

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

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

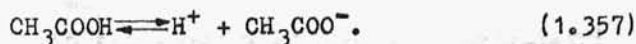
Niedługo po ogłoszeniu teorii Debye'a-Hückela, Sørensen wprowadził nową definicję pH

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

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



Stała równowagi tego procesu wynosi

$$K_c = \frac{c_{H^+} c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}}, \quad (1.358)$$

gdzie: K_c - stała równowagi odniesiona do stężeń molowych,

c_{H^+} - stężenie molowe jonów wodorowych,

$c_{CH_3COO^-}$ - stężenie molowe jonów octanowych,

c_{CH_3COOH} - stężenie molowe kwasu octowego.

Stąd

$$c_{H^+} = K_c \frac{c_{CH_3COOH}}{c_{CH_3COO^-}}. \quad (1.359)$$

Wobec znikomo małej dysocjacji kwasu octowego, zmniejszonej dodatkowo obecnością jonu octanowego pochodzącego z rozpuszczonej soli

$$c_{CH_3COOH} = c_{kw}. \quad (1.360)$$

Z małym błędem można przyjąć, że jony octanowe pochodzą tylko z dysocjacji octanu sodowego, co daje

$$c_{CH_3COO^-} = c_s. \quad (1.361)$$

Podstawiając zależności (1.360) i (1.361) do równania (1.359) otrzymuje się

$$c_{H^+} = K_c \frac{c_{kw}}{c_s}. \quad (1.362)$$

Po zlogarytmowaniu i przekształceniu równania (1.362) uzyskuje się

$$pH = pK_c + \log_{10} \frac{c_s}{c_{kw}}. \quad (1.363)$$

Przeprowadzając podobne rozumowanie dla roztworu buforowego zawierającego słabą zasadę i jej sól mocnego kwasu można wykazać, że pH takiego buforu wynosi

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

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

c_{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_{kw}/c_B i c_B/c_{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 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 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