nasycony. Po zmianie temperatury, w której pracuje ogniwo, należy często dość długo czekać na dojście do równowagi między kryształami siarczanu kadmowego a roztworem i otrzymanie roztworu nasyconego w zmienionej temperaturze. Dlatego też lepiej ogniwo Westona przechowywać w naczyniu Dewara, co chroni je przed gwałtownymi zmianami temperatury.

W kompensacyjnym urządzeniu do pomiaru siły elektromotorycznej wartość oporu drutu *EF* i oporu regulowanego *R* (rys. 6.9) jest dobrana z napięciem źródła prądu stałego tak, aby różnica potencjałów między punktami *E* i *F* była równa 1,0186 V. Wówczas, jeżeli odległość pomiędzy punktami *E* i *F* (długość drutu oporowego) jest równa 1018 mm, każdy centymetr przesunięcia kontaktu ślizgowego w prawo odpowiada zmianie różnicy

potencjałów między punktami C i D o $0,01$ V. Za pomocą ogniwa Westona można zawsze, zmieniając opór R , doprowadzić do stanu, w którym spadek potencjału między punktami E i F będzie równy sile elektromotorycznej ogniwa Westona, czyli $1,018$ V. Wystarczy w miejsce badanego ogniwa włączyć ogniwo Westona, ustawić kontakt ślizgowy w punkcie F i regulując oporem R spowodować brak przepływu prądu w gałęzi galwanometru G . Ponieważ ogniwo Westona ma małą pojemność elektryczną i łatwo się wyczerpuje, przeto szukając właściwego położenia kontaktu ślizgowego na oporniku R należy ogniwo Westona włączać tylko na chwilę włączonym w obwód przyciskiem. Ponieważ źródło prądu stałego ma ograniczoną pojemność, dlatego należy co kilka pomiarów sprawdzać za pomocą ogniwa Westona stałość różnicy potencjałów pomiędzy punktami E i F .

Drugą metodą, która pozwala na pomiar siły elektromotorycznej ogniwa, jest metoda polegająca na przyłożeniu napięcia z badanego ogniwa X do obwodu anodowego triody i na jej siatkę (rys. 6.11). W układzie tym ogniwo również nie pracuje, a przyłożona do-



Rys. 6.11. Schemat ideowy pomiaru SEM ogniwa metodą woltomierza lampowego

datkowo różnica potencjałów na siatkę lampy i katodę lampy powoduje zmianę natężenia prądu anodowego, którą można odczytać na galwanometrze G . Jeżeli galwanometr G jest tak skonstruowany, że prąd anodowy płynący przez lampę przy przyłożonym napięciu anodowym o stałej i określonej wartości powoduje ustawienie się strzałki galwanometru w punkcie O , a przyłożenie dodatkowego napięcia pomiędzy siatkę a katodę lampy spowoduje zmianę natężenia prądu uwidocznioną wychyleniem się galwanometru, to galwanometr może być wyskalowany na siłę elektromotoryczną przyłożoną na siatkę lampy. Może on być wyskalowany chociażby za pomocą akumulatora zwartego oporem o stałym przekroju, na którym znajduje się kontakt ślizgowy (urządzenie pozwalające zmieniać dowolnie przyłożone napięcie). Urządzenia lampowe do pomiaru siły elektromotorycznej są w rezultacie o wiele bardziej złożone, niżby to wynikało z prostego, przedstawionego na rys. 6.11 schematu. Pozwalają one na znaczne wzmocnienie prądu anodowego, który może poruszyć pisak urządzenia samopiszącego. Dzięki temu można wyniki pomiaru zapisać w sposób obiektywny na skalowanym papierze.

Elektrodą lub półogniwem nazywamy tę część ogniwa, w której odbywa się jeden z procesów utleniania i redukcji. Katodę stanowi ta część ogniwa, w której odbywa się proces redukcji, anodę zaś ta część ogniwa, w której odbywa się proces utleniania. Wyznaczenie potencjału pojedynczej elektrody jest zagadnieniem niezwykle ważnym dla teoretycznego rozpatrywania procesów elektrochemicznych w ogniwach.

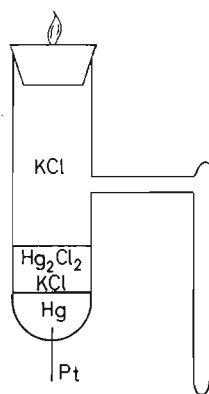
Potencjał elektrody wyznaczamy z pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa, w którym za pomocą mostka solnego wyeliminowano potencjał dyfuzyjny, dzięki czemu siła elektromotoryczna ogniwa jest różnicą potencjałów elektrod. Jak już wspomniano, nie znamy bezwzględnego układu odniesienia dla potencjałów elektrycznych i posługujemy się skalą względną, w której za punkt 0 potencjału elektrycznego został przyjęty potencjał normalnej

elektrody wodorowej. Jeśli chcemy wyznaczyć potencjał jakiegś dowolnej elektrody, to oczywiście najprościej możemy to zrobić przez zestawienie jej w ogniwo z normalną elektrodą wodorową. Siła elektromotoryczna takiego ogniwa odpowiada co do wielkości potencjałowi badanej elektrody. W zależności od tego, czy potencjał elektrody badanej jest wyższy od potencjału elektrody wodorowej czy niższy, przypisujemy wartości potencjału badanej elektrody znak dodatni albo znak ujemny.

Elektroda wodorowa jest jednak kłopotliwa w użyciu, przede wszystkim ze względu na konieczność utrzymania stałego ciśnienia wodoru i stałego stężenia roztworu, który przecież w warunkach laboratoryjnych ulega odparowaniu. Dlatego też zamiast elektrody wodorowej stosuje się inne elektrody, których potencjał co prawda nie jest równy zeru, ale jest dokładnie względem elektrody wodorowej wyznaczony. Elektrody te są bez porównania prostsze w zastosowaniu; nie używa się w nich żadnych gazów, dzięki czemu mogą być umieszczone w zamkniętych naczyniach, co zabezpiecza znajdujący się w nich elektrolit przed parowaniem. Do najczęściej stosowanych elektrod porównawczych należą elektrody kalomelowe, odznaczające się dużą stałością potencjału.

Elektroda kalomelowa (rys. 6.12) składa się z rtęci połączonej przez kontakt platynowy z zaciskiem. Rtęć jest pokryta warstwą pasty utartej z chlorku rtęciowego, rtęci

Rys. 6.12. Elektroda kalomelowa

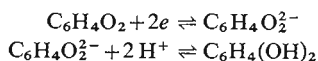


metalicznej i roztworu chlorku potasowego. Reszta elektrody jest wypełniona roztworem chlorku potasowego. W zależności od stężenia chlorku potasowego znajdującego się w elektrodzie otrzymujemy układy o zmieniających się w pewnych granicach potencjałach. Do najczęściej stosowanych typów elektrod kalomelowych należą: nasycona elektroda kalomelowa, której potencjał w temp. 25° względem elektrody wodorowej jest ujemny i wynosi $-0,2415$ V, oraz elektroda normalna, której potencjał wynosi $-0,2802$ V. Nasycona elektroda kalomelowa zawiera nasycony roztwór chlorku potasowego, natomiast elektroda normalna zawiera jednonormalny roztwór chlorku potasowego. Elektroda nasycona jest dość łatwa do sporządzenia ze względu na łatwość otrzymania nasyconego roztworu chlorku potasowego. Jest jednak bardziej wrażliwa na zmiany temperatury, podobnie jak ogniwo Westona. Po zmianie temperatury trzeba dość długo czekać na ustalenie się równowagi między stałym chlorkiem potasowym a roztworem. Elektroda normalna natomiast jest mniej wrażliwa na raptowne zmiany temperatury, ale za to musi być często sporządzana na nowo, zwłaszcza wtedy, gdy istnieje obawa zagęszczenia się roztworu chlorku potasowego wskutek odparowania wody z roztworu.

