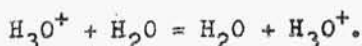
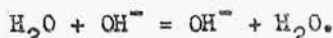


Te wyjątkowo duże ruchliwości jonów H^+ i OH^- można uzasadnić za pomocą teorii przewodnictwa protonowego. Jony H^+ występują w wodzie jako solwatowane jony hydroniowe H_3O^+ . Według teorii protonowego przewodnictwa zachodzi tam bardzo szybka wymiana protonu między cząsteczkami wody i jonami H_3O^+ , w myśl reakcji



Podobnie dla jonów OH^-



Przeniesienie ładunku elektrycznego w elektrolicie przez jony H^+ i OH^- , w myśl tej teorii, jest realizowane w wyniku kolejnych przeskoków protonów od cząsteczki wody do następnej cząsteczki wody. Duże ruchliwości jonów H^+ i OH^- związane są więc z faktem, że one same stanowią produkty dysocjacji rozpuszczalnika, w którym wędrują pod wpływem pola elektrycznego. W innych rozpuszczalnikach, w których opisany mechanizm jest niemożliwy, ruchliwości jonów H^+ i OH^- są zbliżone do ruchliwości innych jonów.

Na ogół, wartości liczb przenoszenia nie zależą silnie od stężenia roztworu. Niekiedy jednak spotykamy się z anormalnie dużą zależnością liczb przenoszenia od stężenia. Świadczy to z reguły o tworzeniu się przy pewnych stężeniach kompleksów. Ze wzrostem temperatury większość liczb przenoszenia dąży do wartości 0,5.

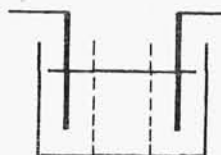
1.17. Ogniwa galwaniczne

1.17.1. Podstawy ogólne

Ogniwem nazywamy układ zbudowany z jednego lub kilku stykających się ze sobą roztworów elektrolitów i dwóch elektrod zanurzonych w końcowych roztworach (rys. 1.63). Ogniwa galwaniczne dzielimy na chemiczne i stężeniowe; w pierwszych energia elektryczna powstaje w wyniku sumarycznej reakcji chemicz-

nej zachodzącej w ogniwie, w drugich - na skutek wyrównywania się stężeń roztworów przy elektrodach lub stężeń w fazie metalicznej elektrod albo też wyrównywania się ciśnień gazów tworzących układy elektrodowe.

Jeżeli połączymy elektrody ogniwa ze sobą poprzez opornik, to popłynie prąd elektryczny. Źródłem pracy elektrycznej, której może dostarczyć ogniwo, są reakcje elektrodowe. Na elektrodzie ujemnej przebiega proces utlenia-



Rys.1.63

nia $M_1 = M_1^{z_1^+} + z_1 e$, zaś na elektrodzie dodatniej proces redukcji $M_2^{z_2^+} + z_2 e = M_2$. Napięcie mierzone na elektrodach zależy od natężenia prądu czerpanego z ogniwa i dąży ono do wartości maksymalnej (zwanej siłą elektromotoryczną), gdy natężenie czerpanego prądu dąży do zera (elektrody ogniwa nie połączone ze sobą lub połączone poprzez opornik o nieskończenie wielkim oporze).

Siła elektromotoryczna ogniwa jest sumą algebraiczną skoków potencjałów występujących na granicach zetknięcia elektrod z roztworem elektrolitu oraz na granicy zetknięcia się roztworów o różnym składzie.

Dla właściwego zrozumienia pojęcia różnicy potencjałów między dwoma punktami znajdującymi się w różnych fazach, należy ściśle określić pojęcie potencjału elektrycznego fazy.

Potencjał punktu w przestrzeni mierzy się ilością pracy potrzebnej do przeniesienia jednostki dodatniego ładunku z nieskończoności do tego punktu. Jeżeli do powierzchni fazy zbliża się punktowy ładunek, to indukuje on wewnątrz tej fazy ładunek równy co do wielkości, ale przeciwnego znaku. Ładunek indukowany jest jakby lustrzanym odbiciem ładunku zbliżającego się, więc działające między nimi siły nazywane są siłami obrazu. Działają one w odległości mniejszej od 10^{-5} cm od powierzchni. W związku z tym, według propozycji Langego z roku 1952, pracę potrzebną do sprowadzenia jednostki ładunku dodatniego z nieskończoności do punktu znajdującego się w odległości 10^{-4} cm od powierzchni fazy (gdzie siły obrazu pomija

