

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{P}{K_0} - \log_{10} \frac{c_B}{c_{\text{zas}}}, \quad (1.364)$$

gdzie:  $P = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}$  - iloczyn jonowy wody,

$c_{\text{zas}}$  - stężenie molowe zasady.

Z równań (1.363) i (1.364) wynika, że dodanie rozpuszczalnika do roztworu buforowego nie zmienia jego pH, ponieważ stosunek  $c_{\text{kw}}/c_B$  i  $c_B/c_{\text{zas}}$  są stałe.

Dodatek mocnego kwasu lub mocnej zasady do roztworu buforowego zmienia jego pH niewiele. Mianowicie, gdy dodamy  $0,1 \text{ cm}^3$   $0,1\text{M}$  HCl do  $10 \text{ cm}^3$  czystej wody, pH maleje z 7 do 3 (czyli  $[\text{H}^+]$  wzrasta 10000 razy).

Natomiast jeśli dodamy  $0,1 \text{ cm}^3$   $0,1\text{M}$  HCl do  $10 \text{ cm}^3$  roztworu buforu octanowego, w którym  $c_{\text{kw}} = c_B = 0,1\text{M}$ , to

$$\Delta \text{pH} = \log \frac{c_{\text{kw}}}{c_B} = \log \frac{(0,1 + 0,001)}{(0,1 - 0,001)} = 0,008, \quad (1.365)$$

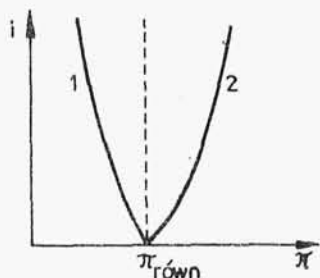
czyli pH zmaleje o 0,008 jednostki pH, co odpowiada tylko wzrostowi stężenia jonów wodorowych o około 2%.

## 1.20. Polaryzacja elektrochemiczna

Po zanurzeniu dwóch elektrod srebrnych w roztworze azotanu srebrowego, ich potencjały mają tę samą wartość, równą potencjałowi równowagowemu, który można obliczyć ze wzoru Nernsta. Jeżeli elektrody są w stanie równowagi, to przez granicę faz metal-roztwór płynie w obu kierunkach jednakowy prąd elektryczny, tzw. prąd wymiany. Gdy te elektrody połączymy teraz z zewnętrznym źródłem napięcia, to na elektrodzie połączonej z ujemnym biegunem źródła napięcia zostanie wzmocniony prąd katodowy, a na elektrodzie połączonej z dodatnim biegunem - prąd anodowy.

W miarę podnoszenia natężenia prądu potencjał katody maleje (krywa 1 na rys. 1.69), zaś potencjał anody wzrasta (krywa 2). Krzywe nie są symetryczne względem prostopadłej do osi

w punkcie równowagowym. Zjawisko to nosi nazwę polaryzacji elektrod.



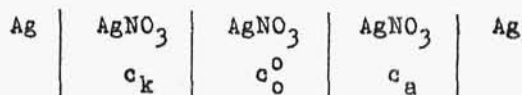
Rys.1.69

Elektroda spolaryzowana nie jest już układem w stanie równowagi, przebiega w niej bowiem proces nieodwracalny.

Przeważnie potencjały elektrod przed rozpoczęciem elektrolizy nie są potencjałami równowagowymi. Jeżeli zanurzymy w kwasie solnym dwie elektrody platynowe, to początkowa wartość ich potencjału nie jest niczym związana

z procesami, które wywoła się przyłożeniem do elektrod zewnętrznego napięcia. Ten potencjał, nazywany potencjałem statycznym, wynika z adsorpcji z roztworu jonów i cząsteczek (np. tlenu rozpuszczonego w elektrolicie) na powierzchni elektrody.

Polaryzacja dzieli się na stężeniową i elektrochemiczną. Przyczyną polaryzacji stężeniowej jest różnica stężeń, jaka powstaje w czasie elektrolizy przy katodzie i anodzie. Na przykład w czasie elektrolizy roztworu  $\text{AgNO}_3$ , pomiędzy elektrodami srebrnymi tworzy się układ, w którym stężenie azotanu srebrowego w przestrzeni katodowej  $c_k$  jest mniejsze od stężenia w przestrzeni środkowej  $c_o$ , to zaś jest mniejsze od stężenia w przestrzeni anodowej  $c_a$



Układ ten ma własną siłę elektromotoryczną przeciwnie skierowaną niż przyłożone z zewnątrz napięcie. Intensywne mieszanie roztworu eliminuje całkowicie polaryzację stężeniową.

