

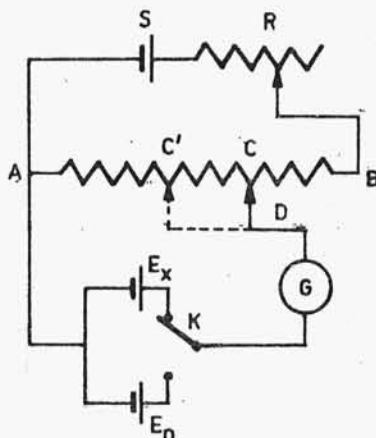
Wartości liczb przenoszenia jonów, wyznaczone metodą ruchomej granicy, są jednak tak, jak i wyznaczone metodą Hittorfa, liczbami pozornymi, ponieważ w wyniku wędrówki cząsteczek rozpuszczalnika zmienia się objętość, o którą przesuwa się granica.

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

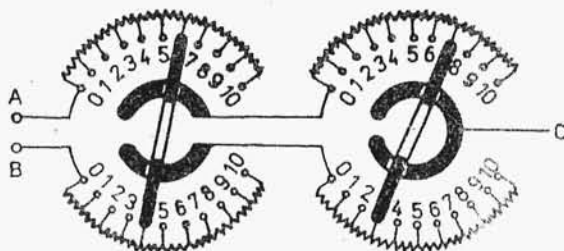
$$\frac{E_x}{E_n} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AC'}}, \quad (2.28)$$

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.

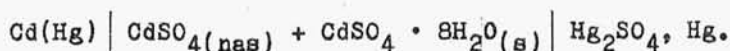
Obecnie większość pomiarów SEM wykonuje się za pomocą specjalnych kompensatorów opartych na metodzie Poggendorffa, nazywanych kompensatorami dekadowymi Feussnera (rys. 2.28).



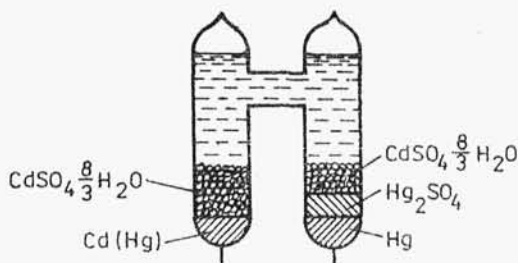
Rys. 2.28

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

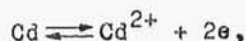


Elektrodą ujemną jest amalgamat kadmu. Amalgamat zawiera 12,5% wag. kadmu i składa się z dwóch faz nasyconych, odpowiednio - kadmem w rtęci i rtęcią w kadmie. Elektrode dodatnią stanowi rtęć pokryta warstwą siarczanu rtęciowego utartego z rtęcią. Elektrolitem jest nasycony roztwór siarczanu kadmowego, 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

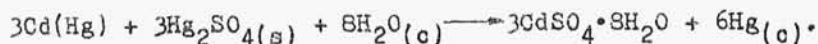
Na amalgamatowej elektrodzie kadmowej przebiega proces



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.

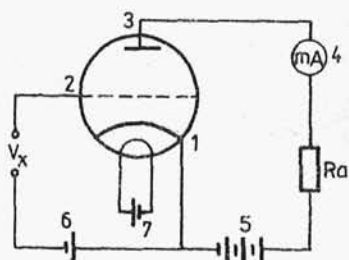
Podczas pomiaru SEM metodą kompensacyjną, z ogniwa czerpie się prąd o natężeniu 10^{-8} ÷ 10^{-9} A (czułość galvanometru). Tak małe prądy nie zmieniają jednak potencjałów elektrod, które nazywane są odwracalnymi (punkt 1.17). Czerpany z ogniwa podczas pomiaru prąd można jeszcze zmniejszyć do 10^{-14}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

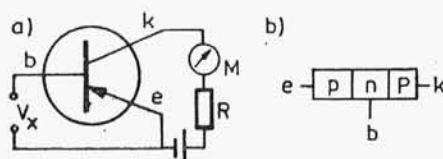


Rys.2.30

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 zażerzeniu.

