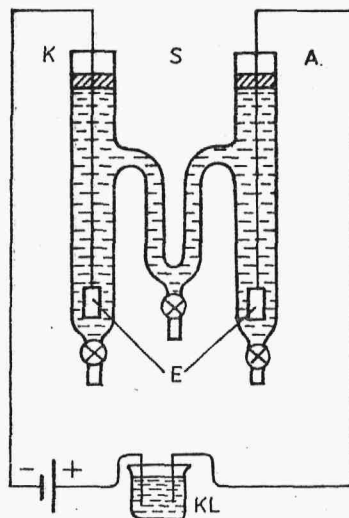


np.: w roztworach chlorków - elektrod kalomelowych, w roztworach siarczanów - siarczanowych i w roztworach kwaśnych - elektrod wodorowych. Wadą metody pomiaru przewodnictwa za pomocą prądu stałego jest ograniczone jej zastosowanie, sprowadzające się tylko do takich roztworów elektrolitów, dla których można dobrać nie polaryzujące się elektrody.

2.12. Wyznaczanie liczb przenoszenia jonów

Pierwszą metodą wyznaczania liczb przenoszenia jonów zaproponował Hittorf. W aparacie przedstawionym na rys.2.25 badał on zmianę stężeń elektrolitu w przestrzeniach: anodowej, środkowej i katodowej, na skutek przepływu prądu. Sposób wyznaczania liczb przenoszenia na podstawie doświadczalnie uzyskanych zmian stężenia jest w pewnym stopniu zależny od rodzaju procesów zachodzących na obu elektrodach. Przed włączeniem prądu stężenie elektrolitu w całym elektrolizatorze (rys.2.25 - w części anodowej A, w części katodowej K i w części środkowej S), było jednakowe.



Rys.2.25

Rozpatrzmy elektrolizę przebiegającą w aparacie Hittorfa (rys.2.25), gdy elektrody E wykonane są ze srebra, a elektrolitem jest AgNO_3 . Zbilansujmy procesy przebiegające w poszczególnych częściach elektrolizera, jeśli przez roztwór przepływnie ładunek jednego faradaya (pomiar ładunku za pomocą kulometru KL) - tabela 2.1.

Z przedstawionego bilansu wynika, że w przestrzeni anodowej przybywa liczba gramorównoważników AgNO_3 , proporcjonalna do liczby przenoszenia jonu NO_3^- (t_-). Natomiast z przestrze-

Tabela 2.1

	Przestrzeń anodowa	Przestrzeń środkowa	Przestrzeń katodowa	
Anoda (+)	Ag → 1 gramorównow. Ag ⁺ t ₊ gramorównow. Ag ⁺ →	t ₊ gramorównow. Ag ⁺ → t ₋ gramorównow. NO ₃ ⁻ ←	1 gramorównow. Ag ⁺ → t ₋ gramorównow. NO ₃ ⁻ ←	Katoda (-)
Bilans				
	Ag ⁺ : +1 - t ₊ = +t ₋ NO ₃ ⁻ : +t ₋ Σ przybywa t ₋ AgNO ₃	Ag ⁺ : +t ₊ - t ₊ = 0 NO ₃ ⁻ : +t ₋ - t ₋ = 0 Σ bez zmian	Ag ⁺ : -1 + t ₊ = -t ₋ NO ₃ ⁻ : -t ₋ Σ ubywa t ₋ AgNO ₃	

Tabela 2.2

Pt	t_+ gramorównow. $\text{Ag}^+ \longrightarrow$	t_+ gramorównow. $\text{Ag}^+ \longrightarrow$	Pt
Anoda (+)	\longleftarrow	t_- gramorównow. $\text{NO}_3^- \longleftarrow$	t_- gramorównow. $\text{NO}_3^- \longleftarrow$
	1 gramorównow. $\text{NO}_3^- \longleftarrow$		1 gramorównow. $\text{Ag}^+ \longrightarrow$
Katoda (-)			
Bilans			
$\text{Ag}^+:$ $-t_+$ $\text{NO}_3^-:$ $-1 + t_- = -t_+$ $\sum \text{ubywa } t_+ \text{ AgNO}_3$	$\text{Ag}^+:$ $+t_+ - t_+ = 0$ $\text{NO}_3^-:$ $+t_- - t_- = 0$ $\sum \text{bez zmian AgNO}_4$	$\text{Ag}^+:$ $-1 + t_+ = -t_-$ $\text{NO}_3^-:$ $-t_-$ $\sum \text{ubywa } t_- \text{ AgNO}_3$	

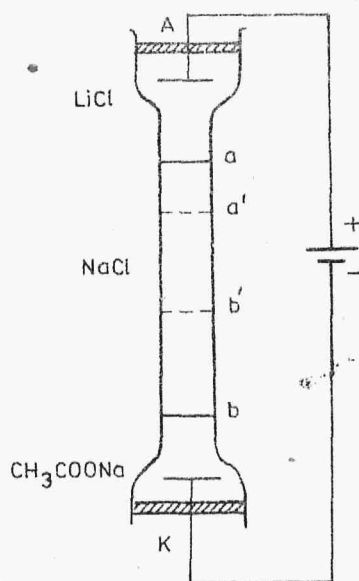
ni katodowej ubywa taka sama liczba gramorównoważników NO_3^- (t_-).

Rozpatrzmy jeszcze elektrolizę roztworu AgNO_3 , gdy elektrody są platynowe (tabl.2.2).

