

## ROZDZIAŁ XVII.

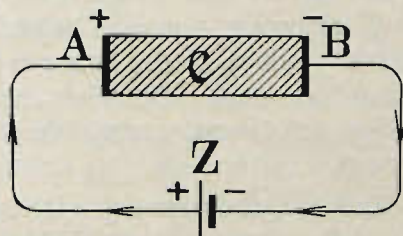
### Przemiany chemiczne, zachodzące w obwodzie prądu elektrycznego.

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

Istotne cechy zjawiska elektrolizy są następujące.

Na rys. 164 ciało  $C$  stanowi elektrolit, dwie płytki metalowe  $A$  i  $B$  doprowadzające prąd są elektrodami, a  $Z$  jest źródłem prądu. Prąd płynie przez elektrolit od  $A$  do  $B$ ; przy takim kierunku prądu płytkę, oznaczoną znakiem  $(+)$  nazywamy według Faradaya anodą, a płytkę, oznaczoną znakiem  $(-)$  katodą.<sup>1)</sup> Kierunek prądu wskazuje kierunek ruchu elektryczności dodatniej; elektryczność ujemna porusza się w stronę przeciwną.

Gdy prąd przepływa przez ciało  $C$ , na elektrodach wydzielają się różne ciała, stanowiące wytwór elektrolizy; otóż znamiennej właściwością zjawiska jest ta okoliczność, że ciała te wydzielają się zawsze na elektrodach, nigdy zaś w środku ciała  $C$ . Zależnie od okoliczności, ciała, wydzielające się na elektrodach, mogą stanowić wytwory bezpośrednie rozkładu ciała  $C$ , lub też inne ciała, wytwarzające się przy tak zwanych reakcjach wtórnych, zachodzących pomiędzy bezpośrednimi wytworami elektrolizy, elektrolitem i elektrodami.



Rys. 164.

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



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

Grupy cząsteczek, przenoszące się na elektrody pod wpływem prądu elektrycznego, nazywamy według Faradaya jonami.<sup>1)</sup> Powyżej określony kierunek przenoszenia się jonów obejmuje wszystkie zjawiska elektrolizy, zarówno te, które mogą zachodzić w odbieraczach prądu, jak i te, które zachodzą w źródłach. Pamiętając o tem, zwróćmy uwagę na znak elektrod, na których się wydzielają jony. Na rys. 164 widzimy, że w elektrolicie *C* prąd płynie od *A* do *B*, t. j. od (+) do (—), natomiast w źródle prądu *Z* od (—) do (+). Jeżeli w źródle prądu również będą elektrolity, to i tam będzie zachodziła elektroliza i jony będą się przenosiły zgodnie z wyżej podanym określeniem kierunku ich ruchu.

Ponieważ metale przenoszą się z prądem, więc jony metali wydzielają się na biegunie ujemnym odbieracza (na płycie *B*) i na biegunie dodatnim źródła prądu, natomiast reszty kwasów wydzielają się na biegunie dodatnim odbieracza (na płycie *A*) i na biegunie ujemnym źródła prądu.

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

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

W roztworze kwasu siarkowego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z prądem płynie  $\text{H}_2$ , a przeciw prądowi  $\text{SO}_4$ . Gdy elektrody są platynowe,  $\text{H}_2$  wydziela się jako gaz, a  $\text{SO}_4$  rozpada się na  $\text{SO}_3$  i  $\text{O}$ ;  $\text{SO}_3$  z wodą daje  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a tlen wydziela się.

Wodorotlenek sodowy  $\text{NaOH}$  daje jony  $\text{Na}$  i  $\text{OH}$ ; sód  $\text{Na}$  płynie z prądem, a  $\text{OH}$  przeciw prądowi; sód  $\text{Na}$ , wydzielając się, tworzy z wodą  $\text{NaOH}$  i  $\text{H}$ , a na drugim biegunie  $4\text{OH}$  rozpada się na  $2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{O}_2$ .

W roztworze siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4$  z prądem przenosi się miedź  $\text{Cu}$ , a przeciw prądowi reszta kwasowa  $\text{SO}_4$ . Miedź wydziela się na odpowiedniej elektrodzie, a grupa  $\text{SO}_4$  działa chemicznie na elektrodę albo na wodę. Gdy elektroda jest miedziana, tworzy się siarczan miedzi, jeżeli zaś platynowa, to  $\text{SO}_4$  z wodą tworzy kwas siarkowy i tlen, który wydziela się na tej elektrodzie.

Za przykład elektrolizy ciał stopionych służyć może elektroliza mieszaniny gliny  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z kryolitem  $\text{Al}_2\text{F}_6\text{NaF}$ . Przy przepuszczaniu prądu przez mieszaninę tych ciał stopionych wydziela się na katodzie czysty glin.

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

Niektóre ciała twarde przy wysokiej temperaturze również podlegają elektrolizie. Np. tlenki magnezu wapnia i baru pod wpływem prądu elektrycznego wydzielają metal na katodzie. Dało się także spostrzedz elektrolizę w szkłe i porcelanie, jednak tylko przy bardzo wysokiej temperaturze.

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



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

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

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

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

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

Gdy wyrażamy  $q$  w kulombach, a  $m$  w gramach, to współczynnik  $k$ , jednokowy dla wszystkich ciał, wynosi:

$$\frac{1}{96540}.$$

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

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

Z powyższego równania wynika, że:

$$q = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} \cdot m = 96540 \cdot \frac{m}{a}.$$

W ten sposób liczba **96540** wyraża tę ilość kulombów elektryczności, która, przepływając przez elektrolit, wydziela jeden równoważnik gramowy <sup>1)</sup> jakiegokolwiek ciała. Liczba ta nazywa się **stałą Faradaya**.