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 prze-

bieganie 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 .

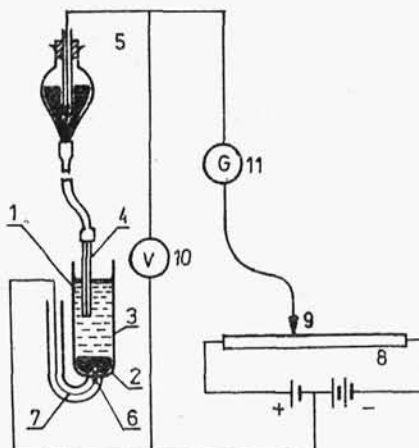
Zasady obsługi różnych typów pehametrów są podobne.

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.

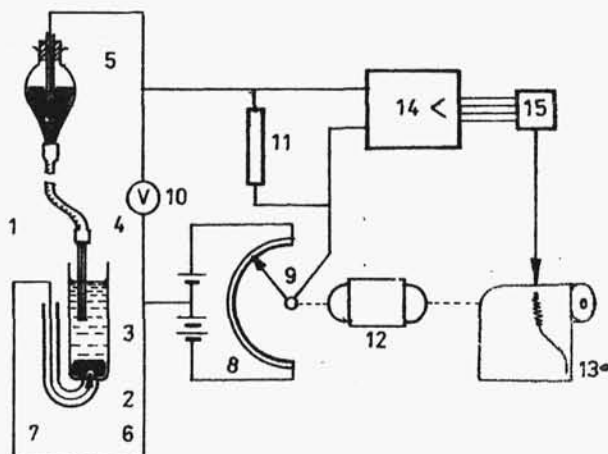
Do naczynka polarograficznego 1 nalewa się rtęć 2 i badany roztwór 3 oraz umieszcza w roztworze elektrodę kropłową 4, połączoną elastycznym węzłem z naczyniem z rtęcią 5. Napięcie do elektrody kropłowej doprowadza się przez naczynie z rtęcią 5, zaś do anody 2 poprzez drut platynowy 6 wtopiony w dno naczynka 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.



Rys.2.32

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

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. Miara natężenia prądu jest spadkiem 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 wyjmuję 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 wpływającej 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 wpływającej 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,

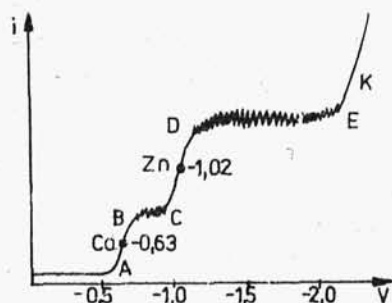
to przy pewnej różnicy poziomów h , rtęć przestanie wypływać z kapilary. Ciśnienie, pod którym krople rtęci już nie narastają i nie urywają się, nazywamy ciśnieniem krytycznym, a wysokość h określamy wzorem

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

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

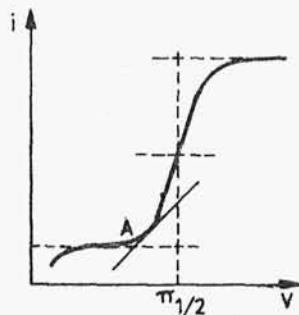
się pod wpływem sił pola elektrycznego) i wędrują do katody wyłącznie na zasadzie dyfuzji. Do katody wędrują w tych warunkach (jeżeli mogą tylko ulegać elektroredukcji) również cząsteczki obojętne elektrycznie, np.: O_2 , H_2O_2 , SO_2 , NO , $(CN)_2$, aldehydy alifatyczne i aromatyczne itd., a nawet 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, oporności 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.

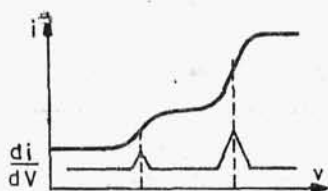


Rys.2.35

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 zmieni 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.

Prąd pojemnościowy można przedstawić jako

$$i_c = \frac{dq}{dt}, \quad (2.33)$$

zaś pojemność całkową

$$C = \frac{q}{E_m} \quad (2.34)$$

gdzie: q - ładunek,

E_m - różnica potencjału elektrody i potencjału ładunku zerowego.