Z bilansu tego wynika, że stosunek liczb gramorównoważników AgNO_3 opuszczających przestrzeń anodową do liczby gramorównoważników opuszczających przestrzeń katodową jest równy t_+/t_- . Zatem, mierząc spadek stężenia AgNO_3 w przestrzeni anodowej i oznaczając ilość wydzielonego na katodzie srebra można znaleźć liczby przenoszenia jonów Ag^+ i NO_3^- .

Dogodniejszą metodą jest wyznaczania liczb przenoszenia jonów metodą ruchomej granicy. Metodę tę ilustruje rys.2.26.

W celu określenia liczby przenoszenia jonów Na^+ i Cl^- wypełniamy przestrzeń katodową roztworem indykatora posiadającego wspólny kation z NaCl (np. octanem sodowym), przestrzeń środkową roztworem NaCl , a przestrzeń anodową indykatozem mającym wspólny anion z NaCl (np. chlorkiem litowym). Elektrolizer należy napełnić tak, aby między roztworami powstały wyraźne granice (rys.2.26) (poziom a i b). Granice rozdziła roztworów nie ulegną rozmyciu, o ile podczas przepływu prądu prędkości migracji jonów wskaźnikowych będą w przybliżeniu równe prędkościom migracji jonów badanych. Warunek ten dla poziomu a będzie spełniony, o ile spełniona będzie zależność



Rys.2.26

$$\frac{t_{\text{Na}^+}}{c_{\text{równow Na}^+}} = \frac{t_{\text{Li}^+}}{c_{\text{równow Li}^+}}, \quad (2.22)$$

zwana funkcją regulującą Kohlrauscha. Wynika to z zależności (1.308). Skoro stosunek liczby przenoszenia jonu do jego stę-

żenia równoważnikowego jest proporcjonalny do prędkości jonu, to jeżeli iloraz t/c jest dla dwóch jonów równy, to ich prędkości też muszą być równe.

W wyniku przepływu prądu granice faz przesuną się o odcinki aa' i bb' , a ponieważ w roztworze NaCl gradient potencjału ma stałą wartość, to odcinki te będą proporcjonalne do ruchliwości jonów u_{Na^+} i u_{Cl^-} . Czyli

$$\frac{aa'}{aa' + bb'} = \frac{u_{Na^+}}{u_{Na^+} + u_{Cl^-}} = t_{Na^+} \quad (2.23)$$

$$\frac{bb'}{aa' + bb'} = \frac{u_{Cl^-}}{u_{Cl^-} + u_{Na^+}} = t_{Cl^-} \quad (2.24)$$

W praktyce unika się wyszukiwania dwóch roztworów indykatorów i obserwuje się ruch jednej granicy.

Jeżeli przez rozważany elektrolizer przepłynie 1 faraday ładunku elektrycznego, to przez każdy przekrój roztworu powinno przepłynąć w jednym kierunku t_+ gramorównoważnika kationu. Dla roztworu o stężeniu c gramorównoważników kationu w jednostce objętości, podczas przepływu 1 faradaya naboju granica powinna się przesunąć o objętość t_+/c . Gdy przez roztwór przepłynie Q kulombów, to granica przesunie się o objętość

$$V = \frac{Q t_+}{F c} \quad (2.25)$$

Jeżeli powierzchnia przekroju elektrolizera, w którym przesuwają się granice, wynosi $s \text{ cm}^2$, a droga, którą przebyła granica podczas przepływu Q kulombów - $l \text{ cm}$, to:

$$V = l s \quad (2.26)$$

Zatem

$$t_+ = \frac{l s F c}{Q} \quad (2.27)$$

Jeżeli kationy indykatora powstają na skutek rozpuszczania się anody (np. Ag, Cu, Cd), to nie trzeba wtedy stosować specjalnego roztworu indykatora.

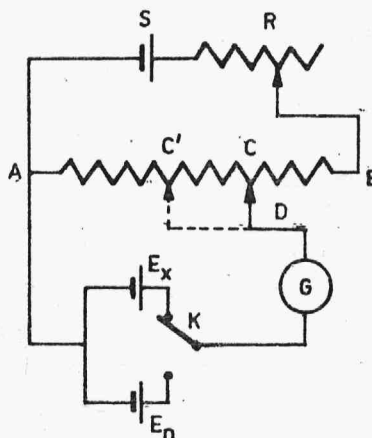
Wartości liczb przenoszenia jonów, wyznaczone metodą ruchomej granicy, są jednak tak, jak i wyznaczone metodą Hittorfa, liczbami pozornymi, ponieważ w wyniku wędrówki cząsteczek rozpuszczalnika zmienia się objętość, o którą przesuwa się granica.

Ilości przeniesionego rozpuszczalnika solwującego jony, np. wody, można wyznaczyć dodając do elektrolitu substancji obojętnej (np. sacharozy lub mocznika), która nie jest przenoszona przez prąd. Jeśli cząsteczki wody nie będą przenoszone przez jony, to stężenie substancji obojętnej po elektrolizie będzie stałe w całym roztworze. Na tej podstawie można obliczyć ilość przeniesionej wody, a następnie wyliczyć rzeczywiste liczby przenoszenia badanych jonów.

2.13. Pomiar siły elektromotorycznej ogniwa

Siła elektromotoryczna ogniwa nie może być zmierzona za pomocą zwykłego woltomierza, gdyż przyrząd ten wykazuje zawsze pewien pobór mocy. Pomiar bezprądowy zapewnia kompensacyjna metoda, opracowana przez Poggendorffa w 1841 roku. Zaproponowany przez niego układ pomiarowy przedstawia rys. 2.27.

