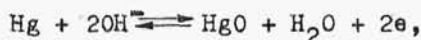


dające równanie sumaryczne reakcji elektrodowej



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.

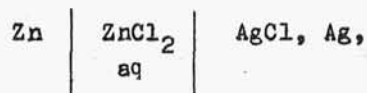
1.18. Termodynamika ogniów

Jeśli do zawiesiny 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



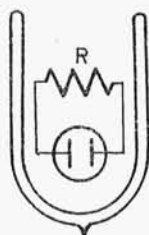
ilość energii wymienionej na sposób ciepła między kalorymetrem
a osłoną przy zmianie liczby postępu reakcji o jeden wynosi
 $Q_1 = -232630 \text{ J} = \Delta H$.

Przypuśćmy, że reakcja (1.338) przebiega w ogniwie

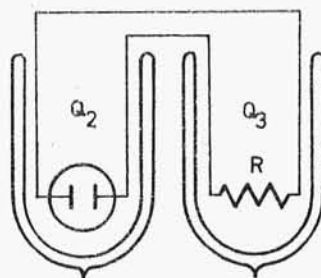


w którym elektrody połączono poprzez opornik R o zmiennym opo-
rze (umożliwiającym zmianę szybkości rozładowywania tego ogni-
wa). Ogniwo to umieszczamy w temperaturze 298 K w kalorymetrze
izotermicznym (przedstawionym na rys.1.67 w postaci naczynia
Dewara) i prowadzimy rozładowanie.

Ilość energii wymienionej na sposób ciepła między kalorymetrem a osłoną wynosi (w przeliczeniu na 1 mol przereagowanego cynku) również -232630 J , a więc jest identyczna z Q_1 i nie zależy od szybkości rozkładowywania ogniwa.



Rys. 1.67



Rys. 1.68

Wyobraźmy sobie teraz, że ogniwo umieszczone jest w jednym kalorymetrze, a opornik R w drugim (rys. 1.68) i prowadzi się rozkładowanie ogniwa z różnymi szybkościami. Energie wymienione z otoczeniem w obu kalorymetrach, równe Q_2 i Q_3 , zależą od szybkości rozkładowywania ogniwa, natomiast ich suma jest równa Q_1 i nie zależy od szybkości rozkładowywania. Ilość energii wymieniona na sposób ciepła między osłoną i kalorymetrem z opornikiem rośnie ze spadkiem szybkości rozkładowywania i osiąga maksymalną wartość $Q_3 = -189950 \text{ J}$ dla nieskończenie małej szybkości rozkładowywania. Natomiast ilość energii wymieniona na sposób ciepła między osłoną a kalorymetrem z ogniwem osiąga wtedy wartość minimalną, równą $Q_2 = -42680 \text{ J}$. Energia Q_3 , jako maksymalna użyteczna praca procesu izobarycznego i izotermicznego przebiegającego w ogniwie jest energią Gibbsa tej reakcji, czyli

$$\Delta G = -189950 \text{ J} \quad (\text{gdy } p, T = \text{const}).$$

Tę maksymalną, zewnętrzną pracę uzyskuje się wtedy, gdy spadek napięcia na oporniku R osiągnie wartość siły elektromotorycznej. Ponieważ praca elektryczna jest iloczynem wartości naboju przez różnicę potencjałów, więc

$$\Delta G = -\Delta z F E, \quad (1.339)$$

gdzie: Δz - liczba moli elektronów, które przepłyną w obwodzie zewnętrznym, gdy reakcja przebiegnie w takim stopniu, że liczba postępu reakcji $\Delta \xi$ zmieni się o jeden,

F - stała Faradaya,

E - siła elektromotoryczna ogniwa.