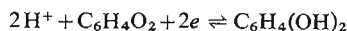
Istnieją pewne ograniczenia stosowania elektrod kalomelowych. Elektrody kalomelowe, jako zawierające w mostku solnym aniony Cl^- i kationy K^+ , nie mogą być używane do wyznaczania potencjałów elektrod, w których elektrolicie znajdują się jony mogące reagować z jonami mostka solnego. Przede wszystkim elektroda kalomelowa nie może być zestawiana w ogniwo z takimi elektrodami, które zawierają w swym roztworze elektrodowym kationy srebrne, rtęciowe, ołowiawe, talawe i miedziawe, ze względu na trudną rozpuszczalność chlorków tych kationów w wodzie. Podobnie roztwór elektrodowy elektrody badanej w zestawieniu jej z elektrodą kalomelową nie powinien zawierać anionów nadchloranowych i chloroplatinianowych, ze względu na trudną rozpuszczalność w wodzie soli potasowych tych anionów. Należy również pamiętać o możliwości utleniania się anionów chlorkowych do wolnego chloru, co również uniemożliwia stosowanie elektrody kalomelowej w niektórych układach. We wszystkich tych przypadkach zamiast elektrody kalomelowej posługujemy się elektrodą wodorową, zawierającą w swym roztworze taki kwas, który nie reaguje chemicznie z roztworem badanej elektrody. Wreszcie można posługiwać się i innymi typami elektrod odniesienia o stałym potencjale.

6.13. Oznaczanie stężenia kationów wodorowych

Do oznaczania stężenia kationów wodorowych niechętnie stosujemy elektrody wodorowe, ze względu na trudności eksperymentalne wynikające z ich konstrukcji. Powszechne zastosowanie do pomiaru stężenia kationów wodorowych mają ogniwa składające się z elektrody kalomelowej, jako elektrody o stałym potencjale (tzw. elektrody porównawczej), oraz drugiej elektrody, której potencjał zależy od stężenia jonów wodorowych. Okazuje się, że istnieje wiele elektrod, których potencjał zależy od stężenia jonów wodorowych. Dość powszechnie do tego celu jest stosowana tzw. *elektroda chinhydronowa*. Chinhydron jest związkiem chemicznym składającym się z cząsteczki chinonu i hydrochinonu. Elektroda chinhydronowa uzyskuje swój potencjał dzięki równowadze utleniania i redukcji opisanej równaniami:



W sumie więc odwracalny proces utleniania i redukcji może być przedstawiony w postaci równania:



Na elektrodzie platynowej zanurzonej w nasyconym roztworze, który łatwo uzyskać ze względu na niewielką rozpuszczalność chinhydronu w wodzie, ustala się potencjał, którego wartość (gdy np. elektroda jest katodą) może zostać wyznaczona z równ. (6.65), a więc:

$$\pi_{\text{ch}} = \pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{hydrochinonu}}}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{chinonu}}}$$

Ponieważ w chinhydronie zawartość chinonu i hydrochinonu jest jednakowa, przeto:

$$\pi_{\text{ch}} = \pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2}$$

Wartość π^0 może być wyznaczona przez zanurzenie elektrody platynowej w roztworze kwasu o aktywności kationów wodorowych równej 1, do którego wprowadzono chinhydron. W temperaturze 25°C potencjał normalny elektrody chinhydronowej wynosi 0,6996 V. Z poprzedniego równania wynika, że:

$$\pi_{\text{ch}} = 0,6996 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Przechodząc na logarytmy dziesiętne otrzymamy:

$$\pi_{\text{ch}} = 0,6996 - \frac{RT}{F} 2,303 \log a_{\text{H}^+}$$

Ponieważ $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, więc:

$$\pi_{\text{ch}} = 0,6996 + \frac{RT}{F} 2,303 \text{ pH} \quad (6.68)$$

Potencjał elektrody chinhydronowej może być wyznaczony z pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa, składającego się np. z elektrody chinhydronowej i elektrody kalomelowej:

$$E = \pi_{\text{k}} + \pi_{\text{ch}}$$

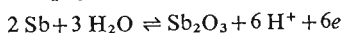
Stąd:

$$\pi_{\text{ch}} = E + \pi_{\text{k}}$$

Wstawiając wartość na potencjał elektrody chinhydronowej do równ. (6.68) i rozwiązując następnie to równanie względem pH, otrzymujemy przy stosowaniu nasyconej elektrody kalomelowej następującą zależność pomiędzy pH a siłą elektromotoryczną ogniwa E :

$$\text{pH} = \frac{(0,4576 - E)}{0,0591} \quad (6.69)$$

Do pomiarów stężenia jonów wodorowych używa się również i innych elektrod. W wielu przypadkach, zwłaszcza przy pomiarach w przemyśle, stosuje się elektrodę antymonową. Działanie jej jest oparte na następującym procesie:



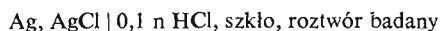
Łatwo obliczyć, że stężenie jonów wodorowych może być wyznaczone na podstawie następującej zależności (przy zastosowaniu jednonormalnej elektrody kalomelowej jako elektrody porównawczej):

$$\text{pH} = \frac{-0,136 - E}{0,059} \quad (6.70)$$

Ostatnio jednak do wyznaczania stężenia jonów wodorowych najczęściej są stosowane *elektrody szklane*, których działanie jest oparte na znanej dość dawno zależności między stężeniem jonów wodorowych w roztworze a różnicą potencjałów powstającą na granicy zetknięcia się tego roztworu ze szkłem. Z niewyjaśnionych do dziś przyczyn potencjał szkła względem roztworu zawierającego kationy wodorowe zmienia się w zależności od aktywności kationów wodorowych tak, jak zmienia się potencjał elektrody wodorowej, a zatem zgodnie z wzorem:

$$\pi = \pi_{\text{s}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Potencjał π_s^0 jest potencjałem normalnym szkła i jest zależny od jego składu, jak również i od charakteru powierzchni. Wartość jego może być wyznaczona w roztworze o aktywności jonów wodorowych równej 1. Elektroda szklana ma najczęściej postać rurki zakończonej banieczką z cienkiego szkła. Wnętrze jej jest wypełnione roztworem o stałym i nie zmieniającym się stężeniu jonów wodorowych, najczęściej roztworem buforowym, w którym jest zanurzony drut platynowy, albo też roztworem kwasu solnego, w którym jest zanurzona elektroda chlorosrebrowa. W tym ostatnim przypadku układ elektrody może być zapisany w postaci:



Potencjał normalny elektrody szklanej musi być wyznaczony każdorazowo dla każdej elektrody za pomocą roztworu buforowego. Elektrody szklane wykazują asymetrię, która powstaje przede wszystkim w wyniku różnicy w budowie wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni szklanej bańki. Wynikająca stąd różnica potencjałów nosi nazwę potencjału asymetrii elektrody szklanej i jest jeszcze jedną przyczyną przemawiającą za koniecznością skalowania elektrody szklanej przez wyznaczanie jej potencjału w roztworach buforowych o znanym stężeniu kationów wodorowych. Opór szkła ma wartość bardzo dużą, rzędu milionów omów. Z tego względu przy stosowaniu elektrody szklanej do pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa nie możemy stosować metody kompensacyjnej, gdyż prąd, który można czerpać z ogniwa o tak wielkim oporze wewnętrznym, byłby za mały do spowodowania wychylenia wskazówki galwanometru. Wobec tego we wszystkich pomiarach siły elektromotorycznej ogniw, w skład których wchodzi elektroda szklana, posługujemy się wyłącznie potencjometrami lampowymi. Stężenie jonów wodorowych może być wyznaczone z siły elektromotorycznej ogniwa według następującego wzoru:

$$\text{pH} = \frac{E_s + E}{0,0591} \quad (6.71)$$

gdzie wartość E_s jest stałą częścią składową siły elektromotorycznej całego ogniwa, wynikającą z wartości potencjału danej elektrody szklanej i zastosowanej w układzie elektrody porównawczej.

Z wyprowadzonych równań teoretycznych wynika, że potencjał elektrody jest zależny od stężenia roztworu, w którym ta elektroda jest zanurzona. Jest więc zrozumiałe, że przez pomiar potencjału elektrody można wyznaczyć stężenie roztworu, a więc dokonać ilościowego oznaczenia rozpuszczonej w nim substancji. Metoda tego rodzaju jest powszechnie stosowana. Ze względu na obecność w analizowanych roztworach (obok substancji oznaczanej, do której dopasowujemy rodzaje elektrod) innych substancji o zmienionych stężeniach, które wpływają na wartość potencjału, stosujemy tzw. elektrody jonoselektywne.

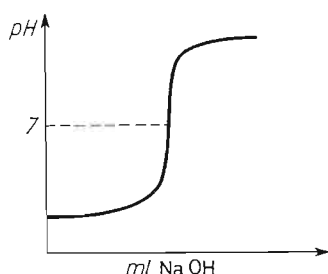
Bardzo często stosuje się metodę potencjometryczną do wyznaczania punktu równoważnikowego reakcji chemicznej, prowadzonej w celu oznaczenia składu ilościowego roztworu. Metoda analityczna, która pozwala na podstawie znalezienia punktu równoważnikowego reakcji wyznaczyć stężenie badanego roztworu, jest znaną powszechnie metodą analizy miareczkowej. Liczba reakcji chemicznych, które mogą być brane pod uwagę do miareczkowego oznaczania substancji, jest ograniczona możliwością uchwycenia punktu równoważnikowego.

Ogólnie stosuje się wskaźniki zmieniające zabarwienie w momencie ukończenia reakcji

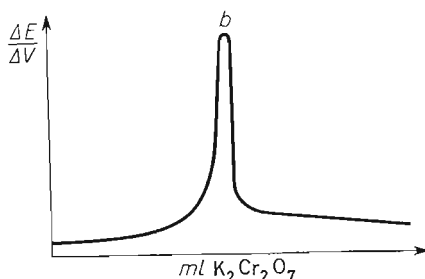
chemicznej albo dobiera się samą reakcję, by jej zakończenie było uwidocznione zmianą barwy czy wytrąceniem się osadu, czyli żeby mogło być uchwycone wzrokowo. Metoda potencjometryczna, polegająca na pomiarze siły elektromotorycznej ogniów, pozwala na wyznaczenie punktu równoważnikowego każdej reakcji, której produkty lub substraty mogą brać udział w procesach elektrodowych. Ponieważ każda substancja dysocjująca na jony może być w zasadzie składnikiem roztworu odpowiedniej elektrody, przeto zakres stosowania metody potencjometrycznej do wyznaczania punktu równoważnikowego reakcji miareczkowania jest dość szeroki.

Układ do miareczkowania jest to ogniwo składające się z elektrody porównawczej, najczęściej kalomelowej, i drugiej elektrody składającej się z roztworu miareczkowanego i zanurzonego w nim metalu. Z pomiaru siły elektromotorycznej takiego ogniwa można wyznaczyć potencjał elektrody, w skład której wchodzi badany roztwór, i na tej podstawie obserwować zmiany jego stężenia w czasie miareczkowania.

Rozpatrzmy miareczkowanie kwasu zasadą przy zastosowaniu wskaźnika potencjometrycznego — elektrody szklanej do wyznaczenia punktu równoważnikowego reakcji.



Rys. 6.13. Krzywa potencjometrycznego miareczkowania kwasu zasadą



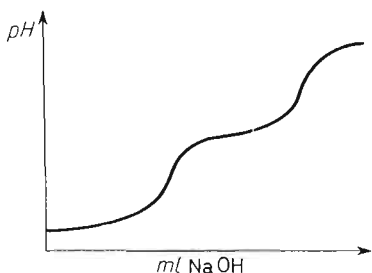
Rys. 6.14. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego soli żelazawej dwuchromianem potasowym

Początkowo potencjał zmienia się nieznacznie, by przy pewnej ilości dodanej zasady raptownie zmienić swą wartość, po czym znów następują powolne zmiany potencjałów. Pierwsza część krzywej odpowiada zmianom potencjału, które towarzyszą stopniowemu zmniejszaniu się nadmiaru kationów wodorowych, po czym w punkcie równoważnikowym następuje gwałtowny skok wartości potencjału i wreszcie końcowa część krzywej odpowiada stopniowemu przyrostowi potencjału w miarę zwiększania się stężenia anionów wodorotlenowych.

Ponieważ z wartości potencjału elektrody szklanej można wyznaczyć pH roztworu, przeto możemy przedstawić zależność między ilością dodanej zasady a zmianą pH (rys. 6.13). Widzimy, że istotnie gwałtowna zmiana pH podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą odpowiada wartości $pH = 7$. Wyznaczenie punktu równoważnikowego reakcji zobojętniania kwasu zasadą za pomocą miareczkowania potencjometrycznego jest trudniejsze niż przy zastosowaniu wskaźnika, np. błękitu bromotymolowego. Wymaga bowiem dodawania zasady w niewielkich i znanych porcjach, przy czym po dodaniu każdej porcji zasady należy oznaczyć wartość siły elektromotorycznej ogniwa, a następnie sporządzić wykres w układzie: liczba mililitrów dodanej zasady–potencjał elektrody lub liczba mililitrów dodanej zasady–pH. Często się zdarza, że punkt przegięcia na krzywej miareczkowania potencjometrycznego nie jest łatwy do wyznaczenia, a co za tym idzie,

z krzywej miareczkowania potencjometrycznego trudno jest określić punkt równoważnikowy. W celu dokładniejszego wyznaczenia punktu równoważnikowego posługujemy się w takim przypadku wykresem w układzie współrzędnych: zmiana potencjału na mililitr dodanego roztworu–mililitry dodanego roztworu. Na rysunku 6.14 podano krzywą miareczkowania potencjometrycznego soli żelazawej dwuchromianem potasowym, przeprowadzonego w obecności elektrody platynowej i elektrody kalomelowej jako elektrody porównawczej. Maksimum krzywej (*b*) wskazuje jednoznacznie punkt równoważnikowy.

