

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

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

1.22. Krzywa elektrokapilarna

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

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

W celu wyjaśnienia budowy podwójnej warstwy elektrycznej przyjmowano różne modele.

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

którego jedną okładkę stanowi powierzchnia metalu, a drugą - warstwa jonów w roztworze przylegającym do tej powierzchni. Odległość między okładkami jest stała, równa promieniowi jonów.

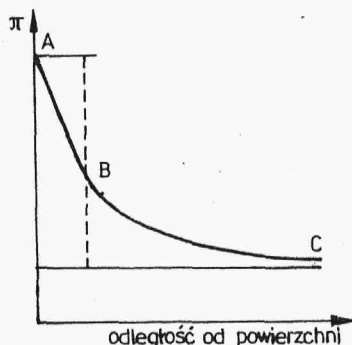
Koncepcję Helmholtza, który uważał, że w podwójnej warstwie elektrycznej występuje gwałtowny spadek potencjału, zakwestionował w roku 1910 Gouy twierdząc, że skupienie w stałej odległości od elektrody potencjałotwórczych jonów spowodowało by olbrzymią różnicę stężeń między warstwą przyelektrodową a głębią roztworu. Według Gouy ruchy termiczne powodują rozmycie ww. "okładki" utworzonej z jonów. Stężenie jonów zmienia się w sposób ciągły od wartości maksymalnej przy powierzchni elektrody aż do wartości stężenia występującego w głębi roztworu.

Poglądy Gouy rozwinął w roku 1913 Chapman. Według niego, w warstwie "rozmytej" występuje swobodny ruch cieplny jonów, jednak rozkład jonów dodatnich i ujemnych jest tam nierównomierny, ponieważ pole elektryczne ładunków obecnych na powierzchni metalu przyciąga jony obdarzone ładunkiem o znaku przeciwnym. Chapman określił teoretycznie rozkład ładunków w warstwie podwójnej metodą, którą również zastosowali Debye i Hückel (dziesięć lat później) w swojej teorii mocnych elektrolitów.

Teorie te nie zostały jednak potwierdzone przez doświadczenia. Model Helmholtza można przyjąć za model graniczny dla stężonych roztworów i dużych gęstości ładunku elektrycznego na powierzchni metalu, natomiast model Gouy-Chapmana zbliża się do rzeczywistości wtedy, gdy ładunek powierzchni jest mały i roztwory są rozcieńczone, bowiem wówczas prawie cała warstwa podwójna ma budowę rozmytą.

Dopiero w roku 1924 Stern opracował teorię budowy podwójnej warstwy, zgodną z wynikami eksperymentalnymi. Według Sterna warstwa podwójna składa się z dwóch części: zwartej (przyległej bezpośrednio do metalu elektrody) i rozmytej. Grubość warstwy zwartej, nazywanej warstwą Helmholtza, jest rzędu promienia jonu solwatowanego, natomiast warstwa rozmyta rozciąga się w głąb roztworu aż do punktu, w którym spadek potencjału równy jest zeru.

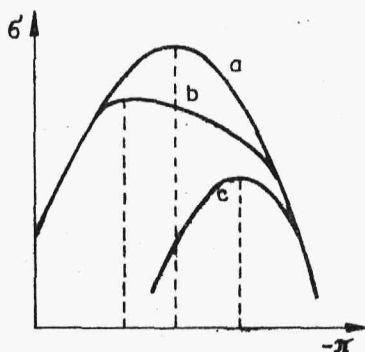
Przebieg spadku potencjału w jonowej części warstwy podwójnej jako funkcji odległości od powierzchni elektrody pokazano na rys.1.73. Linia AB przedstawia liniowy spadek w części zwartej (względna grubość tej warstwy została na rysunku celowo wyolbrzymiona), a linia BC - zmianę potencjału (w przybliżeniu wykładniczą) w części rozmytej.



Rys.1.73

Jednym z najważniejszych źródeł doświadczalnych wiadomości o budowie warstwy podwójnej jest polaryzacja prądem stałym metalu ciężkiego stykającego się z roztworem elektrolitu. Wywołuje ona zmianę napięcia powierzchniowego tego metalu. Zjawisko to, nazwane efektem elektrokapilarnym, było badane po raz pierwszy przez Lippmanna w 1873 roku. Wykres zmian napięcia powierzchniowego ciekłego metalu (rtęć, gal, stop Wooda) nosi nazwę krzywej elektrokapilarnej. Jej przebieg dla rtęci przedstawia krzywa "a" na rys.1.74.

Rtęć po zetknięciu z roztworem elektrolitu ładuje się dodatnio, a siły odpychania między jednoimiennymi ładunkami obniżają jej napięcie powierzchniowe. Polaryzacja katodowa rtęci prowadzi do zmniejszenia liczby dodatnich ładunków na jej powierzchni i do wzrostu jej napięcia powierzchniowego. Przy pewnym określonym potencjale liczba ładunków obu znaków na powierzchni jest jednakowa i wtedy napięcie powierzchniowe rtęci osiąga wartość maksymalną. Potencjał odpowiadający maksimum na krzywej elektrokapilarnej nosi nazwę potencjału ładunku zerowego. Dalsza katodowa polaryzacja rtęci powoduje wzrost ujemnego ładunku na jej powierzchni i spadek napięcia powierzchniowego.