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

$$96540 \cdot w.$$

Dla przykładu weźmy roztwór siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4$ . Waga atomowa miedzi wynosi 63,57. W powyższym związku atom miedzi równoważy dwa atomy

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

wodoru, przeto wartościowość miedzi jest w tym razie 2, a równoważnik chemiczny wyniesie  $\frac{63,57}{2} = 31,78$ .

Na zasadzie prawa Faradaya, 96540 kulombów elektryczności wydzieli z roztworu siarczanu miedzi 31,78 gr. miedzi, a dla wydzielenia całego atomu gramowego, t. j. 63,57 gr. miedzi wypadnie przepuścić:  $96540 \cdot 2 = 193080$  kulombów.

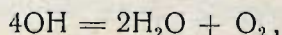
Równoważnik elektrochemiczny, t. j. ilość miedzi wydzielonej przez kulomb elektryczności wyniesie przy rozważanym roztworze:

$$\frac{31,78}{96540} = 0,000329 \frac{\text{gr.}}{\text{kulomb.}}$$

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

Nazwa jonu i równoważnik chemiczny.	Równoważnik elektrochemiczny.
<i>a</i>	<i>A</i>
Cynk $\frac{1}{2} \text{Zn} = 32,68$ . . . . .	0,000 339
Miedź $\frac{1}{2} \text{Cu}_2 = 63,57$ . . . . .	0,000 658
„ $\frac{1}{2} \text{Cu} = 31,78$ . . . . .	0,000 329
Nikiel $\frac{1}{2} \text{Ni} = 29,34$ . . . . .	0,000 304
„ $\frac{1}{2} \text{Ni}_2 = 19,56$ . . . . .	0,000 203
Srebro $\text{Ag} = 107,88$ . . . . .	0,00 111 75
Wodór $\text{H} = 1,008$ . . . . .	0,0000 1036
Złoto $\frac{1}{2} \text{Au} = 65,73$ . . . . .	0,000 681
OH = 17,008 . . . . .	0,000 176
$\frac{1}{2} \text{SO}_4 = 48,03$ . . . . .	0,000 498
Cl = 35,46 . . . . .	0,000 367

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



a więc z  $4 \cdot \text{OH} = 4 \cdot 17,008$  gr. powstaje  $2 \cdot \text{O} = 2 \cdot 16$  gr., czyli na każde 17,008 gr. OH przypada 8 gr. tlenu.

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

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

<sup>1)</sup> Wyciąg z tablicy, podanej na str. 375 dzieła prof. A. Witkowskiego: „Zasady fizyki“, t. III. Za podstawę przyjęto  $\text{O} = 16$ .



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

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

Arrhenius tłumaczy wymienioną własność elektrolitów w sposób następujący: pewna liczba cząsteczek ciała rozpuszczonego rozpada się na grupy jeszcze drobniejsze, mianowicie każda z tych cząsteczek dzieli się na dwa lub więcej jonów, np.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na  $\text{H}^+$  i  $\text{SO}_4^-$ . Liczba cząsteczek rozłożonych (inaczej zdysocjowanych, albo zjonizowanych) zależy od stężenia roztworu. W roztworach bardzo stężonych liczba cząsteczek zdysocjowanych jest mała w stosunku do całkowitej liczby cząsteczek, natomiast w roztworach bardzo rozcieńczonych wszystkie prawie cząsteczki są zjonizowane. Liczba cząsteczek w roztworze zwiększa się skutkiem jonizacji.

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

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

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

Dobrymi przewodnikami są te roztwory, które, jak to wynika z doświadczeń z zamarzaniem i t. p., mają nadmiernie wielką liczbę cząsteczek, a więc są zjonizowane. Stąd wynika bezpośrednio, że jony przenoszą elektryczność w elektrolitach i umożliwiają w nich ruch elektryczności. Ażeby wytłumaczyć możliwość istnienia takich cząsteczek, czyli jonów, wewnątrz roztworu wobec rozmaitych czynników chemicznych, które w warunkach normalnych niezwłocznie wciągnęłyby te cząsteczki do reakcji, Arrhenius przypuszcza, że znajdują się one w stanie szczególnym, mianowicie, że są one **naelektryzowane**: jedne dodatnio, drugie ujemnie; w ten sposób każda cząsteczka elektrycznie obojętna rozpada się na dwa lub kilka jonów, z których jedne są ujemne, a drugie dodatnie. Takie rozszczepienie się cząsteczek na jony naelektryzowane nazywamy dysocjacją elektrolityczną.

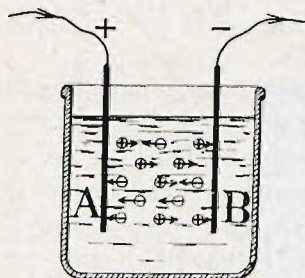
Czynnikiem, wywołującym dysocjację, jest rozpuszczalnik; zależnie od rodzaju rozpuszczalnika, powstają roztwory mniej lub więcej zdysocjowane. Rozpuszczalnik zaś nazywa się w tych warunkach jonizatorem. Jonizator wywołuje siły, które utrzymują jony naelektryzowane różnocośnie w stanie rozdzielonym.

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



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

Na podstawie wyluszczonego wyżej poglądu na roztwory elektrolitów, łatwo wytłomaczyć istotę przepływu prądu przez elektrolity. Na rys. 165 mamy naczynie,

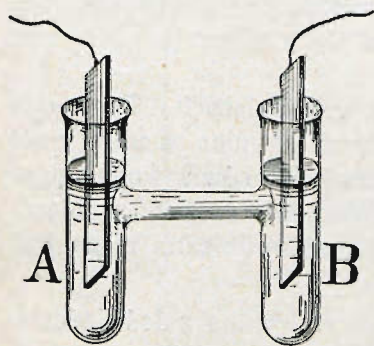


Rys. 165.