się) nazwano potencjałem zewnętrznym fazy (potencjałem Volty) i oznaczono symbolem ψ . Jeżeli rozpatrywana faza nie posiada nadmiaru ładunku elektrycznego, to jej potencjał zewnętrzny jest równy zeru. Różnica potencjałów zewnętrznych dwóch faz nosi nazwę napięcia Volty; jest to wielkość dająca się wyznaczyć doświadczalnie. Obecność tzw. podwójnej warstwy elektrycznej (punkt 1.22) na powierzchni fazy powoduje, że między punktem znajdującym się wewnątrz fazy a punktem leżącym w odległości 10^{-4} cm od powierzchni fazy istnieje różnica potencjałów, zwana potencjałem powierzchniowym χ . Jest to praca związana z przeniesieniem ładunku jednostkowego z punktu odległego o 10^{-4} cm od powierzchni fazy do jej wnętrza przez podwójną warstwę elektryczną. Podwójna warstwa na powierzchni metalu stykającego się z gazem powstaje dzięki nierównomiernemu rozmieszczeniu elektronów, których nadmiar znajduje się po stronie fazy gazowej. Potencjał powierzchniowy fazy ciekłej (roztworu) jest wywołany określoną orientacją dipoli rozpuszczalnika na powierzchni roztworu.

Potencjał powierzchniowy jest wielkością niemierzalną, gdyż niemożliwe jest oddzielenie efektu energetycznego (wynikającego z praw elektrostatyki), który określa wartość χ , od efektów energetycznych związanych z oddziaływaniami bliskiego zasięgu, które występują między ładunkiem wnikałym do danej fazy a rodzajem chemicznym¹⁾ tworzącym tę fazę. Te oddziaływania nie podlegają prawu Coulomba i nazywane są niekiedy siłami chemicznymi. Jedynie w przypadku zetknięcia dwóch faz o tym samym składzie, np. dwóch kawałków tego samego metalu, przyjmuje się, że ich różnica potencjałów powierzchniowych jest prawie równa zeru.

Różnica potencjałów pomiędzy punktem znajdującym się wewnątrz danej fazy i punktem w nieskończoności nazywa się potencjałem wewnętrznym fazy i jest równa sumie potencjału zewnętrznego i potencjału powierzchniowego

$$\psi = \psi + \chi. \quad (1.309)$$

¹⁾ Rodzaj chemiczny (chemical species) oznacza zbiór chemicznie identycznych indywidualności molekularnych.

Potencjał wewnętrzny fazy, zwany również potencjałem Galwaniego, jest liczbowo równy pracy potrzebnej do przeniesienia ładunku jednostkowego z nieskończoności do wnętrza danej fazy, przy założeniu, że skład chemiczny danej fazy jest wszędzie jednakowy, a wszystkie punkty wewnątrz tej fazy mają ten sam potencjał. Różnica potencjałów wewnętrznych dwóch faz, czyli całkowita różnica potencjałów np. na granicy faz metal-roztwór elektrolitu jest nazywana napięciem Galwaniego. Wielkości tej nie można wyznaczyć na podstawie doświadczenia, ponieważ każda próba przeprowadzenia takiego pomiaru wymaga wprowadzenia nowych granic faz do układu poddanego pomiarowi.

Warunkiem zaistnienia równowagi termodynamicznej między dwiema fazami jest równość potencjałów chemicznych wszystkich składników znajdujących się w obydwu fazach. W przypadku jonów, czyli indywiduów molekularnych, obdarzonych ładunkiem elektrycznym, praca potrzebna do przejścia takiego jonu przez granicę faz zawiera dodatkowy udział związany z pokonaniem sił elektrycznych. Potencjał całkowity składa się wówczas z części chemicznej i elektrycznej i nazywa się potencjałem elektrochemicznym

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F\varphi, \quad (1.310)$$

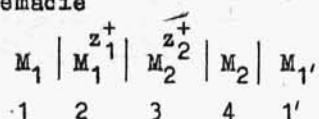
- gdzie: μ_i - potencjał chemiczny jednego mola indywiduów molekularnych "i" w danej fazie (uwzględnia on pracę związaną z oddziaływaniami chemicznymi tych indywiduów z rodzajem chemicznym tworzącym daną fazę),
- z_i - wartościowość jonu,
- F - stała Faradaya,
- φ - potencjał Galwaniego w danej fazie,
- $z_i F\varphi$ - praca elektryczna potrzebna do przeniesienia jednego mola jonów o ładunku $z_i e$ z nieskończoności do wnętrza danej fazy.

Pojęcie potencjału elektrochemicznego wprowadził Guggenheim w 1930 roku. Wykazał on jednocześnie, że jego podział na część chemiczną i elektryczną jest czysto formalny, ze względu na niewyznaczalność zarówno wielkości μ_i , jak i φ .