Drut potencjometryczny AB o jednolitym oporze (tj. proporcjonalnym do długości) jest zaopatrzony w skalę, na której odczytuje się położenie kontaktu ślizgowego. Do końców drutu AB przyłożone jest napięcie z zewnętrznego źródła napięcia S,



Rys. 2.27

którym jest najczęściej akumulator. Musi ono być większe niż SEM badanych ogniw. Wielkość spadku napięcia między punktami A i B możemy regulować opornikiem R. Za pomocą przełącznika K, w obwód włącza się najpierw nie znane ogniwo E_x i kontaktem

ślizgowym D poszukuje się takiego punktu C, aby prąd nie płynął przez galwanometr G. Nastąpi to wtedy, gdy spadek napięcia między punktami A i C będzie równy SEM ogniwa badanego. Jeżeli drut AB jest jednorodny na całej swej długości i punkt zerowy skali jest w punkcie A, to opór jest proporcjonalny do długości, a przy stałym natężeniu prądu płynącego z akumulatora spadek napięcia na drucie AB jest również proporcjonalny do długości. Następnie przełącznikiem K włącza się ogniwo wzorcowe (o znanej SEM) i znajduje nowy punkt C', dla którego galwanometr wskaże zero. Ponieważ natężenie prądu w obu przypadkach jest takie samo, więc

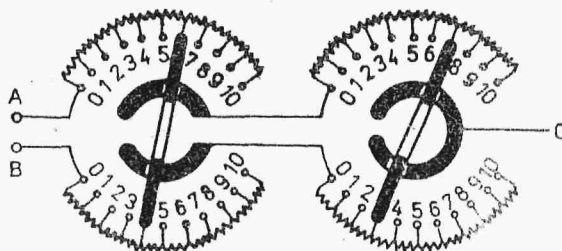
$$\frac{E_x}{E_n} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AC'}}, \quad (2.28)$$

czyli

$$E_x = E_n \frac{\overline{AC}}{\overline{AC'}}. \quad (2.29)$$

Skala drutu potencjometrycznego może odpowiadać bezpośrednio SEM w sposób następujący. Całą skalę między punktami AB dzieli się np. na 1500 części, co odpowiada w ten sposób 1500 mV. Jeśli teraz ustawimy kontakt ślizgowy D na podziałce 1018 i jako ogniwa wzorcowego użyjemy ogniwa normalnego Westona, którego SEM wynosi 1018 mV, to możemy opornikiem R doprowadzić do kompensacji i dzięki temu uzyskać skalę, której jedna podziałka odpowiada 1 mV. Ta zasada jest stosowana w produkowanych typach kompensatorów.

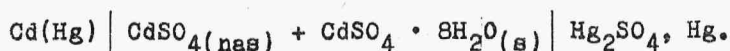
Obecnie większość pomiarów SEM wykonuje się za pomocą specjalnych kompensatorów opartych na metodzie Poggendorffa, nazywanych kompensatorami dekadowymi Feussnera (rys. 2.28).



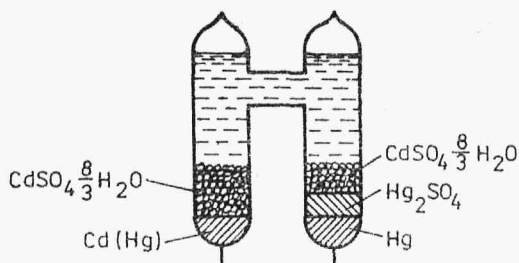
Rys. 2.28

Zasada działania kompensatora Feussnera polega na tym, że drut oporowy AB z kompensatora Poggendorffa został tutaj zastąpiony cewkami oporowymi połączonymi szeregowo w dekady. Oporność cewki w dekadzie drugiej jest o rząd wielkości mniejsza niż w dekadzie pierwszej, więc spadek napięcia na drugiej dekadzie jest równy spadkowi napięcia na jednej cewce z dekady pierwszej. Przy 6 dekadach połączonych szeregowo możemy odczytywać SEM z dokładnością 10^{-6} V. Z rys.2.28 wynika, że niezależnie od położenia przełączników w dekadach, suma oporów cewek między punktami A i B jest taka sama, a punkt C reprezentuje położenie kontaktu ślizgowego między punktami A i B.

Do skalowania kompensatorów używa się ogniwa normalnego Westona (patent niemiecki z 1892 r.). Może być ono przedstawione następująco

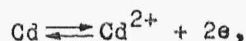


Elektrodą ujemną jest amalgamat kadmu. Amalgamat zawiera 12,5% wag. kadmu i składa się z dwóch faz nasyconych, odpowiednio - kadmem w rtęci i rtęcią w kadmie. Elektrode dodatnią stanowi rtęć pokryta warstwą siarczanu rtęciowego utartego z rtęcią. Elektrolitem jest nasycony roztwór siarczanu kadmowego, zawierający nadmiar kryształów tej soli, zapewniający nasycenie roztworu w każdej temperaturze. Roztwór ten jest również nasycony w stosunku do siarczanu rtęciowego. Elektrody i elektrolit umieszczone są zwykle w naczynku szklanym w kształcie litery H (rys.2.29).