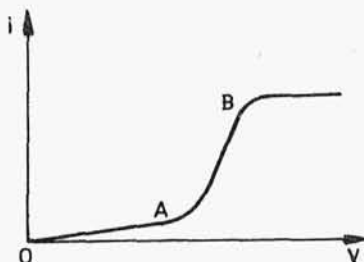
Z polaryzacją elektrochemiczną (której przyczyną nie są zmiany stężenia roztworu przy elektrodach, lecz zmiany stężeń powierzchniowych produktów elektrolizy na powierzchni elektrod) mamy do czynienia np. podczas elektrolizy roztworu  $\text{HCl}$  na elektrodach platynowych. Jeśli do elektrod przyłożymy nawet minimalne napięcie, to na katodzie wydzielą się niewielka ilość wodoru, a na anodzie chloru (oba gazy w stanie zaadsor-

bowanym). Wytwarza się dzięki temu ogniwo chlorowo-wodorowe o SEM skierowanej przeciwnie do przyłożonego z zewnątrz napięcia. Aktywności ciśnieniowe wydzielonych gazów przybierają takie wartości, że różnica potencjałów elektrod jest prawie równa napięciu zewnętrznemu

$$\pi_{H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}, \quad \pi_{Cl_2} = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}, \quad (1.366)$$

$$E = \pi_{Cl_2} - \pi_{H_2} = V. \quad (1.367)$$

Gdyby SEM powstałego ogniwa chlorowo-wodorowego zrównała się z przyłożonym napięciem, prąd elektrolizy powinien spaść do zera. Jak jednak widać na rys.1.70, w zakresie 0-A płynie niewielki prąd, nazywany szczątkowym. Jest to spowodowane tym, że zaadsorbowane na elektrodach gazy nie są w równowadze z otaczającym je roztworem, ponieważ roztwór nie jest nimi nasycony. Desorpcja i rozpuszczanie gazów powoduje obniżenie ich aktywności na powierzchni elektrody, przez co potencjał elektrody wodorowej wzrasta, a chlorowej maleje, czyli SEM ogniwa chlorowo-wodorowego staje się nieco mniejsza od przyłożonego napięcia. Jeżeli podczas elektrolizy zwiększy się napięcie, to wzrośnie również aktywność gazów na elektrodach. Większy gradient stężenia na granicy elektroda-roztwór daje wzrost szybkości desorpcji i dyfuzji gazu do roztworu, a to powoduje wzrost prądu szczątkowego.



Rys.1.70

Gdy aktywności ciśnieniowe wodoru i chloru osiągną ciśnienie zewnętrzne, gazy zaczynają się wydzielać w postaci pęcherzyków. Od tego momentu SEM ogniwa chlorowo-wodorowego już nie wzrasta, a wzrost napięcia elektrolizy powoduje gwałtowny wzrost prądu, zgodnie z prawem Ohma. Napięcie, przy którym zaczyna się silny wzrost prądu, a więc właściwa elektroliza

(punkt A na rys.1.70) nazywamy napięciem rozkładowym. Wartość liczbowa napięcia rozkładowego zależy od warunków prowadzenia elektrolizy oraz od budowy elektrolizera i nie jest wielkością termodynamiczną. Można ją przedstawić następującym wzorem

$$V = E + IR + \eta, \quad (1.368)$$

gdzie: E - SEM ogniwa chlorowo-wodorowego,

I - natężenie prądu,

R - opór elektrolizera,

$\eta$  - nadnapięcie, równe sumie nadpotencjałów występujących na elektrodach.

Pojęcie nadpotencjału wprowadził w 1899 roku Caspari. Jest to różnica potencjału elektrody podczas przepływu prądu i potencjału równowagowego tej elektrody. O wartości nadpotencjału decyduje szybkość najwolniejszego etapu sumarycznej reakcji elektrodowej. Proces katodowy składa się z następujących etapów: dyfuzja, desolvatacja, wymiana ładunku i wbudowanie w sieć krystaliczną metalu lub, w przypadku wydzielania gazów, łączenie się atomów w cząsteczki i tworzenie nowej fazy, tj. powstawanie pęcherzyków gazu. Zdarza się także, że reakcję wymiany ładunku poprzedza reakcja chemiczna, gdy jon ulegający procesowi rozkładowania występuje w roztworze w postaci kompleksu, który najpierw musi ulec rozpadowi.