Rys.1.74

Rtęć w badaniach elektrokapilarnych stanowi elektrodę doskonale polaryzowalną, co oznacza, że żadne indywidua molekularne obdarzone ładunkiem nie przechodzą przez granicę faz rtęć-roztwór (brak przepływu ładunków między fazami). Taki typ elektrody tworzą wszystkie metale o dużym nadpotencjale wydzielania wodoru. Elektroda z takiego metalu zanurzona w roztworze nie zawierającym jonów tego metalu, a tylko taki elektrolit, który w określonych granicach potencjałów nie ulega procesom elektrodowym, ma właściwości elektrody doskonale polaryzowalnej. Potencjał takiej elektrody można w wymienionych granicach dowolnie zmieniać przez przyłożenie zewnętrznego napięcia.

Drugim, przeciwnym przypadkiem granicznym jest elektroda niepolaryzowalna, dla której przeniesienie ładunku przez granicę faz nie napotyka trudności. Potencjały takich elektrod mimo przepływu prądu o gęstościach $1 \text{ mA}/1 \text{ dm}^2$ (a niekiedy znacznie większych), pozostają niezmiennie.

Z krzywą elektrokapilarną wiąże się równanie Lippmanna

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \pi} = -q, \quad (1.373)$$

gdzie: ζ - napięcie powierzchniowe rtęci,

π - potencjał elektryczny na powierzchni rtęci,

q - powierzchniowa gęstość ładunku na powierzchni elektrody.

Różniczkując równanie Lippmanna względem potencjału otrzymuje się

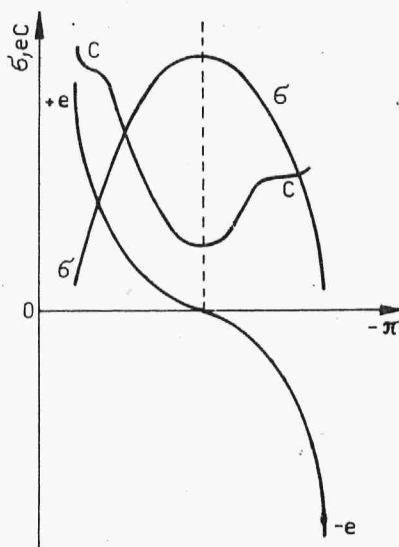
$$\frac{\partial \zeta^2}{\partial \pi^2} = - \frac{\partial q}{\partial \pi} = C, \quad (1.374)$$

gdzie C - pojemność różniczkowa podwójnej warstwy.

Tak więc, z krzywej elektrokapilarnej można obliczyć zarówno powierzchniową gęstość ładunku, jak i pojemność różniczkową warstwy podwójnej. Zależność napięcia powierzchniowego ζ , powierzchniowej gęstości ładunku q oraz pojemności różniczkowej od potencjału elektrody przedstawia rys.1.75.

Z równania Lippmanna wynika, że krzywa elektrokapilarna będzie miała kształt symetrycznej paraboli, jeżeli pojemność warstwy podwójnej będzie stała i niezależna od rodzaju jonów

i cząsteczek znajdujących się w roztworze. W rzeczywistości tylko roztwory nielicznych soli, np. KF czy K_2SO_4 mają kształt



Rys.1.75

tej krzywej zbliżony do paraboli. W większości przypadków krzywe elektrokapilarne nie są symetryczne. Odchylenia od symetrii osiowej zależą od składu elektrolitu i są związane z właściwościami podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz.

Zasadniczą rolę odgrywa tu tzw. specyficzna adsorpcja jonów i cząsteczek spowodowana występowaniem na powierzchni międzyfazowej oprócz sił elektrostatycznych również oddziaływań typu chemicznego. Na skutek chemisorpcji napięcie powierzchniowe ulega obniżeniu.

Już badania Gouy wykazały, że wśród jonów nieorganicznych adsorpcji ulegają przede wszystkim aniony, jednak pierwsze próby ilościowego uwzględnienia specyficznej adsorpcji są ujęte dopiero w teorii Sterna, który oprócz sił elektrostatycznych uwzględnił także siły natury chemicznej.

Zgodnie z modyfikacją wprowadzoną do modelu Sterna przez Grahama, niektóre jony adsorbujące się na powierzchni metalu ulegają desolvatacji. Tym tłumaczy się silną adsorpcję większości anionów i dużych kationów organicznych (słabo solwataowanych) oraz słabą adsorpcję większości kationów nieorganicznych (silnie solwataowanych). Specyficzna adsorpcja ma zasadniczy wpływ na kształt krzywych elektrokapilarnych i wartość potencjału zerowego ładunku. Na rys.1.74 krzywa a dotyczy roztworu fluorku potasowego, którego kationy nie adsorbują się na powierzchni rtęci. Krzywa b odnosi się do roztworu KF, zawierającego także alkohol n-butylový, zaś krzywa c - do roztworu KF zawierającego również jodek potasowy. Zarówno anion (I^-), jak i cząsteczki alkoholu ulegają specyficznej adsorpcji, która powoduje nie tylko zmniejszenie się napięcia po-

wierzchniowego rtęci, ale także przesuwanie punktu potencjału zerowego ładunku. Zjawiska te można wyjaśnić badając pojemność podwójnej warstwy elektrycznej. Ponieważ pojemność ta jest zależna od potencjału elektrody, stosuje się pojęcie tzw. pojemności różniczkowej (równanie (1.374)).