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

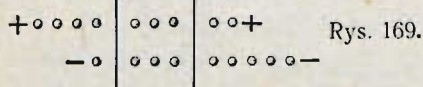
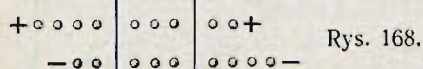
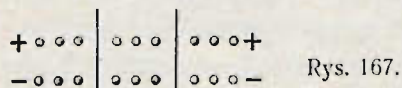
Jony naelektryzowane dodatnio są to katjony, a naelektryzowane ujemnie — anjony.<sup>1)</sup> Jony wodoru i metali stanowiąc będą przeto katjony (dodatnie), natomiast reszty kwasowe — anjony (ujemne). Kwas siarkowy np. rozpada się na jony  $\overset{+}{\text{H}}$ ,  $\overset{+}{\text{H}}$  i  $\text{SO}_4^-$ , kwas solny na  $\overset{+}{\text{H}}$  i  $\text{Cl}^-$ .

Jony poruszają się<sup>2)</sup> z szybkością rozmałą, zależną od rodzaju jonów i od



Rys. 166.

stężenia roztworu. Z powodu różnicy szybkości ruchu katjonów i anjonów, w pobliżu elektrod powstaje różnica stężenia roztworu. Łatwo przekonać się o tem, przeprowadzając elektrolizę w naczyniu, przedstawionem na rys. 166. Dwie probówki *A* i *B* połączone są rurką. Przy przejściu prądu roztwór w jednej probówce staje się rzadszy, w drugiej zaś gęstszy. Że tak być musi, łatwo sobie uprzytomnić za pomocą rysunku. Mamy dwa szeregi jonów: u góry katjony, u dołu anjony. Dopóki prądu niema, układ jonów jest taki, jak widzimy na rys. 167. Gdy zaś prąd przepływa, jeden szereg przesuwa się na prawo, a drugi na lewo, i jeżeli szybkość ruchu obydwu gatunków jonów będzie jednakowa, to rozkład jonów będzie symetryczny względem środka naczynia (rys. 168), jeżeli jednak anjony będą poruszały się szybciej, niż katjony, to, jak widzimy z rys. 169, powiększy się liczba jonów w roztworze z prawej strony naczynia i zmniejszy się ze strony lewej.



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

<sup>2)</sup> Największą szybkość posiadają jony wodoru; wynosi ona  $0,00329 \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$  w polu elektrycznym o natężeniu 1  $\frac{\text{volt}}{\text{cm}}$ . — O sposobie wyznaczenia tej liczby patrz: „Zasady Fizyki“, tom III, A. Witkowskiego.





Tak samo wyrazić można prąd w miejscu zetknięcia elektrody np. dodatniej z roztworem, lecz wtedy na elektrodzie wydzielają się tylko jony ujemne (aniony), a liczba tych jonów będzie równa sumie dwóch liczb (patrz rys. 169), mianowicie tej liczbie jonów ujemnych, która przypłynęła do elektrody:

*N . u . E . a*

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

*N . u<sub>1</sub> . E . a .*

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

Na podstawie powyższego wzoru dla prądu wewnątrz elektrolitu, łatwo znaleźć wzór dla przewodnictwa właściwego elektrolitów.

Oznaczmy przez  $k$  przewodnictwo właściwe elektrolitu, przez  $l$  — długość części elektrolitu o przekroju  $a$ ; długość tę liczymy wzdłuż kierunku prądu. Jeżeli natężenie pola elektrycznego w elektrolicie jest  $E$ , to spadek potencjału na odległości  $l$  będzie:

$$e = \mathbf{E} . l .$$

Na zasadzie prawa Ohma otrzymamy:

$$i = \mathbf{E} \cdot l \cdot k \cdot \frac{a}{l},$$

a stąd:

$$i = \mathbf{E} \cdot k \cdot a.$$

Podstawiając ten wyraz w równanie (a), otrzymamy:

$$\mathbf{E} . k . a = N . \mathbf{E} . a . w . f . (u_1 + u_2),$$

albo:

$$k = N \cdot w \cdot f \cdot (u_1 + u_2). \quad (b)$$

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

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

$$N = N_1 \cdot a.$$

Jeżeli oznaczymy dalej przez  $k$  przewodnictwo roztworu w tym przypadku, gdy mamy tylko  $N$  cząsteczek zjonizowanych, a przez  $k_0$  przewodnictwo roztworu tego samego ciała przy innym stężeniu, gdy mamy zjonizowane wszystkie cząsteczki  $N_0$ , to według równania (b) możemy napisać:

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



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

$$k_0 = N_2 \cdot w \cdot f \cdot (u_1 + u_2).$$

Biorąc stosunek tych dwóch równań, otrzymamy:

$$\alpha = \frac{k \cdot N_2}{k_0 \cdot N_1}.$$

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

Przypuszczamy, że roztwory najbardziej rozcieńczone mają najwięcej cząstek zjonizowanych, wszystkie cząsteczki mogą być jednak zjonizowane tylko przy nieskończonej małej zawartości ciała rozpuszczonego. Stosunek więc  $\frac{k_0}{N_2}$  określamy jako granicę, do której zbliża się ta wielkość przy stale wzrastającym rozcieńczeniu.

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

Wyniki pomiarów oporu właściwego roztworów, podane w tablicy na str. 24, można wyjaśnić na podstawie pojęcia jonizacji w sposób następujący.

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

**4. Siły elektromotoryczne w obwodzie, zawierającym elektrolity.** Gdy prąd płynie w obwodzie (rys. 170), składającym się z metali i elektrolitów o różnym składzie chemicznym lub różnym stężeniu, w miejscach zetknięcia różnorodnych części obwodu spostrzegamy przemiany cieplne i chemiczne, a mianowicie wywiązuje się, lub zostają pochłonięte ciepło i energia chemiczna.