Metoda potencjometrycznego miareczkowania pozwala nam nie tylko na określenie ilościowego składu roztworu. Analiza krzywej miareczkowania potencjometrycznego umożliwia oznaczenie liczby czynnych kwasowo atomów wodoru w drobinie kwasu, a także pozwala na określenie mocy kwasu. Często na podstawie krzywej miareczkowania potencjometrycznego można wyciągnąć wnioski dotyczące mechanizmu reakcji i tworzących się w niej produktów. Czasem miareczkowanie potencjometryczne pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących budowy bardziej złożonych układów.



Rys. 6.15. Krzywa miareczkowania kwasu ortofosforowego wodorotlenkiem sodowym

Krzywe miareczkowania potencjometrycznego kwasów wielozasadowych, zawierających więcej niż 1 atom wodoru zdolny do dysocjacji elektrolitycznej, mają charakterystyczne przegięcia odpowiadające powstawaniu kolejnych soli kwaśnych i wreszcie soli obojętnej. Na rysunku 6.15 przedstawiono krzywą miareczkowania kwasu ortofosforowego, na której widoczne są przegięcia odpowiadające powstaniu dwuzasadowego i trójjasadowego fosforanu.

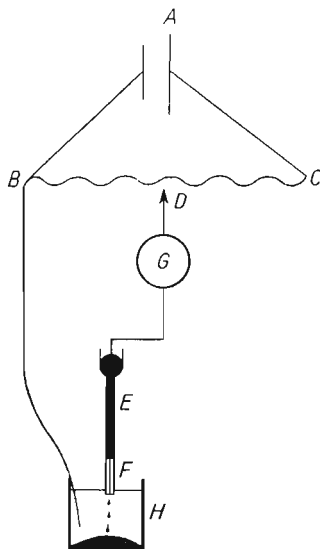
6.14. Analityczne zastosowanie procesu elektrolizy

Jedną z najstarszych metod fizykochemicznych oznaczania substancji jest wagowa metoda elektrolityczna, polegająca na wydzieleniu podczas elektrolizy pierwiastka w stanie czystym i wagowym oznaczeniu wydzielonej ilości tego pierwiastka. Całe postępowanie analityczne przypomina tutaj postępowanie prowadzone w celu wagowego oznaczenia pierwiastka, z tym, że substancją preparowaną jest wolny pierwiastek, z reguły metal. Proces elektrolizy musi więc być prowadzony tak, aby można było całkowicie wydzielić z roztworu oznaczany pierwiastek metaliczny. W celu przyspieszenia wydzielenia danego pierwiastka podwyższa się temperaturę roztworu oraz stosuje się cylindryczne, obracające się elektrody platynowe o dużej powierzchni. Proces elektrolizy prowadzi się przy napięciu nieco wyższym od napięcia rozkładowego, a pod koniec procesu podwyższa się napięcie w celu szybszego wydzielenia z roztworu resztek metalu. Elektrode z wydzielonym metalem

przemywa się, następnie ostrożnie suszy, tak by nie spowodować utlenienia wydzielonego osadu, a następnie waży na wadze analitycznej, w celu wyznaczenia masy wydzielonego metalu.

Proces elektrolizy pozwala także na dokonanie oznaczeń ilościowych, w których ilości substancji wydzielanej nie trzeba koniecznie oznaczać przez ważenie. Spośród fizykochemicznych metod analizy opartych na procesie elektrolizy najbardziej może rozwinęła się *metoda polarograficzna*. Polega ona na badaniu zależności między natężeniem prądu płynącego przez roztwór a różnicą potencjałów w naczynku elektrolitycznym, w którym są zanurzone dwie elektrody rtęciowe, z których jedna jest elektrodą kroplową.

Rys. 6.16. Schemat budowy polarografu

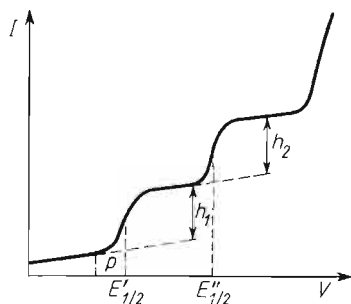


Najprostsze urządzenie do analizy polarograficznej (rys. 6.16) składa się ze źródła prądu stałego *A*, zwartego przez drut oporowy *BC*. Naczynko elektrolityczne jest połączone z jednym biegunem akumulatora w punkcie *B* i z kontaktem ślizgowym *D*, który można przesuwac po oporze *BC*. W obwodzie znajduje się czuły galwanometr *G*, który pozwala na odczytanie natężenia prądu płynącego przez naczynko elektrolityczne. Jedną z elektrod jest elektroda kroplowa *E*, zbudowana ze zbiorniczka, z którego przez bardzo wąską rurkę kapilarną *F* wypływa kroplami rtęć. Drugą elektrodę stanowi rtęć metaliczna umieszczona na dnie naczynka elektrolitycznego *H*. Gdy chcemy oznaczyć zawartość kationów metalicznych w roztworze, katodą jest elektroda kroplowa.

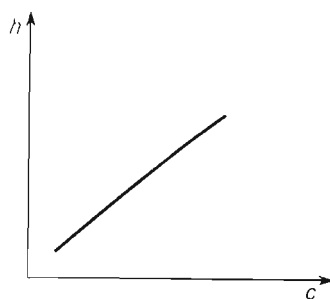
Do badanego roztworu dodaje się w dużym (co najmniej stukrotnym) nadmiarze roztworu soli o potencjale rozkładowym większym niż potencjał rozkładowy którejkolwiek z oznaczanych soli. Często jako elektrolitu podstawowego używamy chlorku potasowego. Jeżeli zaczniemy przykładać coraz to większe napięcie do naczynka elektrolitycznego przez przesuwanie kontaktu ślizgowego *D* od punktu *B* w kierunku *C*, to dopóki nie zostanie przekroczony potencjał rozkładowy żadnego z jonów, dopóty przez naczynie elektrolityczne praktycznie prąd nie będzie płynąć i galwanometr *G* nie będzie się wychylał. W momencie zaś przekroczenia potencjału rozkładowego jednego z jonów następuje raptowny wzrost natężenia prądu.