Z tych zależności wynika, że

$$i_c = E_m \frac{dC}{dt}, \quad (2.35)$$

ponieważ $dE_m/dt = 0$.

Zmiana pojemności warstwy podwójnej w czasie jest proporcjonalna do pojemności elektrody oraz do szybkości wzrostu jej powierzchni

$$\frac{dC}{dt} = C \frac{dA}{dt}, \quad (2.36)$$

czyli

$$i_c = E_m C \frac{dA}{dt}. \quad (2.37)$$

Po założeniu, że rosnąca kropla rtęci ma kształt kuli, jej objętość w dowolnym momencie czasu t wynosi

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (2.38)$$

gdzie: m - masa rtęci wypływająca z kapilary w jednostce czasu,

t - czas,

ρ - gęstość.

Z tego wzoru możemy obliczyć promień kropli

$$r = \left(\frac{3m}{4\pi\rho} t \right)^{1/3}. \quad (2.39)$$

Powierzchnia kropli A w dowolnym momencie czasu t jest równa

$$A = 4\pi r^2, \quad (2.40)$$

czyli

$$A = 4\pi \left(\frac{3m t}{4\pi \cdot 13,6} \right)^{2/3} = 0,849 m^{2/3} t^{2/3}, \quad (2.41)$$

zaś przyrost powierzchni kropli w chwili t określa równanie

$$\frac{dA}{dt} = \frac{2}{3} \cdot 0,849 m^{2/3} t^{-1/3}. \quad (2.42)$$

Po wprowadzeniu tej zależności do wzoru (2.37) mamy

$$i_c = 0,566 C E_m m^{2/3} t^{-1/3}. \quad (2.43)$$

Ponieważ za pomocą polarografu rejestruje się zwykle prądy średnie, można więc z równania (2.43), opisującego chwilowy prąd pojemnościowy, otrzymać wyrażenie określające prąd średni

$$\bar{i}_c = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i_c dt = 0,849 C E_m m^{2/3} t_1^{2/3}. \quad (2.44)$$

Po podstawieniu do tego wzoru $C = 20 \mu F/cm^2$, $E_m = 0,5 V$, $m = 2 \cdot 10^{-3} g/s$ i $t_1 = 2s$ uzyskujemy $i_c = 0,21 \mu A$. Jeżeli tę wartość podstawimy do równania Ilkoviča (1.371), przyjmując $n = 2$, $D = 9 \cdot 10^{-6} cm^2/s$ oraz zachowując poprzednie wartości m i t_1 , to otrzymamy stężenie depolaryzatora, które w warunkach doświadczenia prowadzi w procesie elektrodowym do przepływu prądu faradajowskiego, równego prądowi pojemnościowemu. Obliczone dla takich warunków stężenie depolaryzatora wynosi $3,25 \cdot 10^{-6} mol/dm^3$.

Z tego prostego obliczenia wynika, że oznaczanie substancji o stężeniach niższych od $10^{-6} mol/dm^3$ metodą polarografii stałoprądowej nie jest możliwe.

W badaniach fizykochemicznych metoda polarograficzna ma również ograniczone zastosowanie. Wykorzystanie jej do analizowania kinetyki procesów elektrodowych jest możliwe tylko wtedy, gdy proces elektrodowy w warunkach doświadczenia wykazuje odchylenie od przebiegu odwracalnego, tzn. przebiegu uwarunkowanego jedynie szybkością transportu depolaryzatora

do elektrody. Proces elektrodowy przebiega odwracalnie, gdy prąd ma bardzo małe wartości lub gdy odpowiadająca mu szybkość transportu depolaryzatora jest znacznie mniejsza od szybkości przenoszenia elektronów. Dopóki szybkość przeniesienia ładunku przekracza znacznie szybkość transportu, układ stężeń postaci utlenionej i zredukowanej na powierzchni elektrody jest opisany równaniem Nernsta

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{zred}}} . \quad (2.45)$$

Ponieważ równanie Nernsta zostało wyprowadzone przy założeniu termodynamicznej odwracalności procesu, to spełnianie go przez badany układ świadczy o tym, że zachodzi w nim proces odwracalny.