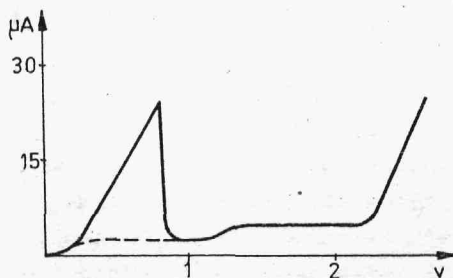
Można ją obliczyć na podstawie wyników pomiarów elektrokapilarnych. Metoda ta nie jest jednak dokładna, ponieważ pojemność stanowi drugą pochodną napięcia powierzchniowego względem potencjału. Dokładne dane otrzymuje się z bezpośredniego pomiaru pojemności za pomocą prądu zmiennego lub obliczając pojemność z nachylenia krzywych ładowania. Adsorpcja związków organicznych, np. alkoholu n-butyłowego prowadzi do spadku pojemności warstwy podwójnej. Zachodzi on jednak tylko w otoczeniu potencjału zerowego ładunku. Dla pewnych wartości potencjału bardziej dodatnich i bardziej ujemnych od potencjału zerowego ładunku ustaje wpływ substancji zaadsorbowanej na pojemność warstwy podwójnej. Zjawisko to można zauważyć również posługując się metodą elektrokapilarną. Krzywa b na rys.1.74 wskazuje, że obniżenie napięcia powierzchniowego rtęci wskutek adsorpcji alkoholu n-butyłowego jest ograniczone do określonego zakresu potencjału. Według Frumkina przyczyną tego jest fakt, że w miarę wzrostu potencjału woda zostaje wciągana do warstwy podwójnej jako kondensatora. Ma ona większą względną przenikalność elektryczną niż substancja organiczna, która jest wypierana z warstwy podwójnej po pokonaniu sił adsorpcji. Wyparcie substancji organicznej (poprzednio zaadsorbowanej) przez wodę zachodzi w przypadku takich wartości potencjału, przy których siły elektrostatyczne działające w warstwie podwójnej na cząsteczki wody są większe od sił adsorpcji cząsteczek organicznych.

Również adsorpcja jonów I^- ma charakter specyficzny (tzn., że jest ona wywołana w zasadzie nie przez siły elektrostatyczne), ponieważ te jony są adsorbowane nawet przy ujemnej wartości potencjałów elektrody kroplowej (na prawo od maksimum krzywej c - rys.1.74). Krzywa c pokrywa się z krzywą a przy takim potencjale, dla którego siły elektrostatyczne (odpychające) pokonują siły adsorpcji.

1.23. Maksima na krzywych polarograficznych

Na polarogramach często można zaobserwować gwałtowny wzrost prądu granicznego w postaci tzw. maksimum. Maksima występują wtedy, gdy depolaryzator osiąga powierzchnię elektrody kroplowej nie tylko w wyniku dyfuzji. Istota tego zjawiska nie jest jednoznacznie wyjaśniona. Najprawdopodobniej wskutek nierównomiernej polaryzacji kropli, napięcie powierzchniowe rtęci na różnych fragmentach powierzchni kropli ma różne wartości. Wywołuje to ruchy powierzchni rtęci, powodując doprowadzenie większej ilości depolaryzatora do powierzchni elektrody.

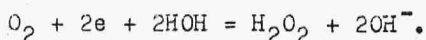
Ponieważ maksima zniekształcając polarogramy utrudniają analizę polarograficzną, usuwa się je przez dodawanie do badanego roztworu substancji powierzchniowo czynnych, lepkich barwników lub związków wielkocząsteczkowych. Najczęściej stosuje się świeże wodne roztwory żelatyny.



Rys.1.76

Maksima dzielimy na maksima pierwszego rodzaju (o ostrym pikie, występujące w rozcieńczonych roztworach) i maksima drugiego rodzaju (o łagodniejszym przebiegu, występujące w bardziej stężonych roztworach). Ostre maksimum, pojawiające się na początku polarogramu w

0,001N KCl, jest maksimum tlenowym (rys.1.76). Po gwałtownym zmniejszeniu się natężenia ustala się prąd graniczny tlenu, odpowiadający redukcji rozpuszczonego w roztworze KCl tlenu atmosferycznego do nadtlenu wodoru



Jest to koniec plateau pierwszej fali tlenowej. Następna fala nazywana jest drugą falą tlenową, ponieważ jej wysokość jest prądem granicznym spowodowanym redukcją utworzonego nadtlenu wodoru do jonów hydroksylowych