



WPROWADZENIE DO ELEKTROCHEMII

skrypt do wykładów, część I

Maria Bełtowska-Brzezinska

Wydział Chemii UAM



Poznań 2009

Spis treści:

1.	Podstawowe właściwości roztworów elektrolitów.	4
1.1.	Aktywność jonów, średnia aktywność elektrolitu.	4
1.2.	Zależność średniego współczynnika aktywności elektrolitu mocnego od siły jonowej roztworu.	7
2.	Przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów	9
2.1.	Przewodność, przewodność elektrolityczna i molowa	9
2.2.	Pomiar oporu elektrycznego, wyznaczenie przewodności i przewodności elektrolitycznej	12
2.3.	Ocena zdolności elektrolitu do przenoszenia ładunku na podstawie przewodności elektrolitycznej i molowej.	13
2.4.	Wpływ stężenia roztworów elektrolitów na przewodność elektrolityczną i przewodność molową	14
2.5.	Zastosowanie pomiarów przewodności do wyznaczenia stałej równowagi dysocjacji jonowej w roztworach słabych elektrolitów. Prawo rozcieńczeń Ostwalda.	18
2.6.	Miareczkowanie konduktometryczne	21
3.	Półogniwa, ogniwa.	22
3.1.	Równowaga elektrochemiczna w półogniwach.	22
3.2.	Rodzaje półogniw.	25
3.3.	Równowaga elektrochemiczna w ogniwach, schematy ogniw według konwencji IUPAC, siła elektromotoryczna.	27
3.4.	Pomiar SEM	31
3.5.	Reakcje w ogniwach podczas rozładowania.	33
3.6.	Zależność SEM ogniwa od aktywności reagentów uczestniczących w reakcji ogniwa (równanie Nernsta). Entalpia swobodna, entalpia i entropia reakcji w ogniwie.	36
3.7.	Równanie Nernsta dla półogniw. Znak i wartość potencjału półogniwa.	42
3.7.1.	Półogniwa I rodzaju, odwracalne względem kationów.	46
3.7.2.	Półogniwa gazowe.	49
3.7.3.	Półogniwa oksydacyjno – redukcyjne.	53
3.7.4.	Półogniwa II rodzaju	53
3.8.	Przewidywanie kierunku reakcji, zmiana potencjału półogniw i napięcia ogniwa podczas rozładowania.	56
3.9.	Ogniwa stężeniowe	61
3.9.1.	Ogniwa stężeniowe bez przenoszenia jonów.	61
3.9.2.	Ogniwa stężeniowe z przenoszeniem jonów.	62
3.10.	Potencjały membranowe. Równowaga Donnana.	65
3.11.	Półogniwa jonoselektywne.	68
3.12.	Wyznaczanie wielkości fizykochemicznych na podstawie pomiaru SEM	75
3.12.1.	Wyznaczanie pH	75
3.12.2.	Wyznaczanie aktywności form zredukowanych i utlenionych w ogniwie w stanie równowagi.	77
3.12.3.	Miareczkowanie potencjometryczne.	78
4.	Elektroliza.	80
4.1.	Nadpotencjał, napięcie rozkładu, potencjał wydzielania.	80
4.2.	Szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit.	90
4.3.	Transport masy w procesach elektrodowych.	93
4.4.	Prawa Faradaya	95
4.5.	Migracja jonów w polu elektrycznym. Wyznaczanie liczb przenoszenia	97
5.	Ogniwa elektrochemiczne jako źródło energii elektrycznej.	103