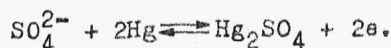


Rys.2.29

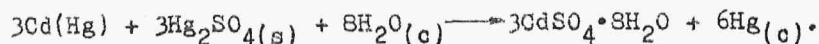
Na amalgamatowej elektrodzie kadmowej przebiega proces



a na elektrodzie siarczanowej



Dają one reakcję sumaryczną



SEM ogniwa Westona wynosi w temperaturze 293 K (20°C) 1,01830 V i zmienia się bardzo niewiele ze zmianą temperatury.

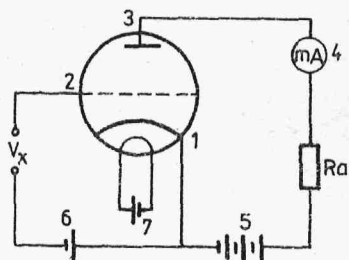
Podczas pomiaru SEM metodą kompensacyjną, z ogniwa czerpie się prąd o natężeniu 10^{-8} ÷ 10^{-9} A (czułość galvanometru). Tak małe prądy nie zmieniają jednak potencjałów elektrod, które nazywane są odwracalnymi (punkt 1.17). Czerpany z ogniwa podczas pomiaru prąd można jeszcze zmniejszyć do 10^{-14} A, stosując miliwoltomierze lampowe o bardzo dużej oporności wejściowej (powyżej 100 MΩ).

2.14. Pomiar pH

Pomiar pH metodą elektryczną sprowadza się do określenia siły elektromotorycznej ogniwa utworzonego (punkt 1.18) z elektrod: wskaźnikowej i porównawczej, zanurzonych w badanym roztworze. Do tego celu używa się specjalnego typu potencjome-

trów, zwanych pehametrami. Pehametry mogą być: kompensacyjne bezlampowe, kompensacyjne lampowe typu zerowego lub typu wychyleniowego.

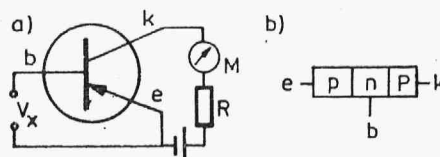
Do pomiaru SEM ogniw o dużym oporze wewnętrznym (rzędu 100 MΩ) stosuje się układ z triodą (lub pentodą) jako wzmacniaczem prądu stałego. SEM ogniwa jest równe napięciu V_x . Układ do pomiaru takiego napięcia przedstawia rys.2.30.



Rys.2.30

Wzmacnianie przez triodę polega na tym, że niewielkie zmiany napięcia między siatką 2 i katodą 1 w optymalnych warunkach pracy powodują duże zmiany prądu anodowego (anoda 3), wskazywanego przez miliamperomierz magnetoelektryczny 4. Obwód anodowy jest zasilany baterią 5. Bateria siatkowa 6 zapewnia pracę w najdogodniejszym punkcie charakterystyki lampy, a bariera 7 służy do ogrzewania katody 1 o pośrednim żarzeniu.

We współczesnych wzmacniaczach zamiast lamp elektronowych używa się wzmacniaczy tranzystorowych. Tranzystor zbudowany jest z trzech warstw półprzewodników w kryształ germanu, do którego odpowiednio wprowadzone są domieszki. German z domieszką arsenu jest półprzewodnikiem typu n, a z domieszką indu półprzewodnikiem typu p. W tranzystorze są trzy obszary (elektrody) wykonane kolejno z półprzewodników p, n i p lub n, p i n (kolektor, baza, emiter). Istota wzmocnienia prądu w tranzystorze polega na tym, że bardzo mały prąd płynący w obwodzie emiter-baza powoduje przepływ znacznie większego prądu w obwodzie emiter-kolektor. Obwód bazy i obwód kolektora można różnie zrealizować. Najczęściej stosowany jest układ ze wspólnym emiterem (WE). Zapewnia on największą stabilność pracy.



Rys.2.31

Uproszczony schemat układu pehametrycznego z zastosowaniem wzmacniacza tranzystorowego przedstawia rys.2.31a, natomiast rys.2.31b - schemat tranzystora typu pnp. Na rysunku tym wprowadzono następujące oznaczenia: b - baza, e - emiter, k - kolektor, M - miernik, R - opornik, V_x - mierzone napięcie. Układ ten służy do mierzenia napięcia V_x , które jest równe SEM ogniwa, utworzonego z elektrod: wskaźnikowej i porównawczej oraz z roztworu o szukanym pH. Należy zaznaczyć, że w urządzeniu takim sygnał mierzony jest przekształcany na sygnał cyfrowy.

Obecnie produkowany jest w kraju przez Centrum Komputerowych Systemów Automatyki i Pomiarów nowoczesny pehametr cyfrowy N-517. Z firm zagranicznych, których pehametry spotykamy

w Polsce, należy wymienić: węgierską firmę Radelkis i duńską Radiometer.

Obsługę pehametrów omówimy na przykładzie pehametru firmy Radelkis typu OP-240/1.