Już Gibbs zauważył, że mierząc SEM ogniwa galwanicznego, mierzymy w rzeczywistości różnicę potencjałów między dwoma drutami z tego samego metalu, podłączonymi do obydwu elektrod ogniwa. Stwierdzenie to zostało uwzględnione w definicji zaleconej przez IUPAC, w tzw. Konwencji Sztokholmskiej z 1953 roku. Zgodnie z tą definicją, siła elektromotoryczna ogniwa jest różnicą potencjałów wewnętrznych jednakowych przewodników metalicznych, dołączonych do elektrody prawej i elektrody lewej w ogniwie otwartym. Chcąc uzyskać dodatnie wartości SEM ogniwa należy z lewej strony schematu ogniwa zapisywać elektrodę ujemną. Siła elektromotoryczna jako różnica potencjałów wewnętrznych drutów z tego samego metalu dołączonych do obu elektrod, jest wielkością określoną (mimo że potencjały wewnętrzne poszczególnych faz nie są określone), ponieważ jest mierzona między dwoma drutami z tego samego metalu. W ten sposób potencjały powierzchniowe drutów eliminują się i różnica potencjałów wewnętrznych (potencjałów Galvaniego) równa jest różnicy potencjałów zewnętrznych (potencjałów Volty), którą można wyznaczyć doświadczalnie.

W każdym ogniwie występuje kilka granic faz (co najmniej trzy). Wartość różnicy potencjałów wewnętrznych jednakowych przewodników dołączonych do elektrod równa jest algebraicznej sumie różnic potencjałów wewnętrznych na wszystkich granicach faz w ogniwie.

Dla ogniwa o schemacie



jego siła elektromotoryczna równa się różnicy potencjałów

$$E = \varphi_{1'} - \varphi_1, \quad (1.311)$$

która jest wynikiem sumy różnic potencjałów (napięć Galvaniego) na poszczególnych granicach faz

$$\varphi_{1'} - \varphi_1 = (\varphi_{1'} - \varphi_4) + (\varphi_4 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_1). \quad (1.312)$$

Wyznaczenie poszczególnych różnic potencjałów jest niemożliwe.

1.17.2. Potencjał na granicy faz elektroda-roztwór

Roztwór i blaszka lub drut z metalu przed zetknięciem się ze sobą są elektroobojętne. Gdy blaszkę lub drut zanurzymy w roztworze jego własnych jonów, momentalnie wytwarza się różnica potencjałów. Jony z metalu przechodzą do roztworu z dużą prędkością, która jednak szybko maleje wskutek hamującego działania rosnącego ładunku ujemnego elektrody. Naładowana elektroda przyciąga jony dodatnie, które ją opuściły. Proces wyładowania jonów przebiega ze wzrastającą szybkością. Po pewnym, bardzo krótkim czasie ustala się więc równowaga dynamiczna



Wędrowka ładunku przez granicę faz jest przepływem prądu: anodowego i_a - odpowiadającego przechodzeniu jonów do roztworu i katodowego i_k - określającego wyładowywanie jonów na elektrodzie. W stanie równowagi dynamicznej te prądy stają się sobie równe, a ich wartość nosi nazwę prądu wymiany i_0

$$\overrightarrow{i}_a = \overleftarrow{i}_k = i_0. \quad (1.314)$$

Charakteryzuje on elektrodę w stanie równowagi. Jeżeli prąd wymiany jest duży, przechodzenie jonów M^{z+} przez granicę faz zachodzi szybko. Elektroda zachowuje swój potencjał trwałe i nie może zakłócić tego stanu nawet polaryzacja elektrody prądem z zewnętrznego źródła napięcia. Taką elektrodę nazywamy doskonale niepolaryzowalną (punkt 1.22) lub doskonale odwracalną.

Jak dla indywidualów molekularnych elektrycznie obojętnych, warunkiem równowagi fazowej jest równość ich potencjałów chemicznych w rozważanych fazach, tak dla indywidualów molekularnych naładowanych (jonów), warunkiem równowagi jest równość potencjałów elektrochemicznych danych jonów, wymienianych między fazami. W przypadku zaistnienia stanu równowagi, przedstawionego równaniem (1.313), indywidual molekularnym wymienianym między metaliczną elektrodą a roztworem soli tego metalu jest jon M^{z+} , więc

$$(\bar{\mu}_{M^{z+}})_M = (\bar{\mu}_{M^{z+}})_R \quad (1.315)$$

Potencjały chemiczne jono M^{z+} w obu fazach wynoszą

$$(\bar{\mu}_{M^{z+}})_M = (\mu_{M^{z+}})_M + z F \varphi_M, \quad (1.316)$$

$$(\bar{\mu}_{M^{z+}})_R = (\mu_{M^{z+}})_R + z F \varphi_R. \quad (1.317)$$

Porównując te wyrażenia otrzymuje się zależność

$$(\mu_{M^{z+}})_R - (\mu_{M^{z+}})_M = z F (\varphi_M - \varphi_R) = z F \varphi_{M/R}. \quad (1.318)$$

W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem potencjał chemiczny jonów M^{z+} można powiązać z ich aktywnością

$$(\mu_{M^{z+}})_R = (\mu_{M^{z+}}^\ominus)_R + RT \ln a_{M^{z+}}, \quad (1.319)$$

gdzie $\mu_{M^{z+}}^\ominus$ - potencjał chemiczny w stanie standardowym.