To natężenie prądu powinno się zwiększać w miarę wzrostu przyłożonego napięcia, jednak dzięki obecności elektrolitu podstawowego w roztworze pole elektrostatyczne wokół kropli rtęci zostanie zubożone nie wydzielającymi się przy tej różnicy potencjału kationami elektrolitu podstawowego, wskutek czego kationy wydzielające się na elektrodzie kroplowej będą do niej dostarczane głównie w wyniku dyfuzji. Ponieważ prędkość dyfuzji jest proporcjonalna do spadku stężenia, przeto wartość prądu elektrycznego płynącego przez roztwór jest proporcjonalna do stężenia wydzielających się kationów. Kationy, które przy danej różnicy potencjałów redukują się na elektrodzie kroplowej, są do niej dostarczane w drodze dyfuzji, natężenie prądu osiąga więc pewną stałą wartość, nawet wówczas, gdy zwiększamy różnicę potencjałów między elektrodami. Ta stała wartość natężenia prądu, ustalająca się przy potencjale nieco wyższym niż potencjał wydzielania kationów, nazywa się *granicznym dyfuzyjnym natężeniem prądu*. W miarę dalszego zwiększania różnicy potencjałów dochodzimy do osiągnięcia potencjału rozkładowego następnego z kolei kationu. W tym momencie wskutek zwiększania się liczby jonów biorących udział w przenoszeniu ładunku natężenie prądu ponownie zaczyna gwałtownie wzrastać i znów potem ustala się na określonej wartości prądu granicznego. Wreszcie dochodzimy do osiągnięcia potencjału wydzielania kationów elektrolitu podstawowego, co uwidacznia się raptownym zwiększeniem się natężenia prądu, którego wartość maksymalna — wskutek dużej zawartości kationów elektrolitu podstawowego — jest tak duża, że przekracza możliwości jej pomiaru za pomocą stosowanego galwanometru.

Na podstawie dalszych tego rodzaju doświadczeń można sporządzić wykres zmian natężenia prądu w zależności od przyłożonego napięcia. Wykres taki przedstawiono na rys. 6.17. Potencjał wydzielania E , charakterystyczny dla poszczególnych kationów, pozwala nam na jakościowe stwierdzenie obecności danego jonu w roztworze. Wartość



Rys. 6.17. Krzywa polarograficzna



Rys. 6.18. Zależność między wysokością fali polarograficznej a stężeniem roztworu

natomiast prądu granicznego h , zwana też często *wysokością fali*, pozwala na ilościowe określenie zawartości pierwiastków. Jednak ściśle wyznaczenie wartości potencjału rozkładowego jest dość trudne, zarówno ze względu na trudności w poprowadzeniu stycznej do pierwszego przegięcia krzywej polarograficznej danego kationu, jak też ze względu na to, że to przegięcie jest często źle wykształcone. Dlatego też wygodniej jest przyjąć za cechę charakterystyczną danego kationu tzw. *potencjał półfali* $E_{1/2}$, który może być wyznaczony z przedstawionej na rys. 6.17 konstrukcji geometrycznej. Potencjał półfali jest oczywiście związany z wartością potencjału wydzielania E , a o wiele łatwiejszy do jedno-

znacznego określenia na wykresie. Wysokość fali polarograficznej jest wyznaczana geometrycznie, tak jak przedstawiono na rys. 6.17.

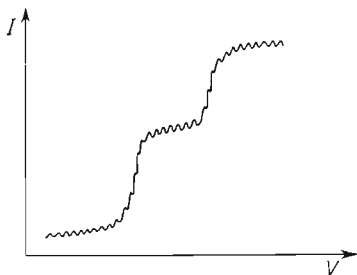
Aby móc przeprowadzić oznaczenie ilościowe, należy znaleźć zależność między wysokością fali polarograficznej a stężeniem danego kationu w roztworze. Znane są zależności analityczne, jak np. równanie Ilkoviča; na podstawie tego równania można wyznaczyć stężenie, jeśli znana jest wysokość fali polarograficznej. Jednak w praktyce najczęściej z tych zależności nie korzystamy i to nie tylko dlatego, że w ich skład wchodzi pewne stałe wyznaczone eksperymentalnie, ale również dlatego, że obliczenia przeprowadzone na podstawie tych równań odbiegają od rzeczywistości dużo bardziej, niż wymaga tego dokładność oznaczenia ilościowego. Z tego też względu zależność między wysokością fali a stężeniem substancji w roztworze znajdujemy eksperymentalnie przez przeprowadzenie procesu elektrolizy polarograficznej w roztworach o znanym stężeniu badanych jonów.

Zależność między wysokością fali a stężeniem (rys. 6.18) jest zależnością pierwszego stopnia (przynajmniej w pewnym zakresie stężeń). Pierwszym automatycznie działającym polarografem był polarograf Heyrovskiego. Źródło prądu jest w nim podłączone do opornicy bębnowej obracanej silniczką elektryczną. Kontakt ślizgowy jest umieszczony nieruchomo na przegubie i przesuwają się po zwojach drutu dzięki obrotowi bębna. Obrót bębna z nawiniętym drutem oporowym jest zsynchronizowany z obrotem drugiego bębna, na który jest nawinięty arkusz papieru fotograficznego. Bęben z papierem fotograficznym znajduje się wewnątrz drugiego bębna z wąską podłużną szczeliną. Na tę szczelinę pada promień światła odbity od lusterka galwanometru włączonego w obwód naczynka elektrolitycznego. Ruch bębna z papierem fotograficznym jest tak zsynchronizowany z obrotem bębna oporowego, że przejściu kontaktu ślizgowego od początku oporu na bębnie do końca towarzyszy jeden obrót bębna z papierem fotograficznym. W takim urządzeniu światło odbite od galwanometru lusterkowego kreśli na papierze fotograficznym krzywą obrazującą zależność między napięciem a natężeniem prądu. Sam wykres oczywiście uzyskujemy dopiero po wywołaniu papieru fotograficznego.

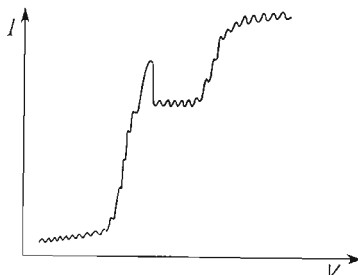
Wykres uzyskany z rzeczywistego pomiaru polarograficznego różni się od wykresu teoretycznego. W procesie elektrolizy przebiegającej w warunkach polarograficznych rejestrowany prąd ulega periodycznym zmianom w czasie. W momencie oderwania się kropli powierzchnia elektrody jest praktycznie równa zero, po czym wzrasta w czasie do wielkości maksymalnej w momencie poprzedzającym oderwanie się kropli. To jest powodem występowania tzw. oscylacji (rys. 6.19), które utrudniają ilościową interpretację polarogramu. Oscylacje mogą być tłumione w najrozsadliwszy sposób, np. przez zwiększenie lepkości roztworu (można to spowodować przez dodanie żelatyny). Bardzo często prąd graniczny nie ustala się na jakiejś konkretnej wartości, wykazując tendencję wzrostu w miarę wzrastania przyłożonego potencjału. Tak samo i podstawa fali polarograficznej nie zawsze jest prawidłowo wykształcona. Na rysunku 6.19 przedstawiono doświadczalnie krzywą polarograficzną, na podstawie której można jednak wyznaczyć wysokość fali dzięki równoległości podstawy fali polarograficznej do prądu granicznego.