Przed rozpoczęciem pomiaru wykonujemy następujące czynności:

- 1) włączamy zasilanie,
- 2) ustawiamy kompensator temperatury pokrętkiem TEMPERATURE °C na odpowiedniej podziałce (kompensator temperatury jest dodatkowym regulowanym opornikiem włączonym w obwód wzmacniacza),
- 3) podłączamy elektrody: kalomelową do gniazdka "R", a szklaną do gniazdka "G",
- 4) opłukujemy kilkakrotnie obie elektrody wodą destylowaną i delikatnie wycieramy je bibułą,
- 5) napełniamy naczynko roztworem wzorcowym o znanym pH, możliwie zbliżonym do wartości pH, które chcemy mierzyć,
- 6) podstawiamy naczynko pod elektrody tak, aby cała membrana elektrody szklanej była zanurzona,
- 7) ustawiamy przełącznik zakresów pracy OPERATION na zakres pomiarowy odpowiedni do wartości pH wzorcowego roztworu buforowego,
- 8) następnie pokrętkiem BUFFER ustawiamy wskazówkę miernika na wartość pH roztworu wzorcowego,
- 9) przedstawiamy przełącznik OPERATION na zero (czynność tę powtarzamy przed wszystkimi manipulacjami z elektrodami i wymianami roztworu),
- 10) wymieniamy w naczynku roztwór wzorcowy na roztwór badany (naczynko po roztworze wzorcowym należy trzykrotnie wypłukać wodą destylowaną i trzykrotnie niewielką ilością badanego roztworu),
- 11) ponownie ustawiamy przełącznik OPERATION na stosowany zakres i odczytujemy na skali wartość pH badanego roztworu,
- 12) po skończonym pomiarze przestawiamy przełącznik OPERATION ponownie na zero.

Pehametr firmy Radelkis OP-204/1 posiada ekspander skali (przycisk PH SENSIVITY Exp), dzięki któremu można siedmiokrotnie rozciągnąć skalę. Pehametr ten może być również używany

jako miliwoltomierz do pomiaru napięcia w zakresie $-1300 \text{ mV} \div +1500 \text{ mV}$ w podzakresach co 300 mV .

Zasady obsługi różnych typów pehametrów są podobne.

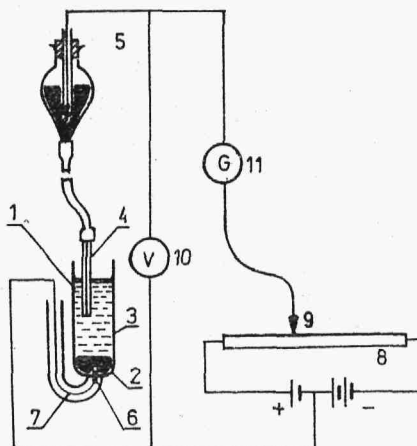
2.15. Polarografia

2.15.1. Polarografia stałoprądowa

Podstawy polarografii, która opiera się na właściwościach krzywych: natężenie prądu-potencjał, opracował Heyrovsky w 1922 roku. Krzywe polarograficzne otrzymuje się mierząc wartości natężenia prądu płynącego przez naczynko polarograficzne dla różnych wartości przykładanego do elektrod napięcia, w układzie przedstawionym na rys.2.32.

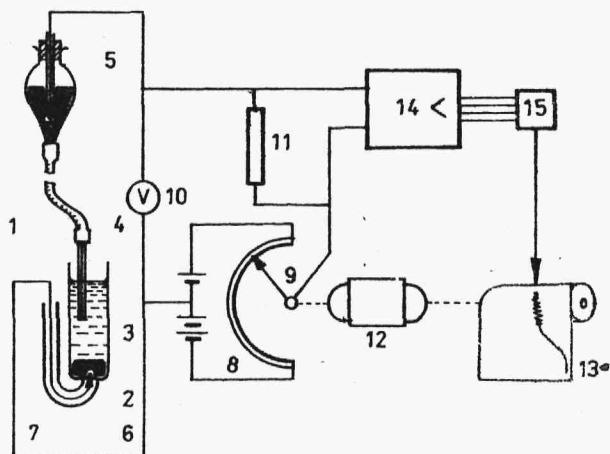
Do naczynka polarograficznego 1 nalewa się rtęć 2 i badany roztwór 3 oraz umieszcza w roztworze elektrodę kropłową 4, połączoną elastycznym węzłem z naczyniem z rtęcią 5. Napięcie do elektrody kropłowej doprowadza się przez naczynie z rtęcią 5, zaś do anody 2 poprzez drut platynowy 6 wtopiony w dno naczynka i dolutowany do niego drut srebrny 7. Do końcówek potencjometru 8 przyłożone jest napięcie z baterii lub prostownika. Przesuwanie suwaka 9 potencjometru 8 z lewa na prawo zmienia napięcie elektrolizy (a tym samym potencjał elektrody kropłowej) od $+2 \text{ V}$ do -4 V . Wielkość napięcia odczytuje się za pomocą woltomierza 10, a wartość natężenia prądu płynącego przez elektrolizer wskazuje galwanometr 11.

Obecnie te czynności wykonuje się automatycznie za pomocą przyrządu zwanego polarografem (rys.2.33). Różni się on od



Rys.2.32

opisanego układu tym, że suwak 9 potencjometru 8 jest przesuwany za pomocą silnika synchronicznego 12. Obrót suwaka jest zsynchronizowany z przesuwem taśmy papierowej 13. Zamiast galvanometru mamy wzorcowy opornik 11, o wartości $10^4 \Omega$, połączony szeregowo z naczynkiem. Miarą natężenia prądu jest spadek napięcia na oporniku 11, który podaje się na wzmacniacz 14.



Rys.2.33

Wzmacniacz uruchamia dwufazowy silnik 15 przesuwający pisak, który na taśmie papierowej 13 kreśli krzywą $I = f(V)$, zwaną polarogramem.