Rys. 170.

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

Siły elektromotoryczne, pod których wpływem wywiązuje się lub powstaje



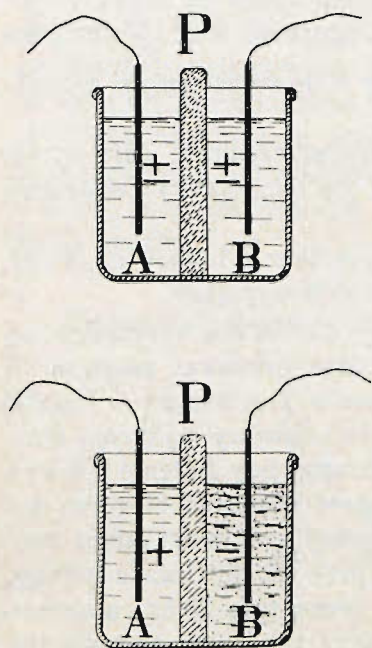
ciepło, są to znane nam już siły elektromotoryczne Peltier'a, inne zaś, uwarunkowane przemianami chemicznymi, są to siły elektromotoryczne elektrochemiczne.

Istnieje teoria sił elektromotorycznych elektrochemicznych, opierająca się na teorii dysocjacji i na zastosowaniu praw teorii gazów doskonałych do ciał rozpuszczonych.

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

Rys. 171 przedstawia naczynie, rozdzielone w środku na dwie części *A* i *B* przegrodą porowatą *P*. Do obu części naczynia nalewamy roztworu tego samego ciała, lecz w *A* słabszego, a w *B* bardziej stężonego. W *A* i *B* cząstki są zjonizowane, w *A* i *B* ilość i ładunek jonów dodatnich równa się ilości i ładunkowi jonów ujemnych.

W tych warunkach, jak wiadomo z teorii roztworów, wskutek wytworzenia się ciśnienia osmotycznego, większego w części naczynia *B* niż w *A*, cząsteczki ciała rozpuszczonego przechodzą z *B* do *A*. Pośród tych cząsteczek są także jony ujemne i dodatnie, a ruchliwość ich nie jest jednakowa. Załóżmy np., że jony dodatnie poruszają się szybciej od ujemnych, wtedy oczywiście ilość jonów dodatnich w części naczynia *A* będzie wkrótce przewyższała liczbę jonów ujemnych i wskutek tego w *A* płyn będzie naelektryzowany dodatnio, a w *B* ujemnie (rys. 172). Stopień elektryzacji nie może jednak przekroczyć pewnej granicy, ponieważ z chwilą powstania takiego przesunięcia jonów pomiędzy rozdzielonymi grupami jonów różnoimiennych, powstaje duża siła przyciągania, która zmniejsza szybkość ruchu jonów dodatnich i wytwarza ostatecznie pewną



Rys. 171 i 172.

równowagę ruchu, polegającą na tym, że jony dodatnie i ujemne poruszają się już w dalszym ciągu z szybkością jednakową, co stanowi zwykłą dyfuzję.

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

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

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

Powstawanie takiej różnicy potencjałów kojarzymy zwykle z pojęciem siły elektromotorycznej, działającej w miejscu zetknięcia cieczy. Według określenia po-



danego w § 2 rozdziału IV, siłą elektromotoryczną nazywać będziemy w wypadku rozważanym wyraz:

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

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

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

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

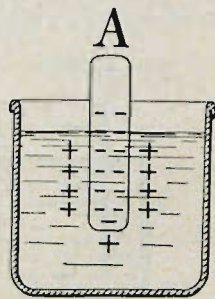
We wzorach powyższych przyjmowaliśmy kierunek w stronę spadku potencjału za dodatni. Jeżeli to założenie zmienimy i za dodatni będziemy uważać kierunek w stronę wzrostu potencjału, to

$$E = V_1 - V_2.$$

Wielkość siły elektromotorycznej, powstającej przy zetknięciu omawianych cieczy, wzrasta przy zwiększaniu różnicy stężeń roztworów w  $A$  i  $B$ .<sup>1)</sup>

Opierając się na powyższym wyjaśnieniu powstawania siły elektromotorycznej pomiędzy dwoma roztworami o różnym stężeniu, Nernst tłómaczy analogicznie istnienie siły elektromotorycznej pomiędzy ciałami stałymi a roztworami.

Rys. 173 przedstawia naczynie, wypełnione roztworem, w którym pogrążona jest płytką metalowa  $A$ . Płytkę tę najczęściej elektryzuje się ujemnie, a roztwór dodatnio, pomiędzy cieczą a metalem powstaje różnica potencjałów. Możemy więc powiedzieć, rozumując jak poprzednio, że w miejscu zetknięcia cieczy z metalem działa siła elektromotoryczna, skierowana od metalu do roztworu. Dla wytłómaczenia tego zjawiska Nernst utworzył pojęcie: **prężności roztwórczej metalu**, analogiczne do ciśnienia osmotycznego roztworów.



Rys. 173.

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

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

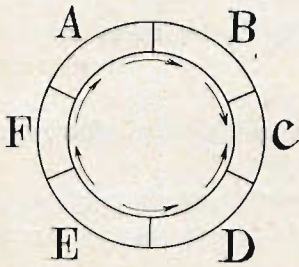
W tych wypadkach, kiedy ciśnienie osmotyczne przewyższa prężność roztwórczą metalu, układ ładunków będzie odwrotny. Jony dodatnie przejdą z roztworu do metalu i naelektryzują go dodatnio. Kierunek siły elektromotorycznej będzie tu od roztworu do metalu.