Na krzywych polarograficznych występują też i innego rodzaju zakłócenia, jak np. maksima (rys. 6.20). Takie maksima krzywej polarograficznej mogą być spowodowane bądź obecnością tlenu w roztworze, bądź zbyt dużym stężeniem oznaczanych kationów. Tlen rozpuszcza się w roztworze elektrolitu i ulega dwustopniowej redukcji na katodzie.

Maksima tlenowe i fale tlenu usuwa się albo przez przepuszczanie przez badany roztwór gazów wypierających tlen, takich jak wodór, azot, argon lub rzadziej dwutlenek węgla, albo przez zredukowanie wolnego tlenu środkiem redukującym np. siarczynem sodowym. Tłumienie innych maksimów, jak np. maksimum miedziowego, występującego bardzo często na fali miedzi w przypadku większego jej stężenia w roztworze, można uzyskać przez rozcieńczenie badanego roztworu albo też przez dodanie żelatyny.



Rys. 6.19. Doświadczalna krzywa polarograficzna



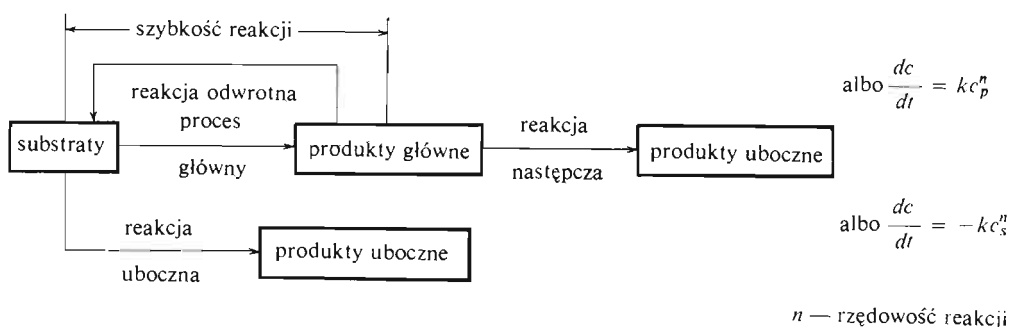
Rys. 6.20. Krzywa polarograficzna z maksimum

Metodą polarograficzną można oznaczać nie tylko pierwiastki metaliczne, ale także substancje redukujące się na katodzie rtęciowej. Polarograficznie można oznaczać też aniony i substancje utleniające się na anodzie. Wówczas tylko anodą będzie elektroda kroplowa o stale odświeżającej się powierzchni. Metoda polarograficzna jest zatem dość ogólną metodą analizy pozwalającą na jednoczesne oznaczenie kilku składników mieszaniny. Jest to metoda niezwykle czuła, aczkolwiek otrzymywane przy jej stosowaniu wyniki są obarczone dość dużym błędem. Błąd oznaczenia polarograficznego wynika już chociażby z geometrycznego wyznaczania wysokości fali, zwłaszcza przy znaczniejszych oscylacjach.

Analiza polarograficzna pozwala na oznaczenie ilościowe z dokładnością do 2–5% w zakresie stężeń 10^{-3} – 10^{-5} mola na litr. Jest ona bardzo czuła, umożliwia bowiem oznaczenie $10^{-5}\%$ wagowego substancji w mieszaninie. Oczywiście, przy takich ilościach metoda wagowa czy miareczkowa całkowicie zawodzi, a nawet jeśli można byłoby ją przeprowadzić, to błąd oznaczenia byłby bardzo duży, gdyż przy ilości substancji do analizy rzędu miligramów sam błąd ważenia wynosiłby 10%. Dokładność analizy polarograficznej nie zmienia się zasadniczo w miarę zmniejszania się ilości oznaczanej substancji.

C. Repetytorium

6.15. Przegląd syntetyczny



Szybkość reakcji zależy od liczby zderzeń skutecznych między drobinami substratów:

- Przenikanie cząsteczkowe układu substratów (gazy, roztwór w cieczy) — pełna swoboda zderzeń.
- Substraty rozdzielone między dwie fazy — zderzenia tylko na powierzchni międzyfazowej. Zwiększenie powierzchni międzyfazowej przez rozdrobnienie zwiększa liczbę zderzeń. Proces biegnie ze znaczną nawet szybkością, gdy jedną z faz jest płyn i gdy produkty opuszczają granicę fazową.
- W fazie stałej reakcje przebiegają z niewielką szybkością, zależną na ogół od szybkości dyfuzji

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

Reakcja I rzędu $A \rightarrow \Sigma P$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Reakcja II rzędu $A + B \rightarrow \Sigma P$; $2A \rightarrow \Sigma P$

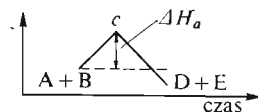
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B = kc_A^2$$

Reakcja III rzędu $A + B + C \rightarrow \Sigma P$; $2A + B \rightarrow \Sigma P$; $3A \rightarrow \Sigma P$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_Bc_C = kc_A^2c_C = kc_A^3$$

Wpływ temperatury
na szybkość reakcji

$$k = se^{-\Delta H_a/RT}$$

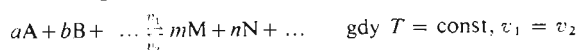


$$\log \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\Delta H_a}{2,303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

Kataliza — zmiana drogi przemiany przez dodanie katalizatora:

- 1) zwiększenie liczby zderzeń aktywnych przez odkształcenie cząsteczek na katalizatorze stałym;
- 2) ominięcie najwolniejszego stadium przemiany przez wprowadzenie dodatkowego reagenta odtwarzającego się w procesie.

Równowaga reakcji



$$K_c = \frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b}$$

stałość K_p i K_c
albo gdy $c \rightarrow 0$,
albo gdy w równa-
niach uwzględniamy
aktywności a_c (a_p)

$$c = n/V; \quad p = \frac{n}{V} RT; \quad \text{gdy } T = \text{const}: \quad p \sim \frac{n}{V}$$

$$K_p = \frac{p_M^m p_N^n}{p_A^a p_B^b}$$

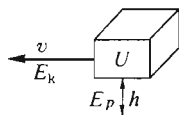
Przesuwanie równowagi. Reguła Le Chateliera-Brauna

Równowaga reakcji po zmianie parametru przesuwają się w takim kierunku, by zmniejszyć spowodowaną zmianę.

Podstawowe pojęcia termodynamiki

Energia wewnętrzna U

$$U = E - (E_k + E_p)$$



I — zachowanie energii;

U i H są funkcjami stanu

$$\text{Entalpia } H = U + pV$$

$$\text{Entropia } dS = dQ/T$$

$$\text{Energia swobodna } F = U - TS$$

$$\text{Entalpia swobodna } G = H - TS$$

II — dążenie układów do stanu równowagi;
 S jest funkcją stanu

III — istnienie bezwzględnego układu odnie-
sienia dla entropii;

w temp. 0°K doskonałe ciało stałe ma $S = 0$

Układy odniesienia wartości funkcji termodynamicznych

bezwzględny: entropia na podstawie trzeciej zasady termodynamiki

względne: entalpia H (U , F , G) substancji prostej trwałej w warunkach standardowych (1 atm, 25°C) jest równa zero (analogicznie dla energii wewnętrznej, energii swobodnej i entalpii swobodnej). Normalna molowa entalpia tworzenia związku chemicznego H^0 jest to zmiana entalpii przy syntezie jednego mola z substancji prostych w warunkach standardowych (analogicznie U^0 , S^0 , F^0 , G^0).