Według konwencji zalecanej przez IUPAC jest to potencjał chemiczny składnika M^{z+} w roztworze doskonałym, w którym stężenie tego składnika wynosi 1 mol na 1 kg rozpuszczalnika. Podstawiając tę zależność do wzoru (1.318) otrzymuje się równanie

$$\varphi_{M/R} = \frac{(\mu_{M^{z+}}^\ominus)_R - (\mu_{M^{z+}})_M}{z F} + \frac{RT}{z F} \ln a_{M^{z+}}. \quad (1.320)$$

W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem potencjał chemiczny jonów w metalu jest również wielkością stałą

$$(\mu_{M^{z+}})_M = (\mu_{M^{z+}}^\ominus)_M = \text{const}, \quad (1.321)$$

ponieważ stanem standardowym reagenta w fazie stałej jest czyista substancja. Ze względu na stałość standardowych potencja-

łów chemicznych $(\mu_{M^{z+}}^\ominus)_R$ i $(\mu_{M^{z+}}^\ominus)_M$ wyrażenie $\frac{(\mu_{M^{z+}}^\ominus)_R - (\mu_{M^{z+}})_M}{z F}$ jest również stałe i równanie (1.320) ma postać

$$\varphi_{M/R} = \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}, \quad (1.322)$$

gdzie const - standardowy potencjał elektrody, tzn. potencjał występujący wówczas, gdy wszystkie reagenty biorące udział w procesie elektrodowym są w stanach standardowych.

Potencjał elektrody $\varphi_{M/R}$ (czyli tzw. napięcie Galvaniego) jest wielkością niemierzalną, ponieważ doprowadzenie przewodów od układu pomiarowego do elektrody i roztworu stwarza nowe granice faz: przewód-elektroda, przewód-roztwór i związane z nimi skoki potencjałów.

Potencjał elektrody φ jako wielkość nie dającą się wyznaczyć doświadczalnie należy wyraźnie rozróżniać od pojęcia potencjału półogniwa π , który jest wielkością mierzalną. Zgodnie z Konwencją Sztokholmską potencjał półogniwa jest siłą elektromotoryczną ogniwa o schemacie takim, że po prawej stronie znajduje się półogniwo badane, a po lewej standardowe półogniwo wodorowe. Jednocześnie przyjmuje się, że w ogniwie nie występuje potencjał dyfuzyjny. Standardowe półogniwo wodorowe składa się z blaszki platynowej, pokrytej czernią platynową, zanurzonej w roztworze jonów wodorowych o aktywności równej jedności i omywanej gazowym wodorem o aktywności ciśnieniowej równej 101325 Pa (1 atm). Potencjał takiego półogniwa przyjęto umownie jako zero w każdej temperaturze i w każdym rozpuszczalniku. Standardowe półogniwo wodorowe nie oznacza jednak (możliwego do zbudowania) rzeczywistego układu, lecz jest tylko umownym pojęciem.

Standardowe potencjały innych półogniw to, w myśl powyższej definicji, SEM ogniwa zbudowanego z danego półogniwa (w którym aktywności potencjałotwórczych jonów są równe jedności) i standardowego półogniwa wodorowego.

W literaturze elektrochemicznej omówioną SEM ogniwa nazywa się powszechnie nie tylko potencjałem półogniwa, ale także potencjałem elektrody, który w myśl przedstawionych powyżej rozważań jest niemierzalnym napięciem Galvaniego. IUPAC utożsamiała potencjał półogniwa z potencjałem elektrody i dlatego w dalszej części nazwy elektroda i półogniwo będą traktowane jako synonimy. Analogicznie równoważną nazwą potencjału stan-

standardowego jest potencjał normalny, którego wartości odniesione do temperatury 298 K są podawane w tablicach.

Na możliwość pomiaru potencjału pojedynczej elektrody wskazał Nernst, który w 1889 roku wyprowadził wzór na potencjał elektrody. Teoria Nernsta ma dziś jedynie znaczenie historyczne. Aby móc obliczać potencjały elektrod, należało dysponować jakąś elektrodą odniesienia. Nernst w roku 1897 zaproponował, aby potencjał normalny elektrody wodorowej, wykonanej z platyny pokrytej czernią platynową i zanurzonej w 1 N roztworze zawierającym jony wodorowe, przyjąć jako równy zeru. Takie określenie Nernsta nie było jednak jednoznaczne, ponieważ 1 N roztwory różnych kwasów wykazują różne wartości aktywności jonów wodorowych. Dlatego obecnie w definicji standardowej elektrody wodorowej uwzględniono pojęcie aktywności jonów wodorowych.