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

<sup>1)</sup> Patrz szczegóły w książce „Zasady fizyki“ A. Witkowskiego, t. III, str. 398—408.



5. Obwód ogniwa galwanicznego. Jeżeli utworzymy obwód zamknięty z metali i elektrolitów (rys. 174), to suma sił elektromotorycznych, działających w miejscach zetknięcia nawet przy jednakowej temperaturze wzdłuż całego obwodu może nie równać się zeru.



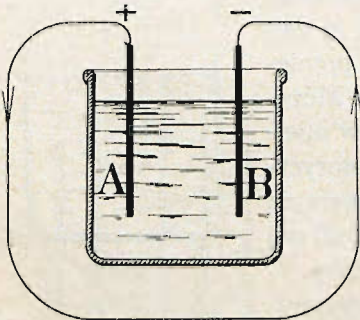
Rys. 174.

W takim układzie pod wpływem siły elektromotorycznej wypadkowej przebiegać będzie prąd, i jedne części układu staną się źródłami prądu elektrycznego, inne zaś odbieraczami.

Źródło prądu, w którym praca prądu otrzymuje się głównie <sup>1)</sup> kosztem energii chemicznej, nazywamy ogniwem galwanicznym.

Rys. 175 przedstawia właśnie ogniwo galwaniczne, składające się z dwóch różnych metali, pogrążonych w elektrolicie. Przewodnik łączy końcówki ogniwa. W tych warunkach prąd w obwodzie zewnętrznym przebiega od A do B, a w wewnętrznym od B do A.

Dwie siły elektromotoryczne, najważniejsze z praktycznego punktu widzenia działają tu w miejscach zetknięcia metali z elektrolitem. Rozkład potencjałów w takim obwodzie może być przedstawiony za pomocą pierścienia (rys. 176), którego wysokość wyraża wielkość potencjału w odpowiednim miejscu obwodu. Część zazębiona



na pierścienia jest pokazana w większej skali na rys. 177, gdzie  $V_1$  oznacza potencjał na płytce metalowej A,  $V'$  — potencjał cieczy, w miejscu zetknięcia z płytką A,  $V''$  — potencjał cieczy, w miejscu zetknięcia z płytką B i wreszcie  $V_2$  potencjał na płytce B. Siła elektromotoryczna ogniwa będzie w danym wypadku równa sumie dwóch sił elektromotorycznych  $E_1$  i  $E_2$ , działających w miejscach zetknięcia płytek A i B z cieczą, a więc:

$$E = E_1 + E_2,$$

ale:

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

skąd:

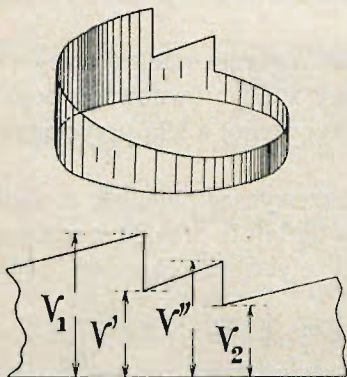
$$E = V_1 - V' + V'' - V_2,$$

albo:

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

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

$V'' - V'$  jest więc napięciem na końcach



Rys. 175, 176 i 177.

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



oporu  $r$ , jeżeli przeto oznaczmy przez  $i$  siłę prądu, to na zasadzie prawa Ohma:

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

Założmy:

$$V_1 - V_2 = e,$$

wtedy:

$$E = e + ir.$$

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

W szczególnych warunkach może być jeszcze inny rozkład potencjałów w ogniwie. Jeżeli oba metale  $A$  i  $B$ , pogrążone w elektrolicie, elektryzują się jednoznacznie, ale w różnym stopniu, to wtedy rozkład potencjałów będzie taki, jak wskazano na rys. 178. Wtedy otrzymamy znowu:

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

ale wartość  $E_1$  będzie ujemna, a suma  $E_1 + E_2$  będzie mniejsza od  $E_2$ ; wzory jednak poprzednie zachowają swą ważność.

Gdyby obwód ogniwa był przerwany, to nie mielibyśmy spadku napięcia ani w części obwodu zewnętrznej, ani wewnętrznej, wtedy rysunek 177 przybrałby postać przedstawioną na rys. 179, przyczem:

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

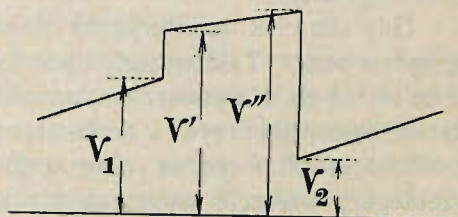
a więc:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = V_1 - V + V - V_2 = \\ &= V_1 - V_2 = e. \end{aligned}$$

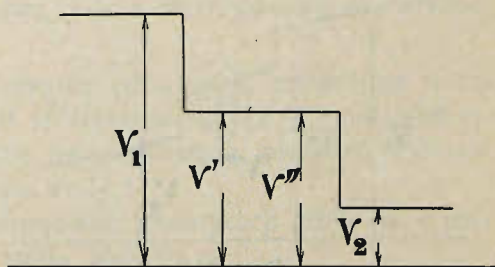
Napięcie na końcówkach ogniwa równa się w tym wypadku sile elektromotorycznej.

**6. Siła elektromotoryczna polaryzacji.** Gdy przez elektrolit przepuszczamy prąd elektryczny (rys. 180), z pewnego źródła prądu  $Z$ , to przemiany chemiczne, zachodzące na powierzchni elektrod  $A$  i  $B$ , mogą wywołać tam siłę elektromotoryczną o kierunku odwrotnym względem kierunku prądu; taka siła elektromotoryczna nazywa się **siłą elektromotoryczną polaryzacji**.<sup>1)</sup>

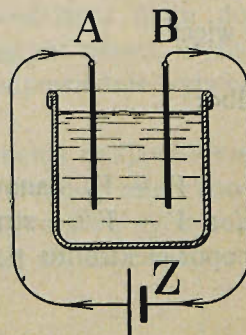
Jeżeli np. naczynie będzie wypełnione roztworem kwasu siarkowego, w którym pogrążone są dwie płytki platynowe  $A$  i  $B$ , to wobec tego, że obie elektrody są wykonane z jednakowych metali, w pierwszej chwili żadnej siły elektro-



Rys. 178.