Proces anodowy, np. rozpuszczanie metalu, przebiega przez etapy tworzenia się jonu i jego hydratacji oraz dyfuzji.

Dla metali wartość nadpotencjału jest niewielka, natomiast jest ona duża dla gazów, szczególnie dla wodoru i tlenu. Jego istnieniu zawdzięczamy fakt, że podczas elektrolizy można wydzielić nawet z kwaśnych roztworów takie metale, jak kadm czy cynk, które w szeregu napięciowym stoją za wodorem i gdyby nie istniejący nadpotencjał wodoru wydzielenie ich byłoby niemożliwe. Szczególnie duże wartości przyjmuje nadpotencjał wodoru na elektrodzie rtęciowej, co znalazło zastosowanie w polarografii.

Prąd rosnący po przekroczeniu napięcia rozkładowego, zgodnie z prawem Ohma, przestaje wzrastać po osiągnięciu pewnej wartości granicznej (punkt B na rys.1.70). Występowanie tego

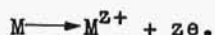
prądu granicznego tłumaczy się następująco. W pobliżu elektrody (np. katody), kationy są kierowane polem elektrycznym ku elektrodzie, aniony zaś w kierunku przeciwnym. Obok migracji jonów w polu elektrycznym wystąpi też ich dyfuzja. Wokół elektrody wytwarza się warstwa dyfuzyjna, w której maleje stężenie kationów (wydzielają się na elektrodzie) i anionów (kierowanych polem elektrycznym ku anodzie). Jony docierające z głębi roztworu do elektrody muszą dyfundować przez tę warstwę, a szybkość dyfuzji jest proporcjonalna do różnicy stężeń. Ze wzrostem napięcia elektrolizy wzrasta gradient napięcia w warstwie dyfuzyjnej i maleje w głębi roztworu, więc migracja elektryczna dostarcza coraz mniej jonów do warstwy dyfuzyjnej. Począwszy od pewnego napięcia, rozkładowywanie jonów znajdujących się w warstwie dyfuzyjnej zachodzi praktycznie natychmiastowo i stężenie jonów spada w niej niemal do zera. Prawie cały spadek napięcia w elektrolizerze przypada na warstwy dyfuzyjne. Gradient napięcia w roztworze spada do zera i wzrost napięcia elektrolizy nie zmienia już tego stanu. Jony dopływają do elektrody tylko wskutek dyfuzji, której szybkość osiąga wartość maksymalną (ustala się wtedy maksymalna wartość gradientu stężeń). Zwiększenie napięcia nie może już spowodować zwiększenia liczby jonów docierających w jednostce czasu do powierzchni elektrody, czyli nie może ono zwiększyć natężenia prądu. Uzyskany prąd graniczny nazywamy prądem dyfuzyjnym. Będzie on miał wartość tym większą, im większe jest stężenie danego jonu w roztworze i im większa jest powierzchnia elektrod.

Z polaryzacją elektrochemiczną spotykamy się również w procesach nazywanych korozją. Są to procesy utleniania metalu pod wpływem otaczającego go środowiska. Proces korozji może zachodzić w wyniku reakcji chemicznych lub elektrochemicznych. Stąd rozróżnia się korozję chemiczną oraz elektrochemiczną. Korozja chemiczna występuje wtedy, gdy na metale działają stymulujące się z nimi substancje nie należące do elektrolitów. W czasie jej trwania w procesie tym nie bierze udziału prąd elektryczny. Przykładem może być korozja w suchych gazach i nieelektrolitach, np. utlenianie żelaza tlenem z powietrza.

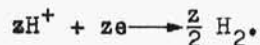
Najprostszym typem korozji jest roztwarzanie metalu, np. cynku w roztworach kwaśnych. Czysty cynk rozpuszcza się w takich warunkach powoli, zaś zanieczyszczony znacznie szybciej: częściowo ze względu na niższy nadpotencjał wodoru, a częściowo z innych powodów, które zostaną pokrótce omówione dalej.