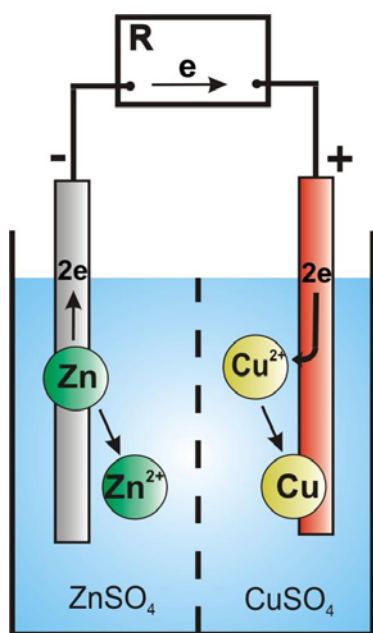
Wstęp

Elektrochemia to dział chemii fizycznej zajmujący się właściwościami elektrolitów w roztworach i w stanie stopionym oraz procesami zachodzącymi na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu, między innymi w ogniwach galwanicznych, w których następuje konwersja energii chemicznej w elektryczną i w elektrolizerach, gdzie praca elektryczna wykonywana pod działaniem przyłożonego z zewnątrz pola elektrycznego umożliwia dokonanie przemian chemicznych.

przemiany chemiczne



praca elektryczna

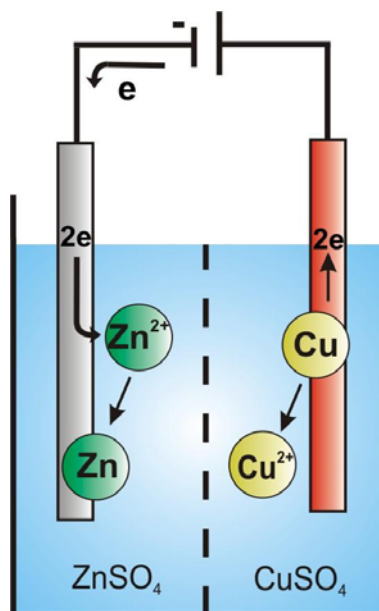


Rozładowanie ogniwa cynkowo-miedziowego po połączeniu elektrod przez opornik zewnętrzny (konwersja energii chemicznej w energię elektryczną).

praca elektryczna



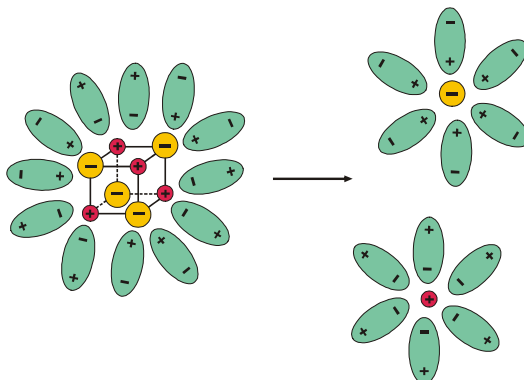
przemiany chemiczne



Elektroliza w układzie:
 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 : \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$
(konwersja energii elektrycznej w energię chemiczną)

1. Podstawowe właściwości roztworów elektrolitów.

Ważną częścią składową większości pólógniw, ogniów i elektrolizerów jest roztwór elektrolitu. Wyróżnia się elektrolity właściwe i elektrolity potencjalne. Mianem elektrolitów właściwych określa się substancje o cząsteczkach zbudowanych z jonów (np. NaCl, NaOH), w których po wprowadzeniu do rozpuszczalnika następuje dysocjacja wszystkich wiązań jonowych połączona z solwatacją jonów (dysocjacja jonowa).



Rys. 1.1. Rozpuszczanie w wodzie kryształu NaCl z dysocjacją wiązań jonowych.

Do potencjalnych elektrolitów natomiast zalicza się te związki, w których występują spolaryzowane wiązania kowalencyjne, ulegające dysocjacji na jony dopiero w wyniku chemicznego oddziaływania z polarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika (np. HCl, CH₃COOH).

1.1. Aktywność jonów, średnia aktywność elektrolitu.

Dysocjację elektrolitu na jony opisuje ogólne równanie:

$$K_{v+}^{z+} A_{v-}^{z-} = v_+ K^{z+} + v_- A^{z-} \quad 1-1$$

gdzie v_+ i v_- to liczby stechiometryczne kationów i anionów w elektrolicie. Wyróżnia się mocne elektrolity, czyli całkowicie zdysocjowane na jony oraz elektrolity słabe, które tylko w ograniczonym stopniu ulegają dysocjacji. Ilościowo ujmując to stopień dysocjacji (α), definiowany przez stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do liczby wszystkich cząsteczek elektrolitu wprowadzonych do roztworu.