Rys. 179.



Rys. 180.

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

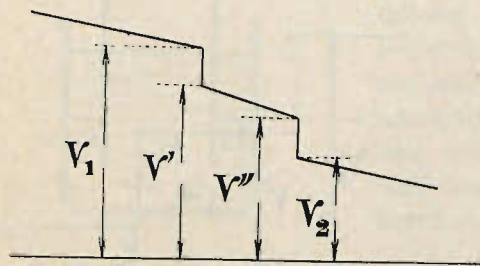


motorycznej wypadkowej w przyrządzie elektrolitycznym nie będzie. Pod wpływem dowolnie małego napięcia prąd zacznie przepływać przez elektrolit; skoro jednak wytworzy się pewna ilość wodoru i tlenu na elektrodach w postaci pęcherzyków, prąd osłabnie i jeśli napięcie jest zbyt małe, spadnie prawie do zera. Zjawisko to tłumaczy się tem, że z chwilą wydzielania się gazów na elektrodach, w miejscach zetknięcia elektrod z elektrolitem powstają nowe siły elektromotoryczne, tak zwane polaryzacyjne, skierowane przeciwko prądowi. Te siły elektromotoryczne, razem wzięte, stanowią siłę elektromotoryczną polaryzacji przyrządu elektrolitycznego.

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

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

Rozkład potencjałów w przyrządzie elektrolitycznym możemy przedstawić w sposób wskazany na rys. 181, gdzie  $V_1$  przedstawia potencjał na elektrodzie  $A$ ,  $V'$  — potencjał cieczy w miejscu zetknięcia z elektrodą  $A$ ,  $V''$  — potencjał cieczy w miejscu zetknięcia z elektrodą  $B$  i wreszcie  $V_2$  — potencjał elektrody  $B$ .



Rys. 181.

dzie  $A$  i drugiej  $E_2$  przy elektrodzie  $B$ .

$$E_p = E_1 + E_2,$$

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

a więc:

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

albo:

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

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

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

W takim razie:

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



albo:

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

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

Załóżmy, że elektrody *A* i *B* (rys. 180) są to płytki miedziane, pogrążone w roztworze siarczanu miedzi. Pod wpływem prądu elektrycznego miedź wydzie-  
la się na elektrodzie *B*, a płytka *A* rozpuszcza się, tworząc siarczan miedzi; skład chemiczny elektrod w tym przypadku nie zmienia się, doświadczenie jednak wskazuje, że i wówczas powstają siły elektromotoryczne polaryzacji.

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

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

Nadto należy też wspomnieć o bardzo wybitnej polaryzacji glinu Al w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego, ałunu, sodu i t. p.

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

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

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

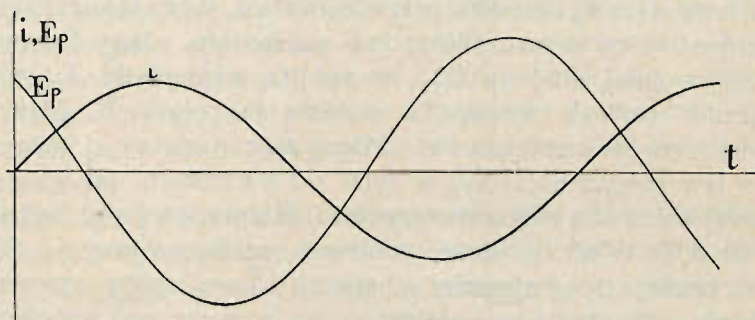


W celu przedstawienia charakterystyki wszechstronnej sił elektromotorycznych polaryzacji rozważyć jeszcze należy ich zmienność w czasie, jeżeli prąd, przepływający przez elektrolit, nie jest stały.

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

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

Tak np., przepuszczając przez elektrolit prąd sinusoidalnie zmienny, otrzy-



Rys. 182.

mamy siłę elektromotoryczną polaryzacji, która również będzie okresowo zmienna, chociaż postać krzywej, wyrażającej zmienność tej siły elektromotorycznej, nie będzie sinusoidalna.

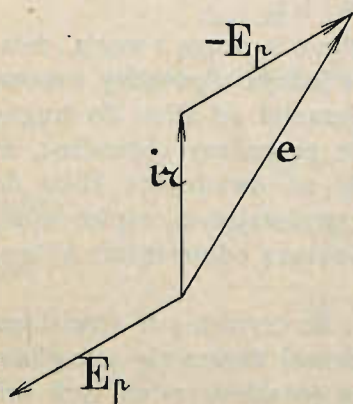
Przytem siła elektromotoryczna polaryzacji w zmienności swojej będzie opóźniać się względem prądu; a ponieważ prąd o pewnym kierunku wywołuje siłę elektromotoryczną w odwrotnym kierunku, więc stąd należy przypuszczać, że układ krzywych prądu i siły elektromotorycznej polaryzacji będzie taki, jak wskazano na rys. 182, (nie zwracając uwagi na postać krzywej).

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

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

albo:

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



Rys. 183.

Dodając wektory  $(i \cdot r)$  i  $(-E_p)$ , znajdziemy  $e$  (rys. 183). Z rysunku widzimy, że prąd wyprzedza napięcie. Wanna elektrolityczna ma więc na fazę prądu taki sam wpływ, jak kondensator.