Jeżeli przez zmianę warunków eksperymentalnych zwiększy się szybkość transportu (co prowadzi do wzrostu prądu) tak, że stanie się ona porównywalna z szybkością wymiany ładunku, proces elektrodowy nie osiągnie wówczas stanu równowagi. Stosunek stężeń postaci utlenionej i zredukowanej na powierzchni elektrody będzie różnił się od wartości przewidzianej dla danego potencjału równaniem Nernsta. To doprowadzi do przyjęcia przez elektrodę odmiennego (nierównowagowego) potencjału. Różnica między tym potencjałem a potencjałem obliczonym na podstawie wzoru Nernsta jest wartością nadpotencjału.

Zwiększenie szybkości transportu do wartości przekraczających znacznie szybkość przeniesienia elektronów danego procesu elektrodowego prowadzi do tego, że stężenia postaci utlenionej i zredukowanej na powierzchni elektrody są prawie niezależne od kinetyki wymiany ładunków. Wymiana ta jest tak powolna, że potencjał nigdy nie przybiera wartości wynikających ze wzoru Nernsta. Takie procesy nazywamy nieodwracalnymi.

Z przedstawionego rozumowania wynika, że proces badany jedną metodą ma cechy procesu odwracalnego, natomiast druga metoda (charakteryzująca się szybszym transportem substancji do elektrody) może wykazać nieodwracalność procesu.

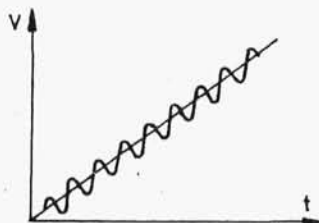
Szybkość transportu depolaryzatora w polarografii zależy od czasu trwania kropli $[t_1]$ i można ją opisać równaniem

$$v_t = \frac{D^{1/2}}{t_1^{1/2}} \quad (2.46)$$

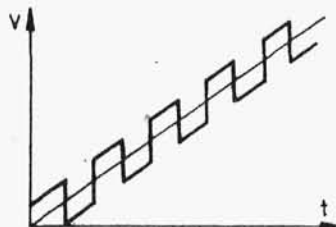
Jeżeli przyjmie się poprzednie wartości D i t_1 , można obliczyć, że średnia szybkość transportu depolaryzatora wynosi $2,12 \cdot 10^{-3}$ cm/s. Ponieważ procesy elektrodowe układów redoks mają stałe szybkości większe od $2 \cdot 10^{-2}$ cm/s, są one więc podczas badania ich metodą polarograficzną praktycznie odwracalne, a zatem niedostępne dla badań kinetycznych.

Te ograniczenia w stosowaniu polarografii zmuszały badaczy do takiego modyfikowania metody, aby można było przekroczyć opisane granice oznaczania substancji (w roztworach rozcieńczonych) oraz granice wyznaczania parametrów kinetycznych procesów elektrodowych.

Przedstawione ograniczenia teoretycznie mogłyby zostać usunięte, gdyby udało się zbudować elektrodę kroplową, charakteryzującą się małym czasem trwania kropli, np. 10^{-3} s. Jest to jednak niemożliwe, więc wybrano inne postępowanie. Przykładane do elektrod (wzrastające liniowo w czasie) napięcie jest modulowane zmiennym napięciem sinusoidalnym (rys.2.37) lub napięciem prostokątnym (rys.2.38) o amplitudzie do kilkadziesiąt miliwoltów i częstości rzędu 100 Hz.