W przypadku elektrolitu mocnego stopień dysocjacji jest równy jedności ($\alpha=1$) i stężenie molowe kationów (c_+) oraz anionów (c_-) w roztworze jest równe iloczynowi odpowiednich liczb stechiometrycznych we wzorze elektrolitu oraz jego całkowitego stężenia molowego (c):

$$c_+ = v_+ c \quad 1-2a$$

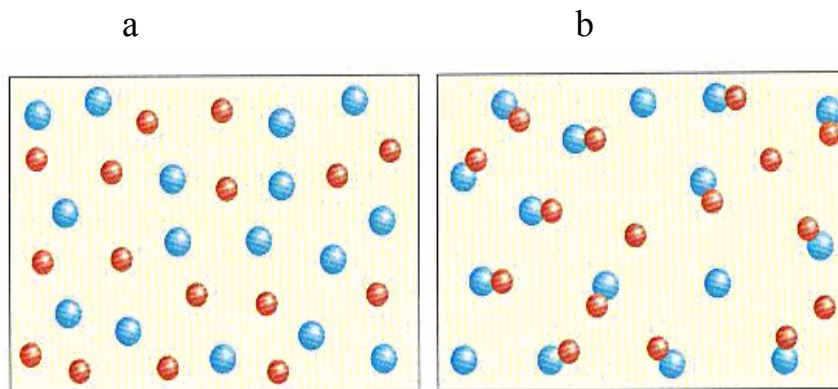
$$c_- = v_- c \quad 1-2b$$

Natomiast w roztworze elektrolitu słabego ustala się równowaga między jonami i niedysocjowanymi cząsteczkami, stopień dysocjacji jest mniejszy od jedności ($\alpha < 1$). Zatem stężenie molowe kationów (c_+) i anionów (c_-) w roztworze elektrolitu słabego o całkowitym stężeniu (c) opisują wyrażenia:

$$c_+ = \alpha v_+ c \quad 1-3a$$

$$c_- = \alpha v_- c \quad 1-3b$$

Analogiczne są zależności przy zastosowaniu stężenia molalnego (m).



Rys. 1.2. Roztwór elektrolitu a) mocnego (wyłącznie jony), b) elektrolitu słabego (mało jonów i dużo niezdysocjowanych cząsteczek); czerwone kulki – kationy, niebieskie kulki - aniony

Stan rzeczywistych roztworów elektrolitów odbiega od stanu roztworu idealnie rozcieńczonego już przy stosunkowo niewysokich stężeniach. Jest to związane z występowaniem wzajemnych oddziaływań między jonami, a w przypadku elektrolitów słabych również z niecałkowitą dysocjacją. Z tego powodu w opisie właściwości roztworów elektrolitów zamiast stężenia stosowana jest aktywność. Jest to zwykle aktywność molowa lub molalna, przy czym za stan standardowy przyjmowany jest stan hipotetycznego roztworu 1 mola elektrolitu rozpuszczonego odpowiednio w 1 dm³ lub w 1kg roztworu przy założeniu braku oddziaływania między jonami. Związek między aktywnością kationów ($a_{c,+}$) i anionów ($a_{c,-}$) a ich stężeniem w roztworze (c_+ i c_-) podają wyrażenia:

$$a_{c,+} = \gamma_{c,+} \frac{c_+}{c^\ominus} \quad 1-4a$$

$$a_{c,-} = \gamma_{c,-} \frac{c_-}{c^\ominus} \quad 1-4b$$

gdzie: $\gamma_{c,+}, \gamma_{c,-}$ to tzw. praktyczne współczynniki aktywności molowej, $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Ponieważ jony ujemne i dodatnie występują zawsze razem, to aktywności poszczególnych jonów nie można wyznaczyć doświadczalnie. Z tego powodu w opisie stanu roztworu elektrolitu stosowane są następujące wielkości:

średnia molowa aktywność jonów elektrolitu będąca średnią geometryczną z aktywności poszczególnych jonów:

$$a_{c,\pm} = [a_{c,+}^{v_+} \cdot a_{c,-}^{v_-}]^{1/v} \quad 1-5$$

gdzie: $v = v_+ + v_-$

średni molowy współczynnik aktywności jonów elektrolitu

$$\gamma_{\pm} = [\gamma_{c,+}^{v_+} \cdot \gamma_{c,-}^{v_-}]^{1/v} \quad 1-6$$

oraz średnie molowe stężenie jonów elektrolitu

$$c_{\pm} = [c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-}]^{1/v} \quad 1-7$$

W przypadku elektrolitów mocnych o ogólnym wzorze $K_{v+}^{z+}A_{v-}^{z-}$, przy wzięciu pod uwagę zależności 1-2 [między (c_+) oraz (c_-) i (c)], wzór 1-7 ulega przekształceniu do postaci wiążącej średnie molowe stężenie jonów w roztworze ze stężeniem molowym elektrolitu (c) :

$$c_{\pm} = c \cdot (v_+^{v+} v_-^{v-})^{1/v} \quad 1-8a$$

Odpowiednio dla elektrolitów słabych, przy uwzględnieniu wyrażen 1-3:

$$c_{\pm} = \alpha c \cdot (v_+^{v+} v_-^{v-})^{1/v} \quad 1-8b$$

Z podstawienia zależności 1-4 do wzoru 1-5 przy uwzględnieniu wzorów definicyjnych 1-6 i 1-7 wynika, że **średnia molowa aktywność jonów elektrolitu jest określona przez iloczyn średniego molowego współczynnika aktywności i średniego molowego stężenia jonów elektrolitu odniesionego do stężenia standardowego:**

$$a_{c,\pm} = [\gamma_{c,+}^{v+} \cdot \gamma_{c,-}^{v-}]^{1/v} [c_+^{v+} \cdot c_-^{v-}]^{1/v} (c^\ominus)^{-1} = \gamma_{c,\pm} \frac{c_{\pm}}{c^\ominus} \quad 1-9$$

Po wyrażeniu średniego molowego stężenia jonów elektrolitu za pomocą zależności 1-8a i 1-8b, wzór na średnią molową aktywność jonów elektrolitu mocnego przyjmuje postać:

$$a_{c,\pm} = \gamma_{c,\pm} (v_+^{v+} v_-^{v-})^{1/v} (c/c^\ominus) \quad 1-10a$$

a dla elektrolitu słabego:

$$a_{c,\pm} = \gamma_{c,\pm} (v_+^{v+} v_-^{v-})^{1/v} \alpha (c/c^\ominus) \quad 1-10b$$

Przez analogię do całkowitego stężenia molowego elektrolitu (c) korzysta się też z definicji aktywności molowej elektrolitu jako całości:

$$\begin{aligned} a_{K_{v+}^{z+}A_{v-}^{z-}} &= a_{c,+}^{v+} a_{c,-}^{v-} = a_{\pm}^{(v_+ + v_-)} = \gamma_{c,\pm}^{(v_+ + v_-)} (c_{\pm}/c^\ominus)^{(v_+ + v_-)} = \\ &= \gamma_{c,\pm}^{(v_+ + v_-)} (v_+^{v+} v_-^{v-}) (c/c^\ominus)^{(v_+ + v_-)} \end{aligned} \quad 1-11$$

Przykłady:

- W roztworze całkowicie zdysocjowanego roztworu elektrolitu binarnego 1:1 (typu KA) np. NaCl, zarówno stężenie kationów jak i anionów a także średnie stężenie jonów elektrolitu jest równe stężeniu elektrolitu:

$$c_+ = c_- = c = c_{\pm} \quad 1-12$$

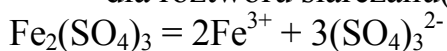
$$\text{ponieważ } c_{\pm} = (c_+ c_-)^{1/2} = c (v_+ v_-)^{1/2} = c$$

Innymi słowy $c_+ = c_{\pm}$ i tak samo $c_- = c_{\pm}$

Średnia aktywność jonów elektrolitu jest wtedy określona przez iloczyn średniego współczynnika aktywności jonów i stężenia elektrolitu odniesionego do stężenia standardowego: $a_{\pm} = \gamma_{c,\pm} (c/c^\ominus)$

zaś aktywność elektrolitu wynika z wyrażenia: $a_{NaCl} = \gamma_{c,\pm}^2 (c/c^\ominus)^2$.

- dla roztworu siarczanu(VI) żelaza(III)



$$c_+ = 2c, \quad c_- = 3c$$

$$c_{\pm} = [c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-}]^{1/v} = [(2c)^2 (3c)^3]^{1/5} = c(2^2 3^3)^{1/5} = 2,55c$$

$$a_{\pm} = \gamma_{c,\pm} (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} (c/c^\ominus)$$

$$a_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \gamma_{c,\pm}^5 (2^2 \cdot 3^3) (c/c^\ominus)^5.$$

Analogiczne zależności obowiązują przy stosowaniu średniego molalnego stężenia elektrolitu i średniej molalnej aktywności jonów.

Do wyznaczania aktywności jonów i aktywności elektrolitów wykorzystywane są pomiary SEM odwracalnych ogniw galwanicznych, metoda krioskopowa, a także inne metody.

1.2. Zależność średniego współczynnika aktywności elektrolitu mocnego od siły jonowej roztworu. Równania Debye i Hückela.

Debye i Hückel (1923 r.) jako pierwsi opracowali teorię elektrolitów mocnych. Określono wpływ oddziaływań elektrostatycznych między jonami na energię układu na podstawie modelu według którego każdy jon (nazywany centralnym) otoczony jest sferyczną atmosferą jonów przeciwnego znaku, o ładunku wypadkowym równym co do wartości ładunkowi jonu centralnego. Pozwoliło to na przedstawienie zależności między średnim współczynnikiem aktywności jonów elektrolitu ($\gamma_{\pm}$) a siłą jonową (I_c) roztworów elektrolitów. Wielkość nazywaną siłą jonową roztworu elektrolitu wprowadzili wcześniej Lewis i Randall (1921) zauważając, że 1) aktywność elektrolitu w roztworze zależy nie tylko od jego stężenia, ale także od stężenia wszystkich innych jonów obecnych w danym roztworze oraz że 2) współczynniki aktywności elektrolitu mają taką samą wartość w roztworach o takiej samej sile jonowej. Siła jonowa została zdefiniowana wzorem:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad 1-13a$$

gdzie sumowanie obejmuje wszystkie rodzaje jonów obecnych w roztworze, c_i to stężenie molowe poszczególnych rodzajów jonów, z_i ich ładunek. Obecnie **dla siły jonowej stosowane jest zwykle wyrażenie bezwymiarowe:**

$$I_c = \frac{1}{2} \sum [(c_i / c^\ominus)] z_i^2 \quad 1-13b$$

przy wyborze stanu idealnego roztworu 1 mola elektrolitu w 1 dm³ za stan standardowy ($c^\ominus$).

Łatwo można stwierdzić, że $I_c = c/c^\ominus$ w przypadku elektrolitów 1:1. Z kolei $I_c = 3c/c^\ominus$ dla elektrolitów 1:2 lub 2:1; $I_c = 4c/c^\ominus$ dla elektrolitów o stechiometrii 2:2 itd.