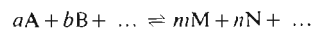
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad w_{\max} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \left(= RT \ln \frac{p_1}{p_2} \right)$$

Zmiany wartości funkcji termodynamicznych w procesach

$$\begin{array}{llllll} \Delta U = C_v \Delta T & \Delta H = C_p \Delta T & \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} & \Delta S = c \ln \frac{T_2}{T_1} & \Delta F = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ v = \text{const} & p = \text{const} & T = \text{const} & T \neq \text{const} & T = \text{const} \end{array}$$

$$\Delta H^0 = \sum_1^k n_k H_{\text{prod}}^0 - \sum_1^i n_i H_{\text{subst}}^0$$

analogicznie ΔU^0 , ΔS^0 , ΔF^0 i ΔG^0



$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p'_M p'_N}{p'_A p'_B}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \text{ (analogicznie } K_c)$$

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{RT^2 d \ln K_p}{dt} \quad \log \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{\Delta H^0 (T_2 - T_1)}{2,303 RT_1 T_2}$$

proces samorzutny

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta F < 0$$

równowaga

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta F = 0$$

proces niesamorzutny

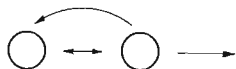
$$\Delta S < 0$$

$$\Delta G > 0$$

$$\Delta F > 0$$

proces odwracalny przebiega bez naruszenia stanu równowagi

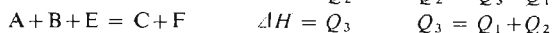
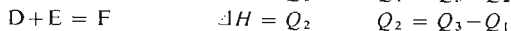
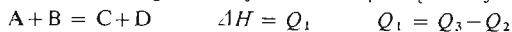
Termochemia



ΔH — ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem

ΔU — ciepło reakcji w stałej objętości

Prawo Hessa: energia wewnętrzna i entalpia są funkcjami stanu



Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem, zapisane jako zmiana entalpii w kaloriach lub dżulach, dotyczy ilości molowych wyrażonych równaniem stechiometrycznym, przy czym znakiem (+) określa się proces endotermiczny, a znakiem (-) proces egzotermiczny

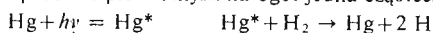
$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

Fotocemia



1. Tylko promieniowanie pochłonięte może spowodować przemianę chemiczną.

2. W procesie pierwotnym na ogół jedna cząsteczka jest aktywowana jednym kwantem

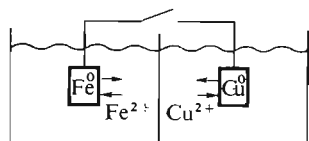
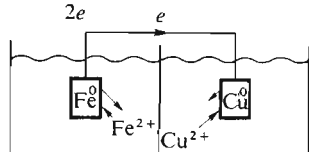
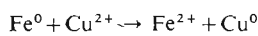
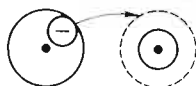


einstein — mol kwantów

wydajność kwantowa

$$\Phi = \frac{n_{\text{cz. reagujących}}}{n_{\text{fotonów pochłoniętych}}}$$

Elektrochemia



$$\pi_{Fe}^0 < \pi_{Cu}^0$$

$$-\Delta G = zFE$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_c - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c'_M c'_N}{c'_A c'_B}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c'_M c'_N}{c'_A c'_B}$$

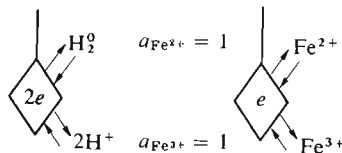
$$E = \pi_1 + \pi_2$$

$$\pi_k = \pi_{ox \rightarrow red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

$$\pi_a = \pi_{red \rightarrow ox}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

W przemianie samorzutnej

$$\pi_{red \rightarrow ox}^0 < \pi_{ox \rightarrow red}^0$$



$$\pi_{H_2 \rightarrow 2H^+}^0 = 0$$

$$\pi_{Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}}^0 = -0,77 \text{ V}$$

6.16. Pytania

- 6.1.
 1. Jak wyraża się szybkość reakcji chemicznej?
 2. Od czego zależy szybkość reakcji?
 3. Czy każde zderzenie prowadzi do przemiany?
 4. Czy można przewidzieć rzędowość reakcji z równania stechiometrycznego?
 5. Jakie reakcje nazywamy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi?
 6. Czy okres półtrwania reakcji pierwszego rzędu jest zależny od stężenia?
 7. Przedstaw zależności ujmujące wpływ stężenia na szybkość reakcji trzeciego rzędu.
 8. Czy rzędowość reakcji może przybierać wartości ułamkowe?
 9. Co charakteryzuje stała szybkość reakcji?
10. Jak wpływa temperatura na stałą szybkości reakcji?
- 6.2.
 1. Czy katalizatory biorą udział w procesach chemicznych?
 2. Co to są katalizatory kontaktowe?
 3. W jaki sposób katalizator zmienia „drogę reakcji”?
 4. Podaj przykład procesu, w którym katalizator obniża rzędowość reakcji.
- 6.3.
 1. Czy kinetyczne wyprowadzenie wzoru na stałą szybkości jest ściśle?
 2. Czy ciśnienie cząstkowe składnika w mieszaninie gazów jest miarą jego stężenia?
 3. Jakie równanie wiąże K_p i K_c ?
 4. Czy wartość stałej równowagi, obliczona przez wstawienie do wzoru znalezionych stężeń substratów i produktów, zachowuje istotnie stałość?
 5. Sformułuj regułę przekory i wyjaśnij ją na przykładzie syntezy amoniaku z azotu i wodoru.
- 6.4.
 1. Czy efekt energetyczny procesu wyznaczamy z punktu widzenia obserwatora czy z punktu widzenia układu?
 2. Jakie formy energii mogą być pochłaniane i wydzielane w procesach chemicznych?
 3. Jaki jest termodynamiczny sens pojęcia odwracalności procesu?
 4. Na jakie klasy dzielimy procesy chemiczne z punktu widzenia warunków, w jakich przebiegają?
 5. Co to jest funkcja stanu?
 6. Zdefiniuj pięć podstawowych funkcji termodynamicznych.
 7. Jaki sens fizyczny ma iloczyn TS ?
 8. Dlaczego entalpia swobodna decyduje o kierunku przebiegu reakcji chemicznej?
 9. Sformułuj trzy zasady termodynamiki.
- 6.5.
 1. Czym różni się ciepło molowe w stałej objętości od ciepła molowego pod stałym ciśnieniem?
 2. Czemu jest równa maksymalna praca objętościowa w warunkach stałej temperatury?
 3. Co nazywamy normalną molową entalpią tworzenia związku chemicznego?
 4. Jak obrano układ odniesienia dla entalpii?
 5. Jak oblicza się zmianę entalpii w reakcji chemicznej?
 6. Jakie wielkości należy znać, aby obliczyć molową entropię związku chemicznego w określonych warunkach ciśnienia i temperatury?
 7. Podaj podstawowe wzory potrzebne do obliczenia zmiany entropii, spowodowanej dostarczeniem ciepła do układu w warunkach stałego ciśnienia.
 8. Jak oblicza się zmianę entropii w reakcji chemicznej?
 9. Jak oblicza się zmianę entalpii swobodnej w reakcji chemicznej?
- 6.6.
 1. Wyprowadź wzór na zależność między zmianą entalpii swobodnej a stałą równowagi.
 2. W jaki sposób można wyznaczyć stan równowagi w dowolnej temperaturze, jeśli znana jest stała równowagi w warunkach normalnych?
- 6.7.
 1. Czy prawo Hessa wiąże się z faktem, że entalpia jest funkcją stanu?
 2. Podaj proces, którego ciepło jest ciepłem tworzenia siarczanu sodowego i przedstaw cykl rzeczywistych przemian, których ciepła dadzą w sumie ciepło tworzenia tego związku.
 3. Jak zmienia się ciepło reakcji prowadzonej pod stałym ciśnieniem wraz z temperaturą?
 4. Czy ciepło molowe zależy od temperatury?
- 6.8.
 1. Czy cząstki są zdolne do akumulacji kwantów promieniowania elektromagnetycznego w sensie nagromadzenia tą drogą energii niezbędnej do przebiegu reakcji chemicznej?