Rys.2.37



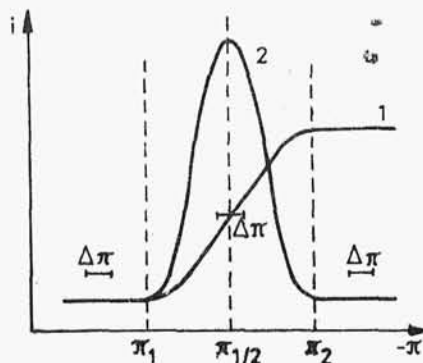
Rys.2.38

W ten sposób powstała polarografia zmiennoprądowa sinusoidalna, polarografia zmiennoprądowa prostokątna, polarografia zmiennoprądowa trójkątna i polarografia pulsowa. W wymienionych metodach pomiar dotyczy tylko prądu powstającego pod wpływem tych krótkotrwałych impulsów napięcia.

Prąd płynący w obwodzie składa się z trzech składowych: prądu dyfuzyjnego (związanego z reakcją elektrodową przebiega-

jącą pod wpływem przyłożonego wolno zmieniającego się w czasie napięcia), prądu wywołanego zmiennym napięciem (związanego z ładowaniem i rozładowaniem warstwy podwójnej) oraz prądu wywołanego również zmiennym napięciem, lecz związanego ze zmianami szybkości reakcji elektrodowej. Stałą składową prądu odrzucamy, a mierzymy tylko prąd wywołany zmiennym napięciem.

Kształt rejestrowanych krzywych jest odmienny od fal polarograficznych. Jeżeli w roztworze znajduje się substancja, która przy odpowiednim potencjale może ulegać redukcji, to zamiast fali polarograficznej 1 rejestrujemy przy tym potencjale maksimum (krzywa 2), jak to wskazuje rys.2.39.



Rys.2.39

To, że kształt rejestrowanych w takich warunkach krzywych jest odmienny od fal polarograficznych można wyjaśnić na podstawie następującego, prostego rozumowania. Jeżeli wzrastający liniowo w czasie potencjał jest bardziej dodatni od π_1 , to proces elektrodowy jeszcze nie przebiega (zmianom potencjału nie odpowiadają zmiany prądu). Jeśli ten potencjał jest modulowany zmiennym napięciem o amplitudzie $\Delta\pi$, to te zmiany napięcia również nie spowodują zmian prądu faradajowskiego.

Gdy wzrastający liniowo potencjał jest bardziej ujemny niż π_2 , to mamy obszar prądu granicznego. Wartość prądu jest stała mimo zmian potencjału. W obszarze prądu granicznego stężenie formy utlenionej w warstwie dyfuzyjnej jest równe zero. Jest to warunek powstania prądu granicznego. Jeżeli na ten potencjał zostanie nałożone zmienne napięcie o amplitudzie $\Delta\pi$, to zmiany napięcia również nie prowadzą do zmian prądu, ponieważ produkty redukcji na elektrodzie w chwili zmiany potencjału o $\Delta\pi$ nie mogą utlenić się, gdy potencjał wraca do początkowej wartości (rys.2.39).

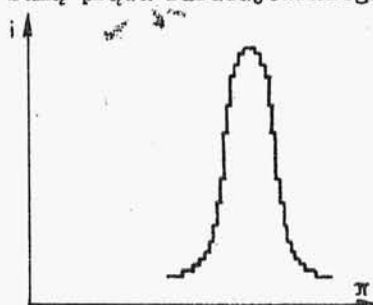
Rozważmy jeszcze potencjał $\pi_{1/2}$, z którym jest związany przepływ stałego prądu. Gdy potencjał zmieni się na bardziej

ujemny o wartość $\Delta\pi/2$, to wzrośnie w warstwie dyfuzyjnej stężenie formy zredukowanej, która przy powrocie potencjału elektrody do początkowego potencjału $\pi_{1/2}$ może się utlenić, jeżeli proces wymiany elektronów jest dostatecznie szybki. Tym niewielkim zmianom potencjału towarzyszy przepływ prądu zmiennego. Dochodzimy więc do wniosku, że wartość prądu zmiennego praktycznie bliska zeru na początku i w końcowych fragmentach fali przyjmuje wartość maksymalną w obszarze potencjału półfali. Wartość prądu będzie tym większa, im bardziej odwracalny jest badany proces elektrodowy.

W polarografii zmiennoprądowej sinusoidalnej mierzy się tylko prąd zmienny wywołany zmianami napięcia. Jest on jednak sumą prądu faradajowskiego i prądu pojemnościowego, co nie pozwala na analizowanie bardziej rozcieńczonych roztworów depolaryzatorów.