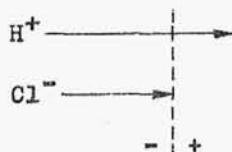
1.17.3. Potencjał dyfuzyjny

Gdy stykają się ze sobą dwa różne roztwory elektrolitów, na granicy zetknięcia powstaje różnica potencjałów (potencjał dyfuzyjny). Jony, których obecnością lub stężeniem różnią się oba rozpatrywane roztwory, dyfundują ze strefy większego stężenia do mniejszego, pod działaniem siły proporcjonalnej do gradientu stężenia poszczególnych jonów i z prędkością zależną od charakterystycznej ruchliwości danego jonu. Ponieważ jony mają różne ruchliwości, niewielkie rozsuniecie ładunków elektrycznych wynika z tendencji wyprzedzania wolniejszych jonów przez prędsze. To rozsuniecie ładunków jest przyczyną powstania potencjału dyfuzyjnego. Powstały potencjał dyfuzyjny działa w ten sposób, że prędsze jony są zwalniane, wolniejsze zaś przyspieszane aż do chwili, kiedy zostanie osiągnięty stan odpowiadający stałemu rozsunieniu ładunków.

Mogą występować różne typy potencjałów dyfuzyjnych:

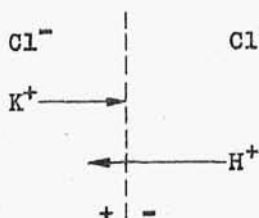
1. Stykające się roztwory zawierają ten sam elektrolit, lecz o różnych stężeniach, np. $0,1M^1$ HCl i $0,01M$ HCl

¹⁾ Stężenie roztworu, nazywane molarnością (molarity) i oznaczane literą M, jest równe liczbie moli substancji od. odnośnika na str. 159



W takim przypadku jony H^+ i Cl^- dyfundują z lewa na prawo. Ponieważ ruchliwość H^+ jest większa (co oznaczono dłuższą strzałką) H^+ wyprzedza Cl^- - prawa strona zetknięcia roztworów ładuje się dodatnio.

2. Roztwory zawierają różne elektrolity o wspólnym jonie i tym samym stężeniu, np. 0,1M KCl i 0,1M HCl



Nie zachodzi tu dyfuzja jonów Cl^- , gdyż stężenie ich po obu stronach jest takie same. Jony H^+ dyfundują szybciej na lewo niż jony K^+ na prawo, więc prawa strona granicy dwóch faz ładuje się ujemnie.

3. Oba roztwory różnią się zarówno składem, jak i stężeniem, np. 0,1M HCl i 0,05M KNO_3 .

Dokładne obliczenie potencjału dyfuzyjnego możliwe jest tylko w przypadku typu pierwszego, gdy graniczą ze sobą dwa roztwory o niewiele różniących się aktywnościach jednego i tego samego elektrolitu. Wtedy możemy założyć, że w tym zakresie stężeń $t_+^{(1)} = t_+^{(2)}$. Jeżeli jeszcze elektrolit jest symetryczny, oraz 1-1-wartościowy, czyli

$$a_+ = a_- = a, \quad z_+ = z_- = 1,$$

cd. odnośnika ze str. 158

rozpuszczonej w 1 dm³ roztworu. To stężenie zmienia się wraz ze zmianą temperatury, ponieważ zmienia się gęstość roztworu, a tym samym jego objętość. Wpływ temperatury wyeliminowano wprowadzając molalność (molality), równą liczbie moli substancji rozpuszczonej w kilogramie rozpuszczalnika.

W polskiej literaturze chemicznej często molarność nazywana jest stężeniem molowym, zaś molalność - molalnością.

to wtedy

$$\pi_d = \frac{RT}{F} (t_- - t_+) \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (1.323)$$

przy czym $a_1 > a_2$.

Zależność tę wyprowadził po raz pierwszy Henderson w 1908 roku. Potencjał dyfuzyjny jest to skok potencjału związany ze stanem stacjonarnym dyfuzji, a nie ze stanem termodynamicznej równowagi, więc wzór Hendersona nie jest wzorem termodynamicznym.

Potencjał dyfuzyjny typu drugiego można wyznaczyć ze wzoru Lewisa i Sargenta (1909 r.)

$$\pi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}, \quad (1.324)$$

gdzie: Λ_2, Λ_1 - przewodnictwa równoważnikowe dwu stykających się roztworów.