W polarografii zmiana napięcia elektrolizy jest równa zmianie potencjału elektrody kroplowej, ponieważ potencjał anody jest stały. Stałość potencjału uzyskuje się dzięki temu, że powierzchnia anody jest dużo większa od powierzchni kropli rtęci. Potencjał anody jest funkcją składu roztworu i jego stężenia. Gdy roztwór zawiera jony chlorkowe, to anoda ma potencjał elektrody kalomelowej (wzór (1.335)), ponieważ nawet niewielki prąd, jaki płynie przez naczynko polarograficzne, wydziela na anodzie chlor, który z rtęcią daje kalomel. Wobec znikomej rozpuszczalności kalomelu, nawet bardzo cienka jego warstwa na powierzchni rtęci wystarcza do utworzenia elektrody kalomelowej. W roztworze zawierającym jony SO_4^{2-} potencjał anody rtęciowej będzie również stały i przyjmie wartość potencjału elektrody siarczanowej, odpowiadającego danemu stężeniu

jonów (wzór (1.336)). W roztworze wodorotlenków anoda jest elektrodą tlenkową. Jej potencjał można obliczyć z zależności (1.337).

Podczas wykonywania polarogramu, do wnętrza kapilary nie może dostać się ciecz, w której kapilara jest zanurzona. Dlatego na początku doświadczenia najpierw podnosi się zbiornik z rtęcią, uruchamiając jej wypływ i dopiero wtedy zanurza się kapilarę w roztworze. Odpowiednio, także po zakończeniu pomiarów najpierw wyjmuje się kapilarę, suszy ją bibułą filtracyjną i przenosi do naczynia pomocniczego. Wtedy dopiero można opuścić zbiornik z rtęcią na poziom spoczynkowy. Taka kolejność postępowania wynika z istnienia tzw. ciśnienia zwrotnego, spowodowanego siłami napięcia powierzchniowego.

Objętość rtęci wypływającej pod ciśnieniem p z kapilary o promieniu r i długości l w czasie t określa równanie Poiseuille'a

$$V = \frac{\pi r^4 p t}{8 l \eta}. \quad (2.30)$$

Gdybyśmy sprawdzili słuszność prawa Poiseuille'a, w przypadku gdy wylot kapilary jest zanurzony w rtęci oraz gdy kapilara jest umieszczona w powietrzu, stwierdzilibyśmy, że w drugim przypadku (mimo jednakowych różnic poziomów) objętość wypływającej rtęci jest mniejsza. Układ zachowuje się tak, jak gdyby działające ciśnienie było mniejsze. Jest ono istotnie mniejsze od ciśnienia hydrostatycznego słupa rtęci, ponieważ kuleczka rtęci wisząca u wylotu kapilary, na skutek dużego napięcia powierzchniowego wywiera ciśnienie zwrotne skierowane w przeciwnym kierunku. Wartość tego ciśnienia wyraża się wzorem

$$p_{\text{zwr}} = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.31)$$

gdzie: σ - napięcie powierzchniowe rtęci,

r - promień kropli w określonym stadium jej wzrostu.

Napięcie powierzchniowe rtęci wynosi w temp. 298 K dla granicy faz rtęć-powietrze $0,465 \text{ J/m}^2$, a dla granicy faz rtęć-woda $0,375 \text{ J/m}^2$, co odpowiada 2,7 cm słupa rtęci ciśnienia zwrotnego. Jeżeli zbiornik z rtęcią będziemy spuszczać,

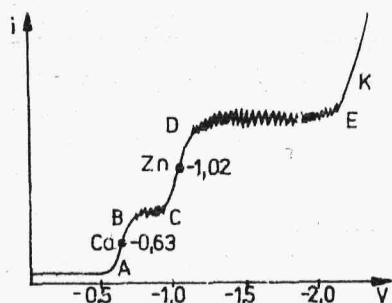
to przy pewnej różnicy poziomów h , rtęć przestanie wypływać z kapilary. Ciśnienie, pod którym krople rtęci już nie narastają i nie urywają się, nazywamy ciśnieniem krytycznym, a wysokość h określamy wzorem

$$h = \frac{2\sigma}{g \rho r}, \quad (2.32)$$

gdzie: ρ - gęstość rtęci,

g - przyspieszenie ziemskie.

W zależności od napięcia powierzchniowego rtęci w danym ośrodku, rtęć wypływa z kapilary w postaci mniejszych lub większych kropelek. Przy większym napięciu powierzchniowym na granicy faz rtęć-ośrodek (np. w powietrzu), "szyjka" kropelki rtęci (o promieniu równym promieniowi kapilary) może udźwignąć większą kroplę, natomiast przy mniejszym napięciu powierzchniowym (np. w badanej cieczy) odrywanie kropelek następuje częściej. Czas trwania kropli będzie ulegał również zmianie, jeżeli pomiędzy kropłową elektrodą a anodą przyłożymy napięcie.



Rys.2.34

Zależność tę wyraża krzywa elektrokapilarna (punkt 1.22).