Te ograniczenia nie występują w polarografii zmiennoprądowej prostokątnej.

W metodzie tej rejestrujemy również tylko prąd zmienny wywołany zmianami napięcia prostokątnego o częstotliwości 225÷250 Hz. Kształt



Rys.2.40

rejestrowanej krzywej przedstawia rys.2.40. Prąd pikowy jest opisany następującym wzorem

$$i = k n^2 \Delta V D^{1/2} c, \quad (2.47)$$

gdzie: k - współczynnik proporcjonalności,

n - liczba elektronów pobranych przez depolaryzator,

ΔV - amplituda napięcia fali prostokątnej,

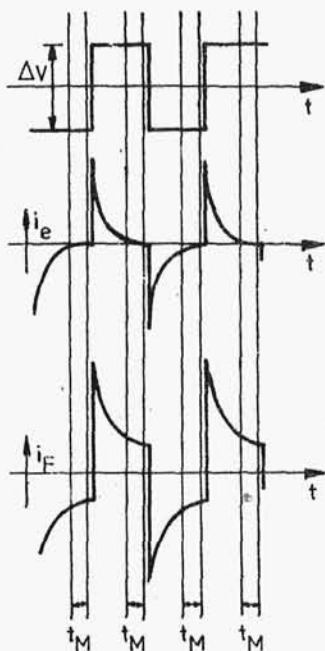
D - współczynnik dyfuzji,

c - stężenie depolaryzatora.

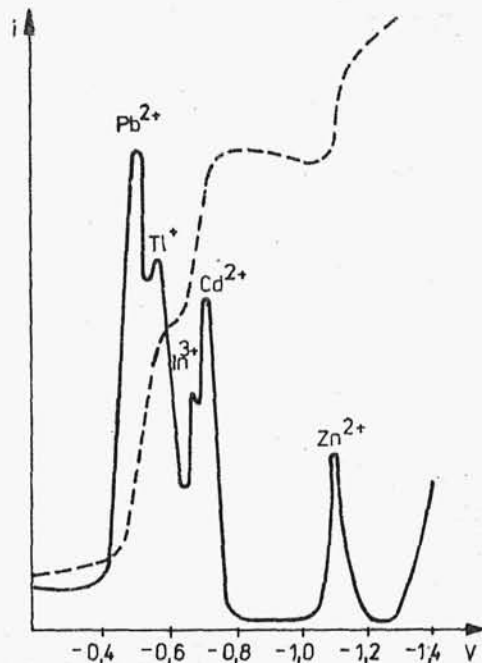
Z równania (2.47) wynika, że wysokość pików jest proporcjonalna do stężenia c , gdyż wartości pozostałych parametrów są podczas pomiaru stałe.

Znaczenie polarografii zmiennoprądowej prostokątnej polega na eliminacji prądu pojemnościowego. Uzyskuje się to dzięki

ki temu, że pomiarów prądu dokonuje się nie przez cały czas polaryzacji elektrody, lecz w przedziałach czasu t_M (rys.2.41).



Rys.2.41



Rys.2.42

Wtedy mierzy się praktycznie tylko prąd faradajowski i_F , ponieważ prąd pojemnościowy i_c jest znaczny tylko w pierwszym momencie po zmianie napięcia. Eliminowanie z pomiaru prądu pojemnościowego pozwala na stosowanie tej metody do ilościowego oznaczania substancji o stężeniach do 10^{-8} mol/dm³. Ta metoda, dzięki dużej częstotliwości zmian napięcia, może być również stosowana do badania szybkich procesów elektrodowych.

Polarografia zmiennoprądowa zwiększa także rozdzielczość metody polarograficznej. Rysunek 2.42 pokazuje typowy polarogram stałoprądowy (krzywa przerywana) i zmiennoprądowy (krzywa ciągła) mieszaniny kilku kationów. Z rysunku tego wynika, że polarografia zmiennoprądowa zwiększa rozdzielczość metody polarograficznej.