Potencjał dyfuzyjny można sprowadzić do minimum, stosując tzw. klucz elektrolityczny. Jego konstrukcja może być rozmaita. Najprostszym kluczem jest rurka w kształcie litery U wypełniona roztworem elektrolitu, którego jony dodatnie i ujemne mają w przybliżeniu jednakową ruchliwość, a tym samym prawie jednakowe liczby przenoszenia (wzór (1.308)). Jeśli liczby przenoszenia jonów elektrolitu wypełniającego klucz mają wartości bliskie 0,5, to potencjały dyfuzyjne na granicach klucz-roztwór są bardzo małe i najczęściej skierowane przeciwnie. Jako elektrolity do wypełnienia kluczy stosuje się: KCl, KNO_3 lub NH_4NO_3 . Roztwór w kluczu musi być stężony, aby prawie cały nabój płynący przez granicę obu roztworów był przenoszony przez jony klucza.

1.17.4. Typy elektrod (półogniw)

Największą grupę stanowią elektrody pierwszego rodzaju. Są one wykonane z metalu zanurzonego w roztworze potencjałotwórczych jonów. Metal może wymieniać jony z roztworem lub pełnić rolę przenośnika ładunku elektrycznego.

Do elektrod pierwszego rodzaju należą elektrody metaliczne, gazowe i redoksy.

Elektroda metaliczna jest utworzona z metalu zanurzonego w roztworze własnych jonów. Potencjał elektrody metalicznej oblicza się ze wzoru

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (1.325)$$

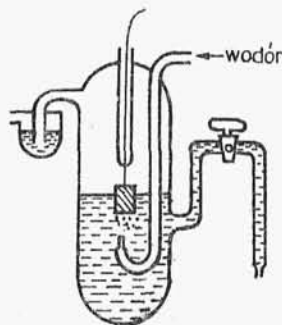
gdzie π_0 - potencjał normalny, tzn. potencjał, jaki wykazuje elektroda w stosunku do roztworu, gdy aktywność molalna potencjałotwórczych jonów jest równa jedności.

Zamiast czystego metalu można zastosować amalgamat, ale wtedy należy uwzględnić aktywność a_M danego metalu w amalgamacie ($a_M = 1$, gdy amalgamat jest roztworem nasyconym).

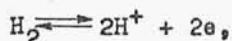
$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (1.326)$$

Elektrody metaliczne tylko w rzadkich przypadkach (np. Zn, Cd, Ag) osiągają stan równowagi i wykazują dobrą odtwarzalność potencjału. Dla większości elektrod wartość potencjału zmienia się z upływem czasu. Przyczyną tego jest ciągła zmiana stanu powierzchni elektrody, spowodowana naprężeniami mechanicznymi i obecnością na powierzchni tlenków oraz zaadsorbowanych gazów.

Elektrodą pierwszego rodzaju jest również elektroda wodorowa, którą stanowi platyna (blaszka pokryta czernią platynową) zanurzona (do 2/3 jej wysokości) w roztworze zawierającym jony wodorowe (rys.1.64). Elektroda jest omywana gazowym wodorem, który nasyca również roztwór. Na elektrodzie zachodzi proces



Rys.1.64



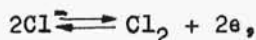
a więc potencjał tej elektrody wyraża się wzorem

$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{pH_2}}, \quad (1.327)$$

ponieważ $\pi_0 \equiv 0$. Platyna pełni rolę wymiennika elektronów, które są reagentem procesu elektrodowego.

Elektroda wodorowa jest niewygodna w użyciu, ze względu na konieczność stosowania bardzo czystego wodoru i ściśłego utrzymywania stałości jego ciśnienia i temperatury.

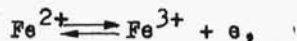
Elektrodą gazową pierwszego rodzaju jest także elektroda chlorowa, którą stanowi platyna (blaszka lub drut pokryte czernią platynową) zanurzona w roztworze zawierającym jony chlorkowe. Przez roztwór przepływa strumień gazowego chloru, który omywa platynę i nasycza roztwór. Na elektrodzie przebiega proces



więc wzór na potencjał elektrody przyjmuje postać

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{pCl_2}}{a_{Cl^-}^2}. \quad (1.328)$$

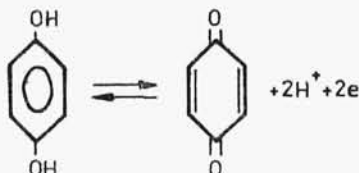
Do elektrod pierwszego rodzaju należą również elektrody redoks, w których zachodzi reakcja utleniania i redukcji. Tworzy je blaszka wykonana z platyny i zanurzona w roztworze zawierającym dwa potencjałotwórcze jony różniące się stopniem utlenienia, np. jony żelazawe i żelazowe. Dla tego przypadku reakcja elektrodowa jest następująca



a potencjał elektrody wyraża się wzorem

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}, \quad (1.329)$$

Do elektrod redoks należy również elektroda chinhydronowa, często stosowana w pomiarach pH (punkt 1.19). Stanowi ją gładki drut platynowy wstawiony do badanego roztworu, do którego dodano szczyptę chinhydronu. Chinhydron jest równocząsteczkową mieszaniną (a właściwie kompleksem molekularnym 1:1) chinonu i hydrochinonu. Na elektrodzie zachodzi proces