2. Co to jest fluorescencja a co fosforescencja?
 3. Czy znając ciepło reakcji można przewidywać zakres długości fal promieniowania, którego pochłonięcie spowoduje jej przebieg?
 4. Co to jest cząsteczka wzbudzona?
 5. Jakie wartości może przybierać wydajność kwantowa reakcji i w jakich warunkach jest ona szczególnie duża?
 6. Czy promieniowanie korpuskularne może być emitowane w procesach chemicznych?
 7. W jaki sposób działa promieniowanie korpuskularne na związki chemiczne?
 8. Czy ultradźwięki mogą powodować rozpad związków chemicznych?
- 6.9.**
1. Jakie procesy mogą być źródłem energii elektrycznej?
 2. W jaki sposób należy poprowadzić proces chemiczny, aby można było uzyskać zeń energię w postaci energii elektrycznej?
 3. Zbuduj ogniwo elektryczne, działające dzięki przebieganiu reakcji utleniania i redukcji.
 4. W jaki sposób zapisuje się ogniwo elektryczne i jakimi konwencjami zostaje obwarowany ten zapis?
 5. Czy anoda pełni rolę utleniacza czy reduktora?
 6. Podaj typowe przykłady elektrod pierwszego rodzaju.
 7. Czy słusznym jest twierdzenie, że elektroda drugiego rodzaju jest odwracalna względem anionu?
 8. Podaj przykład elektrody trzeciego rodzaju.
 9. Co przyjęto za zero potencjałów elektrod?
 10. Co to są potencjały normalne elektrod?
 11. W jaki sposób dobrać reduktor do konkretnego przekształcenia substratu głównego w reakcji red-ox na podstawie wartości potencjałów normalnych?
 12. Jaki potencjał normalny mają silne utleniacze?
 13. Zdefiniuj pojęcie siły elektromotorycznej ogniwa.
 14. Czym różnią się tzw. ogniwa z przenoszeniem od ogniw bez przenoszenia?
 15. W jaki sposób można usunąć praktycznie tzw. potencjał dyfuzyjny?
 16. Dlaczego ogniwa ciągle będą zyskiwały na praktycznym znaczeniu?
 17. Co jest przyczyną wprowadzenia tak stosunkowo złożonej konwencji odnośnie znaków w elektrochemii?
 18. Co oznacza dodatnia wartość siły elektromotorycznej?
 19. W jaki sposób siła elektromotoryczna wiąże się ze stałą równowagi?
 20. Od czego zależy siła elektromotoryczna ogniw?
 21. Co to jest normalna siła elektromotoryczna ogniwa E^0 ?
 22. W jaki sposób, znając normalną siłę elektromotoryczną, można obliczyć wartość siły elektromotorycznej przy dowolnych stężeniach elektrolitu?
 23. Podaj zależność, która pozwala na obliczenie potencjału elektrody przy dowolnym stężeniu elektrolitu w przestrzeni elektrodowej.
 24. Czy na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej można określić pH roztworu?
 25. W jaki sposób można wymusić proces utleniania i redukcji, który nie przebiega samorzutnie?
 26. Podaj podstawowe prawa elektrolizy.
 27. Co nazywamy potencjałem rozkładowym, a co nad napięciem?

1. The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work during the year. It is divided into two main sections: the first section deals with the general situation and the second section deals with the progress of the work.

2. The general situation of the country is described in the first section. It is divided into two main parts: the first part deals with the political situation and the second part deals with the economic situation.

3. The political situation is described in the first part of the first section. It is divided into two main parts: the first part deals with the internal political situation and the second part deals with the external political situation.

4. The economic situation is described in the second part of the first section. It is divided into two main parts: the first part deals with the general economic situation and the second part deals with the specific economic situation.

5. The progress of the work is described in the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the first half of the year and the second part deals with the progress of the work in the second half of the year.

6. The progress of the work in the first half of the year is described in the first part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the first quarter and the second part deals with the progress of the work in the second quarter.

7. The progress of the work in the second half of the year is described in the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the third quarter and the second part deals with the progress of the work in the fourth quarter.

8. The progress of the work in the first quarter is described in the first part of the first part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the first month and the second part deals with the progress of the work in the second month.

9. The progress of the work in the second quarter is described in the second part of the first part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the third month and the second part deals with the progress of the work in the fourth month.

10. The progress of the work in the third quarter is described in the first part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the fifth month and the second part deals with the progress of the work in the sixth month.

11. The progress of the work in the fourth quarter is described in the second part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the seventh month and the second part deals with the progress of the work in the eighth month.

12. The progress of the work in the seventh month is described in the first part of the first part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the seventh month and the second part deals with the progress of the work in the eighth month.

13. The progress of the work in the eighth month is described in the second part of the first part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the eighth month and the second part deals with the progress of the work in the ninth month.

14. The progress of the work in the ninth month is described in the first part of the second part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the ninth month and the second part deals with the progress of the work in the tenth month.

15. The progress of the work in the tenth month is described in the second part of the second part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the tenth month and the second part deals with the progress of the work in the eleventh month.

16. The progress of the work in the eleventh month is described in the first part of the third part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the eleventh month and the second part deals with the progress of the work in the twelfth month.

17. The progress of the work in the twelfth month is described in the second part of the third part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the twelfth month and the second part deals with the progress of the work in the thirteenth month.

18. The progress of the work in the thirteenth month is described in the first part of the fourth part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the thirteenth month and the second part deals with the progress of the work in the fourteenth month.

19. The progress of the work in the fourteenth month is described in the second part of the fourth part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the fourteenth month and the second part deals with the progress of the work in the fifteenth month.

20. The progress of the work in the fifteenth month is described in the first part of the fifth part of the second part of the second section. It is divided into two main parts: the first part deals with the progress of the work in the fifteenth month and the second part deals with the progress of the work in the sixteenth month.