7. Zasady budowy chemicznych źródeł prądu. Chemiczne źródła prądu składają się zazwyczaj z dwóch ciał stałych (metale albo węgiel) i elektrolitu (rys. 184).

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

Dla dokładniejszego zrozumienia zjawiska polaryzacji ogniwa galwanicznego, rozważmy przemiany, zachodzące w ogniwie, składającym się z płytek miedzianej i cynkowej, pograżonych w rozcieńczonym kwasie siarkowym.

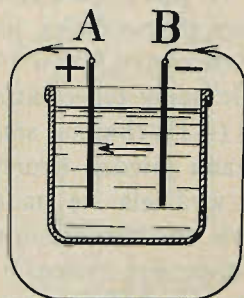
Gdy połączymy końcówki ogniwa drutem (rys. 184), to wewnątrz ogniwa prąd popłynie od cynku do miedzi. Z prądem przesuwają się jony dodatnie wodoru ( $+H$ ) ( $+H$ ), a przeciw prądowi — jony ujemne ( $-SO_4$ ) resztki kwasowej.

$SO_4$  łączy się z cynkiem, wytwarzając sól  $ZnSO_4$ , a wodór osiada w postaci pęcherzyków na miedzi. Wodór ten wywołuje siłę elektromotoryczną polaryzacji, która skierowana jest wbrew prądowi, a więc przeciwko głównej sile elektromotorycznej ogniwa.

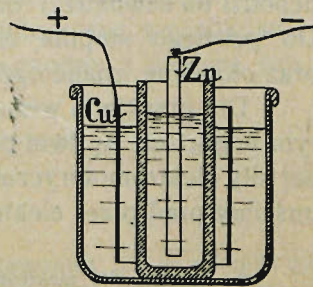
W celu uniknięcia tej właśnie polaryzacji ogniwa stosowane są rozmaite czynniki chemiczne, pochłaniające zawczasu wodór i w ten sposób usuwające polaryzację, tak np. siarczan miedzi, kwas azotowy, dwuchromian potasu, dwutlenek manganu i tlenek miedzi. Wszystkie tego rodzaju ciała nazywają się depolaryzatorami.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

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

Ażeby zrozumieć dokładniej działanie depolaryzatorów, rozważmy bliżej wpływ depolaryzujący siarczanu miedzi, stosowanego w ogniwie Daniella. Ogniwo to ma dwa naczynia, umieszczone jedno w drugim (rys. 185); naczynie wewnętrzne wykonane z gliny niepolewanej, jest porowate. Do naczynia wewnętrznego nalewa się kwasu siarkowego, w którym pogrąża się pręt cynkowy, do naczynia zaś zewnętrznego nalewa się



Rys. 184.



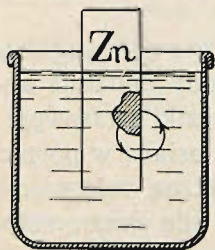
Rys. 185.



siarczaniu miedzi, w którym pograża się blachę miedzianą, zwiniętą cylindrycznie. Kwas siarkowy rozpada się na jony  $(+H)$   $(+H)$  i  $(SO_4)$ , a siarczan miedzi — na  $(+Cu)$   $(+Cu)$  i  $(-SO_4)$ .

Po zamknięciu obwodu zewnętrznego przez połączenie miedzi z cynkiem za pomocą przewodnika, jony dodatnie przenoszą się w stronę miedzi, a jony ujemne w stronę cynku. Jon  $(+Cu)$  osadza się na miedzi i tu, nie zmieniając składu chemicznego tej elektrody, nie wywołuje oczywiście żadnej polaryzacji. Jony  $(+H)$   $(+H)$  kwasu siarkowego łączą się z płynącym ku nim jonem  $(-SO_4)$  siarczaniu miedzi, tworząc kwas siarkowy  $H_2SO_4$ , a jon  $(-SO_4)$  kwasu siarkowego wydziela się na cynku, tworząc siarczan cynku  $ZnSO_4$ . W tego rodzaju ogniwie zamiast kwasu siarkowego może być zastosowany z tymże skutkiem roztwór siarczaniu cynku.<sup>1)</sup> Na szczególną uwagę zasługuje sprawa, dotycząca cynku, stosowanego w ogniwach.

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



Rys. 186.

kwasu siarkowego, rozpuszcza się w nim pod wpływem miejscowych prądów elektrycznych. Na rys. 186 widzimy właśnie kawałek cynku, pograżony w kwasie i z boku kawałek obcego metalu; w tych warunkach mamy ogniwo o obwodzie zamkniętym, w którym przebiega prąd tak, jak to widzimy na rys. 186, mianowicie w cieczy płynie on od cynku do metalu obcego. Przy takim prądzie następuje, jak wiadomo, ruch jonów i tworzenie się soli cynku.

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

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

Dla przykładu weźmy naczynie z rozcieńczonym kwasem siarkowym, w którym pograżone są dwie płytki platynowe *A* i *B*. Na razie taki układ nie ma żadnej siły elektromotorycznej wypadkowej; jeżeli jednak z postronnego źródła przepuścimy prąd przez elektrolit (rys. 187), to na płytce *A* wydzieli się tlen, a na *B*

<sup>1)</sup> Skład i siły elektromotoryczne różnych ogniw galwanicznych można znaleźć w „Zasadach fizyki“ A. Witkowskiego, t. III, str. 296.



wodór; jeżeli teraz prąd przerwiemy, to pomiędzy elektrodami otrzymamy napięcie około 1,1 V, stanowiące siłę elektromotoryczną polaryzacji, powstałą skutkiem zetknięcia zmienionych chemicznie elektrod z elektrolitem.