Typowy polarogram jest przedstawiony na rys.2.34. Jest to polarogram roztworu zawierającego 0,005N CdCl_2 , 0,005N ZnCl_2 w 1N roztworze KCl. Rozpatrzmy dokładnie przebieg tej krzywej. Do elektrod przykładamy napięcie wzrastające od zera. Ujemny potencjał elektrody kropłowej

zwiększa się, gdyż tylko ta elektroda ulega polaryzacji. Natężenie prądu wzrasta bardzo nieznacznie. Ten wzrost prądu spowodowany jest redukcją śladów redukujących się substancji, ale głównie ładowaniem się kondensatora, jakim jest podwójna warstwa elektryczna wokół tworzącej się periodycznie kropelki rtęci. Należy wyjaśnić, że podwójna warstwa elektryczna ma grubość rzędu promienia jonu solwatowanego, czyli jest o wiele rzędów wielkości cieńsza od warstwy dyfuzyjnej. Ten prąd ładowania nazywamy pojemnościowym lub kondensatorowym; wynosi on

ok. $0,2 \mu A$ przy przyłożonym napięciu 1 V. Przy małych czułościach galwanometru, jeżeli żadna substancja nie redukuje się, początkowy odcinek krzywej jest prawie równoległy do osi napięcie. Trwa to tak długo, aż osiągnie się potencjał redukcji jonów kadmu (punkt A). Są one depolaryzatory, tzn. powodują gwałtowny wzrost prądu, ponieważ na powierzchni elektrody zachodzi reakcja $Cd^{2+} + 2e + Hg = Cd(Hg)$. W miarę jak rośnie przyłożone napięcie, natężenie prądu osiąga stałą wartość. Oznacza to wyczerpanie się depolaryzatora (jonów kadmu) przy powierzchni elektrody. Jony kadmu są dostarczane z głębi roztworu do powierzchni elektrody kroplowej w wyniku dyfuzji. Szybkość dyfuzji jest proporcjonalna do stężenia jonów kadmu w roztworze, a więc graniczny prąd dyfuzyjny jest proporcjonalny do stężenia redukujących się jonów. Stan ten (tzw. plateau fali) rozpoczyna się w punkcie B i utrzymuje się dopóty, dopóki potencjał elektrody kroplowej nie osiągnie potencjału redukcji jonów cynkowych (punkt C). Powtarza się narastanie natężenia prądu, zakończone jego ustaleniem się na pewnym poziomie. W tym stanie (punkt D) wyczerpane są na powierzchni elektrody oba depolaryzatory - jon kadmowy i jon cynkowy. Wreszcie następuje gwałtowne narastanie natężenia prądu (punkt E). Jest to wynik działania trzeciego depolaryzatora - jonów potasu.

Należy podkreślić, że kationy Cd i Zn nie wędrują do katody na zasadzie ruchu w polu elektrycznym. W roztworach poddawanych elektrolizie polarograficznej stosuje się celowo duży nadmiar soli, której kationy redukują się dopiero przy wysokich ujemnych potencjałach katody. Sól ta przejmując główną rolę w przewodzeniu prądu, co wynika z definicji liczby przenoszenia jonu (wzór (1.308)).

Ponieważ wartości ruchliwości różnych jonów (poza jonami wodorowym i wodorotlenowym) są zbliżone do siebie, można znacznie zmieniać wartość liczby przenoszenia jonu znajdującego się w roztworze zawierającym wiele jonów przez zmianę jego stężenia. Stężenia jonów Cd^{+} i Zn^{+} są 200 razy mniejsze od stężenia jonów K^{+} , więc ich liczby przenoszenia są znikomo małe i możemy przyjąć, że są one równe zeru. To oznacza, że te jony nie biorą udziału w przewodzeniu prądu (nie poruszają

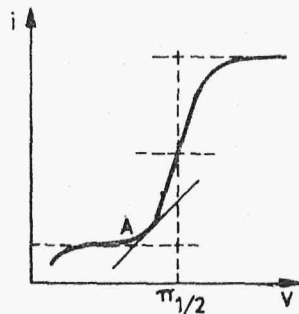
się pod wpływem sił pola elektrycznego) i wędrują do katody wyłącznie na zasadzie dyfuzji. Do katody wędrują w tych warunkach (jeżeli mogą tylko ulegać elektroredukcji) również cząsteczki obojętne elektrycznie, np.: O_2 , H_2O_2 , SO_2 , NO , $(CN)_2$, aldehydy alifatyczne i aromatyczne itd., a nawet aniony (np. IO_3^- , który redukuje się do I^-), co świadczy, że to nie pole elektryczne decyduje o ruchu depolaryzatora, lecz gradient stężenia (zero przy powierzchni elektrody, maksymalne stężenie w głębi roztworu).

Elektrolit dodawany w znacznym nadmiarze w stosunku do substancji badanej jest tzw. roztworem podstawowym. Skład roztworów podstawowych bywa różny. Jedne mają właściwości buforujące, co jest bardzo ważne np. w przypadku polarograficznego badania związków organicznych, inne mają właściwości kompleksotwórcze, np. KCN , NH_3 , lub wiążące tlen, np. Na_2SO_3 . W myśl powyższych wywodów, roztwór podstawowy ma za zadanie usunąć wpływ migracji jonów, utrzymać badane jony w postaci określonego jonu zespolonego (kompleksowego), usunąć z roztworu jeden z dwu rodzajów jonów wydzielających się przy tym samym potencjale itp. Roztwór podstawowy określa początek i koniec polarogramu: początek - przez odpowiednie ustalenie się potencjału nieruchomej elektrody rtęciowej o dużej powierzchni (anody), koniec - przez redukcję kationów roztworu podstawowego. Roztwór podstawowy o maksymalnym zakresie można sporządzić z azotanu tetrametyloamoniowego $[(CH_3)_4N]^+NO_3^-$.