Jeżeli czysty cynk zetknięty z kawałkiem miedzi zostanie zanurzony w rozcieńczonym kwasie, tak aby powstało zwarte ogniwo, to szybkość rozpuszczania cynku znacznie wzrośnie. Badanie tego układu wykazuje, że wodór wywiązuje się wtedy nie na cynku, lecz na miedzi, niemniej jednak w kwasie rozpuszcza się cynk, a nie miedź.

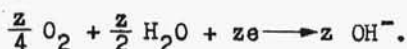
Wspomniane wyżej zwarte ogniwa, często mikroskopijnych rozmiarów, znajdują się na powierzchni większości metali. Ziarna metalu wykazujące w obecności wilgoci i przypadkowych elektrolitów mniejsze wartości  $\varphi_{M/R}$  stanowią półogniwa ujemne, ziarna o większym  $\varphi_{M/R}$  tworzą półogniwa dodatnie. Różnica potencjałów wewnętrznych dwóch ziarn na powierzchni metalu może być spowodowana różnicą składu chemicznego lub też różną deformacją sieci krystalicznej poszczególnych ziarn, a nawet tym, jaką ścianą dany mikrokryształ styka się z roztworem. Ponieważ takie półogniwa są zwarte przez podłoże, zachodzi w nich reakcja redoks, w której elektroda ujemnego półogniwa ulega rozpuszczaniu, czyli korozji elektrochemicznej, wg poznanego już równania (1.313)



Szybkość tego procesu jest szybkością korozji. Równolegle musi przebiegać proces redukcji. W silnie kwaśnych roztworach tym procesem jest wydzielanie wodoru



W roztworach zawierających rozpuszczony tlen obok redukcji wodoru przebiega redukcja tlenu



Im mniejsze jest stężenie jonów wodorowych, tym większy jest udział redukcji tlenu. Tlen w miarę zużywania jest do-

starożany w wyniku dyfuzji do powierzchni, na której zachodzi proces korozyjny. Jeżeli szybkość procesów elektrodowych jest duża w porównaniu z szybkością dyfuzji, ten ostatni czynnik określa szybkość całego procesu. Należy tu podkreślić, że na metalach silnie elektroujemnych, np. alkalicznych (nawet w roztworach zasadowych) będzie zachodziła redukcja wodoru, natomiast na metalach "szlachetniejszych" od wodoru (nawet w roztworach silnie kwaśnych) zachodzi redukcja tlenu.

Ponieważ korozja jest zjawiskiem wysoce niepożądanym, w celu ochrony przed nią stosuje się substancje zwane inhibitorami. Jeżeli np. inhibitor zwiększy nadpotencjał wydzielania wodoru, to zamiast wodoru na dodatniej elektrodzie będzie wydzielał się metal, przechodzący do roztworu na elektrodzie ujemnej. Przedmiot metalowy nie będzie więc ulegał korozji, tylko nastąpi powierzchniowa rekrytalizacja, czyli zanik ziarn nietrwałych na korzyść ziarn termodynamicznie stabilnych.

### 1.21. Elektroda kroplowa

Elektrodą kroplową jest rtęć wyciekająca drobnymi kroplami z kapilary szklanej. Kapilara ta ma średnicę wewnętrzną ok. 0,05 mm, zewnętrzną ok. 5 mm, długość 5÷10 cm i połączona jest węzłem z polichlorku winylu ze zbiornikiem wypełnionym starannie oczyszczoną i dwukrotnie destylowaną rtęcią. Przez zmianę wysokości zbiornika z rtęcią reguluje się szybkość wypływu rtęci z kapilary, tak aby czas tworzenia się jednej kropli wynosił 2÷5 sekund. Szybsze kapanie rtęci wywołuje mieszanie zakłócające warstwę dyfuzyjną na powierzchni kropli. Czas trwania kropli dłuższy od pięciu sekund powoduje z kolei duże oscylacje prądu.

Dzięki specyficznym zaletom elektrody kroplowej, odróżniającą ją od elektrod litych, metoda badania krzywych polaryzacji, zwana polarografią, znalazła szerokie zastosowanie w analizie chemicznej. Szczególnie ważne są cztery zalety elektrody kroplowej:

1. Stałe odnawiająca się powierzchnia rtęci (kropla z powierzchnią pokrytą produktami elektrolizy opada na dno naczynia)