Z powyższych danych wynika, że

$$\Delta G = \Delta H - Q_2; \quad (1.340)$$

Q_2 jest energią wymienioną przez ogniwo z otoczeniem w warunkach odwracalnego rozładowania ($i \rightarrow 0$). Jest ona związana z entropią prowadzonej w ogniwie reakcji

$$Q_2 = T \Delta S. \quad (1.341)$$

Podczas przebiegu reakcji ogniwo może się ochładzać lub ogrzewać, zależnie od rodzaju reakcji. Jeśli się ochładza, czyli $Q_2 > 0$, to oznacza, że Q_3 ma bezwzględną wartość liczbową większą od Q_1 . Wtedy ΔS reakcji jest dodatnie. Łącząc równania (1.340) i (1.341) otrzymujemy podstawowe równanie Gibbsa-Helmholtza

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (1.342)$$

W rozpatrywanym ogniwie energia wymieniona z otoczeniem jest ujemna, podobnie jak zmiana entropii, która wynosi

$$\Delta S = -\frac{42680}{298} = -143,2 \text{ J/K}. \quad (1.343)$$

Jeśli proces rozładowywania ogniwa prowadzić nieodwracalnie ($R < \infty$), to ilość energii przekazanej w kalorymetrze z ogniwem rośnie ze spadkiem R .

Różniczkując równanie (1.339) względem temperatury otrzymuje się

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = -\Delta z F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (1.344)$$

a ponieważ

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = -\Delta S, \quad (1.345)$$

uzyskuje się

$$\Delta S = \Delta z F \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p. \quad (1.346)$$

Energia wymieniona przez ogniwo z otoczeniem w procesie odwracalnym dana jest wzorem

$$Q_2 = T \Delta S = \Delta z F T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (1.347)$$

Widać stąd, że ogniwa o dodatnim współczynniku temperaturowym $(\partial E / \partial T)_p > 0$ dostarczając energię elektryczną pobierają również energię od otoczenia. W przypadku ogniw o ujemnym współczynniku temperaturowym jest odwrotnie.

Znając energię Gibbsa reakcji i entropię reakcji można obliczyć entalpię reakcji (którą zwykle uzyskuje się przez pomiar kalorymetryczny)

$$\Delta H = -\Delta G + T \Delta S. \quad (1.348)$$

Uwzględniając równania (1.339) i (1.346) otrzymuje się

$$\Delta H = -\Delta z F \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]; \quad (1.349)$$

po przekształceniu

$$E = -\frac{\Delta H}{\Delta z F} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (1.350)$$

Jest to inna postać równania Gibbsa-Helmholtza.

Różniczkując równanie (1.339) względem ciśnienia uzyskuje się

$$\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial p} \right]_T = -\Delta z F \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T, \quad (1.351)$$

a ponieważ

$$\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial p} \right]_T = \Delta V, \quad (1.352)$$

to

$$-\Delta z F \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = \Delta V, \quad (1.353)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta V}{\Delta z F}. \quad (1.354)$$

Z równania (1.354) wynika, że SEM ogniwa tylko wtedy zależy od ciśnienia, gdy w ogniwie występują reagenty gazowe.

1.19. Pehametria

Koncepcja pH wprowadzona została przez Sørensen (1909 r.), który początkowo przyjął, że miarą kwasowo-zasadowych właściwości roztworu wodnego jest ujemny logarytm stężenia jonu wodorowego

$$\text{pH} \equiv -\log[\text{H}^+] = -\log c_{\text{H}^+}. \quad (1.355)$$

Niedługo po ogłoszeniu teorii Debye'a-Hückela, Sørensen wprowadził nową definicję pH

$$\text{pH} \equiv \log a_{\text{H}^+}. \quad (1.356)$$

W rozcieńczonych wodnych roztworach, z jakimi mamy do czynienia w analizie (poniżej 1 M), można bez większego błędu przyjąć, że aktywność jonów H^+ jest równa stężeniu tych jonów. Wynikające z tego powodu różnice wartości pH są mniejsze od 0,04 jednostki pH, czyli znacznie poniżej wymaganej dokładności pomiarów (tylko nieliczne pehametry, np. firmy Pehameter czy Beckmann pozwalają mierzyć pH z dokładnością do 0,01 jednostki pH).

Podstawowymi wzorcami pH są wodne roztwory buforowe. Są to mieszaniny słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą lub mieszaniny słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, które zachowują stałe pH. Jako przykład rozpatrzmy bufor octanowy.

Jest to wodny roztwór kwasu octowego i octanu sodowego. Octan sodowy jest mocnym elektrolitem, a więc jest całkowicie zdysocjowany na jony. Zakładamy stałość temperatury. Kwas octowy (słaby elektrolit) dysocjuje według równania