Potencjał redukcji danego jonu wyznacza się przeprowadzając styczną pod kątem 45° do krzywej w punktach A, C i E. Okazało się, że potencjał wydzielania jonu zależy od stężenia elektrolitu, właściwości aparatury itd., dlatego obecnie rzadko posługujemy się tą wielkością. Wielkością stałą, niezależną od właściwości urządzenia (np. szybkości kapania rtęci, czułości galwanometru itp.) oraz od stężenia elektrolitu, charakteryzującą dany rodzaj jonów, jest tzw. potencjał półfali $\pi_{1/2}$.

Jest to potencjał punktu przegięcia krzywej, odpowiadający połowie wysokości fali polarograficznej danego jonu. Znaczenie potencjału półfali wynika z właściwości układu redoks. Wyobraźmy sobie, że roztwór o określonym pH zawiera chinon.

Na kroplowej katodzie rtęciowej chinon ulega redukcji do hydrochinonu i potencjał odwracalny układu, mierzony w bezpośredniej bliskości kropli, jest rejestrowany na polarogramie. W pobliżu punktu A (rys.2.35) roztwór koło elektrody zawiera tylko chinon, podczas gdy przy potencjałach górnej części fali stężenie chinonu spada do zera i roztwór powinien zawierać tylko hydrochinon. Przy potencjale odpowiadającym środkowi fali roztwór przy powierzchni kropli zawiera więc równoważną ilość chinonu i hydrochinonu. Widać stąd, że potencjał półfali jest równy potencjałowi normalnemu układu utleniająco-redukującego. Wniosek ten jest słuszny niezależnie od składu roztworu jako całości, ponieważ potencjał układu redoks zależy tylko od stosunku aktywności utleniacza i reduktora, a stosunek ten powinien być zawsze równy jedności w środku fali polarograficznej.

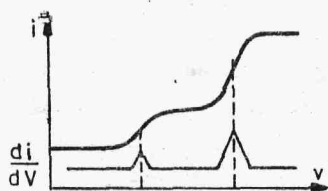


Rys.2.35

Mimo że określony potencjał półfali stanowi charakterystyczną właściwość każdego układu redoks, to dla procesu wydzielania metalu już nie jest to tak oczywiste. Przy potencjale odpowiadającym środkowi fali, stężenie przy elektrodzie wydzielających się jonów jest równe połowie stężenia w głębi roztworu, a zatem może się wydawać, że potencjał odpowiadający temu punktowi powinien zależeć od stężenia jonów w całej objętości roztworu. Byłoby to słuszne, gdyby katoda była utworzona z tego samego metalu co i metal wydzielany na niej. Jednak na rtęciowej elektrodzie kroplowej powstaje przecież amalgamat, którego stężenie jest zmienne: od zera na początku fali do pewnej wartości na końcu fali. Wartość ta zależy od natężenia prądu dyfuzyjnego, a zatem i od stężenia elektrolitu. Potencjał metalu stykającego się z roztworem jego jonów wyraża wzór (1.326).

Założmy, że roztwór jonów M^{z+} o aktywności $a_{M^{z+}}$ jest redukowany na elektrodzie kroplowej, zaś a_M oznacza maksymalne stężenie metalu M w amalgamacie powstającym w kropli. Przy potencjale półfali odpowiednie stężenia w pobliżu powierzchni

kropki wynoszą: $1/2 a_{M^{z+}}$ i $1/2 a_M$, natomiast potencjał określony jest wzorem (1.326). Gdy roztwór rozcieńczy się n razy, to (dla potencjału odpowiadającego środkowej fali polarograficznej) stężenie w bezpośredniej bliskości kropki rtęci wyniesie $(1/2n)a_{M^{z+}}$, ponieważ stężenie w głębi roztworu jest równe $a_{M^{z+}}/n$. Jeżeli stężenie w głębi roztworu zmaleje n razy, wysokość fali zmniejszy w tym samym stopniu i podobnej zmianie ulegnie maksymalne stężenie metalu w amalgamacie. Stężenie to wynosi a_M/n , zaś przy potencjale półfali $a_M/2n$. Ponieważ oba stężenia - jonów w roztworze i metalu w katodzie - maleją w jednakowy sposób, więc potencjał półfali nie zmienia swojej wartości. Stanowi on zatem specyficzną właściwość



Rys.2.36

wydzielanych jonów i nie zależy od ich stężenia w roztworze.

Potencjał półfali najłatwiej wyznaczyć stosując urządzenie pozwalające otrzymać bezpośrednio krzywe pochodne natężenia prądu względem napięcia od napięcia: $di/dV = f(V)$, przedstawione na rys.2.36. Położenie

charakterystycznych maksimów wyznacza potencjał półfali, a ich wysokość jest proporcjonalna do wysokości fali.

2.15.2. Polarografia zmiennoprądowa

Polarografia jest stosowana w badaniach o charakterze analitycznym i fizykochemicznym, np. do wyznaczania kinetyki procesów elektrodowych. Skuteczność polarografii jest uzależniona od stosunku sygnału przeszkadzającego do sygnału mierzonego. Kiedy ten stosunek zbliża się do jedności, to dokładność oznaczeń szybko maleje.

Jeżeli stosuje się odczynniki o dużej czystości i badane roztwory są dobrze odtlenione, wielkość sygnału przeszkadzającego jest określona wielkością prądu pojemnościowego, związanego z ładowaniem warstwy podwójnej elektrody kroplowej.