Potencjał takiego układu wyraża się równaniem

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{chin}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{hydrochin}}} \quad (1.330)$$

lub

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{chin}}}{a_{\text{hydrochin}}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (1.331)$$

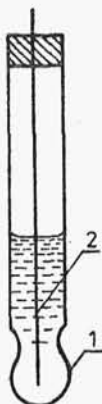
Ponieważ w roztworze nasyconym chinhydronem stosunek stężeń c_{chin} i $c_{\text{hydrochin}}$ jest równy jedności, to dla dostatecznie małej siły jonowej roztworu również stosunek aktywności chinonu i hydrochinonu jest stały; łącząc dwa pierwsze wyrazy prawej strony równania (1.331) otrzymuje się

$$\pi = \pi_0 \text{ chinhydr} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (1.332)$$

Elektroda chinhydronowa nie może być stosowana w obecności substancji redukujących lub utleniających, które zmieniają wzajemny stosunek stężeń jej składników oraz w roztworach mocno alkalicznych (powyżej $\text{pH} = 9$), gdyż zachodzi wówczas rozkład chinonu i łatwe utlenianie hydrochinonu tlenem z powietrza.

Do pomiarów wartości pH jest używana najczęściej elektroda szklana. Wykonał ją po raz pierwszy Klemensiewicz w 1908 roku. Jest to cienkościenna bańka 1 (rys.1.65), wykonana ze szkła

o wysokim przewodnictwie właściwym, wypełniona roztworem zawierającym jony wodorowe, w którym zanurzone elektrodę wyprowadzającą 2. Elektroda szklana należy do grupy elektrod membranowych. Po zanurzeniu jej w badanym roztworze powstaje półogniwo stężeniowe, w którym roztwory są przedzielone membraną przepuszczającą jedynie jony H_3O^+ . Jeżeli stężenie jonów wodorowych w obu roztworach jest różne, następuje dyfuzja jonów wodorowych w kierunku mniej zakwaszonego roztworu, wskutek czego bardziej zakwaszony roztwór łąduje się ujemnie.



Rys. 1.65

Ze względu na różnice w budowie, wyróżniamy trzy rodzaje elektrod szklanych:

- a) elektrodę wypełnia bufor z dodatkiem chinhydronu; elektrodą wyprowadzającą jest drut platynowy,
- b) elektrodę wypełnia 0,1N HCl; elektrodą wyprowadzającą stanowi elektroda chlorosrebrowa,
- c) elektrodę wypełnia bufor z takim dodatkiem chlorku sodowego, żeby roztwór względem NaCl był 0,1N; elektrodą wyprowadzającą jest elektroda chlorosrebrowa.

Potencjał elektrody szklanej można wyrazić wzorem

$$\pi = \pi_{0 \text{ szkl}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (1.333)$$

Elektroda szklana zawiera dwie powierzchnie graniczne szkło-roztwór. Gdyby $\pi_{0 \text{ szkl}}$ było jednakowe dla obu tych powierzchni, to różnica potencjałów między roztworami po obu stronach szklanej błonki byłaby zależna tylko od stosunku aktywności jonów wodorowych w tych roztworach. Tak jednak nie jest. Po zanurzeniu elektrody szklanej i elektrody porównawczej (takiej samej jak elektroda wyprowadzająca w elektrodzie szklanej) w takim roztworze, jaki wypełnia elektrodę szklaną, utworzy się ogniwo o sile elektromotorycznej różnej od zera. Tę siłę elektromotoryczną nazywamy potencjałem asymetrii. Jest on spowodowany nieidentycznością powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej szklanej błonki. Potencjał asymetrii ulega zmianom w okresie eksploatacji elektrody i dlatego elektrodę szklaną

należy zawsze kalibrować przed pomiarami we wzorcowych roztworach buforowych o znanym pH (punkt 1.19).

Charakterystyka elektrody szklanej (zależność SEM od pH) jest liniowa w zakresie od pH = 1 do pH = 9. W roztworach silnie zakwaszonych i silnie alkalicznych występują odstępstwa od prostoliniowości. Są one związane ze zmianą aktywności wody jako rozpuszczalnika w bardzo stężonych, zakwaszonych roztworach oraz z występowaniem tzw. błędu sodowego. Przyczyną powstania błędu sodowego elektrody szklanej w roztworach o wysokim pH jest przenikanie jonów Na^+ wraz z jonami H^+ z roztworu do szkła lub z powrotem.