Gdy połączymy elektrody drutem (rys. 188), otrzymamy w obwodzie zewnętrznym ogniwa prąd płynący od *A* do *B*, pod wpływem powyższej siły elektromotorycznej. W tych warunkach przyrząd działać będzie jako źródło prądu, zwane ogniwem wodorowo-tlenowym. Prąd będzie tu płynął tak długo, aż cały wodór i tlen, które wydzieliły się na elektrodach i utrzymały na płytach, przejdą z powrotem do do roztworu jako jony.<sup>1)</sup>

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

Gromadzenie ciał, wywołujących powstawanie siły elektromotorycznej w akumulatorze za pomocą przepuszczania przez niego prądu, nazywamy ładowaniem, a korzystanie z akumulatora jako ze źródła prądu — wyładowywaniem. Rys. 187 przedstawia ładowanie akumulatora, rys. zaś 188 wyładowywanie.

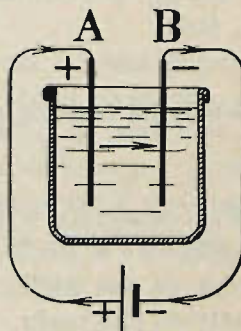
W praktyce najczęściej są stosowane akumulatory ołowiane, w których elektrolitem jest kwas siarkowy, pozatem są jeszcze w użyciu akumulatory żelazno-niklowe z roztworem wodorotlenku potasu.

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

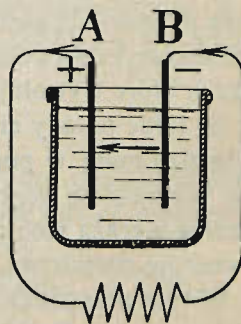
Niech będzie  $e$  napięcie na elektrodach przyrządu elektrolitycznego (rys. 180),  $i$  siła prądu,  $r$  — opór wewnętrzny, a  $E$  siła elektromotoryczna wypadkowa, powstająca w tym przyrządzie; może mieć ona kierunek zgodny z prądem, lub też przeciwny prądowi.

Moc prądu dostarczoną przyrządowi wyrażamy wzorem:

$$e i.$$



Rys. 187.



Rys. 188.

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



Moc prądu wytwarzająca ciepło Joule'a jest:

$$i^2 r,$$

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

$$\pm E i.$$

Wtedy na zasadzie prawa zachowania energii otrzymamy:

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

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

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

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

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

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

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

Ilość elektryczności, która musi przepłynąć przez roztwór, aby wydzielić jeden gram-równoważnik jonu wynosi 96540 kulombów, praca więc elektryczności w dżaulach wyrazi się wzorem:

$$E \cdot 96540,$$

a równoważna ilość ciepła w kalorjach kilogramowych wzorem:

$$\frac{E \cdot 96540 \cdot 0,24}{1000}.$$

Na zasadzie prawa zachowania energii otrzymujemy:



$$\frac{E \cdot 96540 \cdot 0,24}{1000} = C,$$

a więc:

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

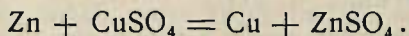
Założmy np., że mamy ogniwo, składające się z miedzi i cynku pograżonych w kwasie siarkowym. Jak wiemy, wodór wydzielać się będzie na miedzi, a cynk z resztą kwasu utworzy siarczan cynku. Reakcja tworzenia się siarczanu cynku wyzwoli więcej energji, niż jej pochłonie rozkład kwasu siarkowego; różnica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

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

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

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

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



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

Na zasadzie powyżej wyprowadzonych wzorów otrzymamy:

$$E = 0,0432 \cdot 25,05 = 1,08 \text{ V}.$$

Na szczególną uwagę zasługuje jeszcze sprawa przemian energetycznych przy elektrolizie i sposób obliczania sił elektromotorycznych, oparty na podstawie teorii osmotycznej.

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

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

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

gdzie  $p$  — prężność,  $v$  — objętość zajęta przez cząsteczkę gramową gazu,  $T$  — tem-



peratura bezwzględna gazu,  $R$  — stała jednakowa dla wszystkich gazów doskonałych.

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

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

przeto:

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

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

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

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

co stanowi:

$$2270 \text{ dżaulów.}$$

Stała  $R$  będzie:

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

Wzór charakterystyczny dla gazów będzie w tym razie

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

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

Jeżeli chcemy obliczyć pracę  $A$ , wykonaną przez gaz przy jego rozszerzaniu się od prężności  $p_1$  do prężności  $p_2$ , przy stałej temperaturze, to pracę tę wyrazić możemy całką:

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

Ponieważ z równania powyższego:

$$v = \frac{8,31 \cdot T}{p},$$

przeto:

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

Zastępując logarytm naturalny dziesiętnym, otrzymamy:

$$A = \frac{8,31}{0,4343} \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1} = 19,15 \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$



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

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

Ilość elektryczności, która wtedy przepłynie przez elektrolit będzie:

$$96540 \cdot w.$$

Praca zaś wynosi:

$$E \cdot 96540 \cdot w.$$

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

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

Na podstawie prawa zachowania energii otrzymamy:

$$E \cdot 96540 \cdot w = 19,15 \cdot m \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1},$$

czyli:

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

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

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

Przykład. Ogniwo utworzone jest z siarczanu miedzi o dwóch różnych stężeniach: w jednej części naczynia (rys. 171) <sup>1)</sup> znajduje się np. roztwór 10 gr w litrze, w drugiej zaś 1 gr w litrze. Doświadczalnie stwierdzono, że przy wydzieleniu się jednej gramocząsteczki miedzi na elektrodzie, różnica gęstości roztworów zmniejsza się w ten sposób, jak gdyby z roztworu gęstszego przeszło 1,2 cząsteczki gramowej jonów soli do roztworu rzadszego.

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

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



Siła elektromotoryczna według powyższego wzoru będzie wtedy:

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

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

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

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