Zaletami elektrody szklanej są: duża szybkość ustalania się jej potencjału, niezależność potencjału od obecności substancji redukujących czy utleniających i możliwość stosowania do roztworów gęstych lub półciekłych. Wadą elektrody szklanej jest jej delikatna budowa (cienka błonka szklana), wymagająca bardzo ostrożnego obchodzenia się z nią.

Ważną grupę elektrod stanowią elektrody drugiego rodzaju. Składają się one z metalicznej elektrody pokrytej warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu oraz z roztworu elektrolitu, zawierającego wspólny anion z tą trudno rozpuszczalną solą. Do najczęściej używanych elektrod drugiego rodzaju należą elektrody: chlorosrebrowa, kalomelowa, siarczanowa i tlenkowa.

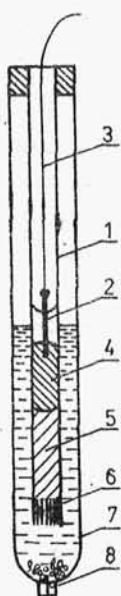
Elektrodą chlorosrebrową jest drut srebrny pokryty chlorkiem srebrowym i zanurzony w roztworze zawierającym jony chlorowe. Na elektrodzie zachodzi proces



a więc jej potencjał można wyrazić wzorem

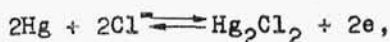
$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}. \quad (1.334)$$

Najczęściej używaną elektrodą drugiego rodzaju jest elektroda kalomelowa, przedstawiona na rys.1.66. Jest to rurka szklana 1, z zatopionym w środku drutem platynowym 2 (wysta-



Rys. 1.66

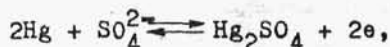
jącym poza miejsce zatopienia). Do platyny jest przyspawany drut srebrny 3. Stanowi on wyprowadzenie elektrody. Dolną część rurki 1 wypełnia się częściowo rtęcią 4, na którą nakłada się pastę utworzoną z rtęci utartej z kalomелеm i chlorkiem potasowym 5. Probówkę zatyka się koreczkiem z waty 6 i umieszcza się w szerszej probówce 7, wypełnionej nasyconym roztworem chlorku potasowego. Probówka posiada u dołu wtopione włókno azbestowe 8, poprzez które następuje kontakt elektryczny z roztworem. Na elektrodzie zachodzi proces



a jej potencjał obliczamy z zależności

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (1.335)$$

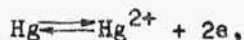
Elektroda siarczanowa jest zbudowana podobnie jak elektroda kalomelowa, z tym, że rtęć pokrywa siarczan rtęciawy, a roztwór zawiera jony SO_4^{2-} . Na elektrodzie przebiega proces sumaryczny



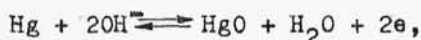
a więc jej potencjał wyraża wzór

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (1.336)$$

Elektroda tlenkowa tworzy rtęć pokryta tlenkiem rtęciowym i zanurzona w roztworze zawierającym jony OH^- . Na elektrodzie przebiegają procesy



dające równanie sumaryczne reakcji elektrodowej



której odpowiada potencjał

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \quad (1.337)$$

Elektroda tlenkowa jest stosowana do pomiarów w roztworach zasadowych.

Elektrody drugiego rodzaju odznaczają się stałością i od-
twarzalnością potencjału. Z tego względu znalazły one zasto-
sowanie do pomiarów potencjałów jako wzorcowe elektrody od-
niesienia.

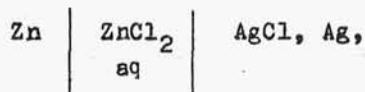
1.18. Termodynamika ogniów

Jeśli do zawiesziny chlorku srebrowego w roztworze chlorku
cynkowego doda się sproszkowanego cynku i mieszaninę reagentów
umieści się w kalorymetrze izotermicznym w temp. 298 K, to
wskutek przebiegu reakcji



ilość energii wymienionej na sposób ciepła między kalorymetrem
a osłoną przy zmianie liczby postępu reakcji o jeden wynosi
 $Q_1 = -232630 \text{ J} = \Delta H$.

Przypuśćmy, że reakcja (1.338) przebiega w ogniwie



w którym elektrody połączono poprzez opornik R o zmiennym opo-
rze (umożliwiającym zmianę szybkości rozładowywania tego ogni-
wa). Ogniwo to umieszczamy w temperaturze 298 K w kalorymetrze
izotermicznym (przedstawionym na rys. 1.67 w postaci naczynia
Dewara) i prowadzimy rozładowanie.