Prawo Debye'a i Hückel'a w tak zwanej postaci rozszerzonej, wyprowadzone przy uwzględnieniu wymiarów jonów i spełniające się dla roztworów o sile jonowej $I \leq 0,01$ ma postać:

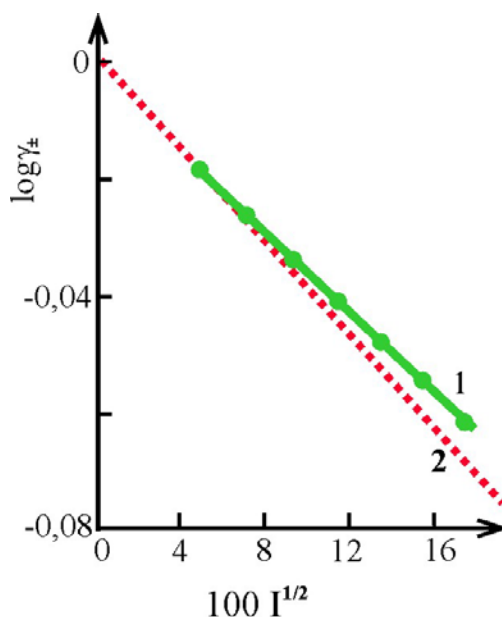
$$\log \gamma_{c,\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I_c}}{1 + aB\sqrt{I_c}} \quad 1-14$$

gdzie A i B stałe przy $T = \text{const}$ (dla wody $A = 0,509$, $B = 3,287 \text{ nm}^{-1}$ przy $T=298 \text{ K}$), symbol a oznacza sumę efektywnych promieni hydratyzowanego kationu i anionu. Dla większości elektrolitów w roztworze wodnym parametr a jest bliski $0,3 \pm 0,1 \text{ nm}$. Ponadto iloczyn aB jest bliski 1. W przypadku etanolu jako rozpuszczalnika $A = 2,971$ i $B = 5,916 \text{ nm}^{-1}$ przy $T = 298 \text{ K}$, a przy 293 K dla acetonitrylu $A = 1,506$ i $B = 4,717 \text{ nm}^{-1}$.

Przy bardzo dużych rozcieńczeniach, gdy $I_c < 0,001$, drugi człon w mianowniku można zaniedbać i równanie 1-14 ulega uproszczeniu do postaci określonej nazwą granicznego prawa Debye'a - Hückela:

$$\log \gamma_{c,\pm} = -A |z_+ | z_- | \sqrt{I_c} \quad 1-15$$

Należy wtedy oczekiwać liniowego spadku wartości $\log \gamma_{c,\pm}$ przy wzroście $\sqrt{I_c}$ (rys. 1.3).



Rys.1.3. Zależność średniego współczynnika aktywności jonów elektrolitu od pierwiastka kwadratowego z siły jonowej. Ilustracja rozszerzonego (1) i granicznego (2) równania Debye'a – Hückela.

Przykład: Obliczenie $\gamma_{c,\pm}$ w roztworach o sile jonowej $I_c = 0,01$ na podstawie granicznego równania Debye'a - Hückela

1) roztwór KCl

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |1 \cdot (-1)| \sqrt{0,01} = -0,0509 \quad \gamma_{\pm} = 0,889$$

2) roztwór CaCl_2

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |2 \cdot (-1)| \sqrt{0,01} = -0,1018 \quad \gamma_{\pm} = 0,791$$

W przypadku znacznych wartości siły jonowej ($1 > I > 0,01$) można określić średnie współczynniki aktywności korzystając z równania Debye'a – Hückel'a-Broensteda:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C|z_+z_-|I \quad 1-16$$

gdzie stała C oznacza dobierany empirycznie parametr w dodatkowym członie liniowym względem siły jonowej. Modyfikacje równania Debay'a-Hückela, przy uwzględnieniu solwatacji elektrolitu podali w późniejszym okresie Stokes i Robinson, a Bjerrum i Fuoss opracowali asocjacyjną teorię elektrolitów (patrz [1]).

2. Przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów.

2.1. Przewodność, przewodność elektrolityczna, przewodność molowa.

Inaczej niż w przewodnikach elektronowych, w roztworach elektrolitów ładunek jest przenoszony przez jony. W warunkach stałego pola elektrycznego między elektrodami wprowadzonymi do elektrolitu następuje migracja kationów i anionów do odpowiednich elektrod. Każdy jon o ładunku $e|z_i|$ (gdzie $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C to ładunek elementarny, z_i wartościowość jonu) porusza się ruchem jednostajnym w wyniku zrównoważenia siły (F_{el}) z jaką działa na niego pole elektryczne o natężeniu (E [$V \cdot m^{-1}$]), przez siłę tarcia wewnętrznego (F_{η}) związaną wg prawa Stokesa z lepkością dynamiczną roztworu (η [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$]). Siły te definiują odpowiednio wzory:

$$F_{el} = e|z_i| E \quad 2-1$$

$$F_{\eta} = 6\pi\eta a_i v_i. \quad 2-2$$

gdzie a_i oznacza efektywny promień jonowy, v_i prędkość jonu.

Jak wynika z przyrównania prawych stron równań 2-1 i 2-2, prędkość jonu (v_i) rośnie wprost proporcjonalnie do natężenia pola elektrycznego (E), natomiast maleje ze wzrostem efektywnego promienia jonu (a_i) i lepkości roztworu η :

$$[m \cdot s^{-1}] \quad v_i = \frac{e|z_i|E}{6\pi\eta a_i} \quad 2-3$$

Dla określenia prędkości jonu w polu elektrycznym o jednostkowym natężeniu (1V/m) stosowane jest pojęcie ruchliwości jonu (u_i [$m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$]):

$$[m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}] \quad u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{e|z_i|}{6\pi\eta a_i} \quad 2-4$$

Jest oczywistym, że znając ruchliwość jonu można określić jego prędkość w polu elektrycznym o dowolnym natężeniu: $v_i = u_i E$.

Wiadomo, że istnieje związek między ruchliwością jonu a jego współczynnikiem dyfuzji (D_i [$m^2 \cdot s^{-1}$]) w danym ośrodku podany przez ***zależność Einsteina***:

$$u_i = \frac{e|z_i|D_i}{k_B T} \quad 2-5$$

Przykładowo $u_i = 5 \cdot 10^{-8} \cdot m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ przy $D_i = 1 \cdot 10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1}$.

Zgodnie z I prawem Ohma, natężenie prądu płynącego przez roztwór elektrolitu jest wprost proporcjonalne do napięcia przyłożonego między elektrodami, a odwrotnie proporcjonalne do oporu elektrycznego (R) jaki wykazuje elektrolit znajdujący się w przestrzeni między elektrodami: ($[A] I = U[V] / R[\Omega]$). Zatem opór elektryczny roztworu elektrolitu (R), nazywany też rezystancją łatwo można obliczyć ze stosunku napięcia przyłożonego między elektrodami do natężenia prądu płynącego przez roztwór elektrolitu:

$$[\Omega] R = \frac{U[V]}{I[A]} \quad 2-6$$

Jednocześnie zgodnie z drugim prawem Ohma **opór elektryczny roztworu elektrolitu (R) jest wprost proporcjonalny do odległości między elektrodami (l) i odwrotnie proporcjonalny do pola ich powierzchni (A):**

$$[\Omega] R = \rho \frac{l}{A} \quad 2-7$$

Współczynnik proporcjonalności ρ [$\Omega \text{ m}$ lub $\Omega \text{ cm}$] to tak zwana **oporność elektrolityczna lub rezystywność** (wcześniej opór właściwy).

Odpowiednio **przewodność elektrolitu** (G), wyrażana w simensach $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ i nazywana też konduktancją (dawniej przewodnictwo), definiowana jest jako odwrotność oporu elektrycznego roztworu elektrolitu:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} [\text{S} = \Omega^{-1}] \quad 2-8$$

Z kolei **przewodność elektrolityczna (κ) (konduktywność, wcześniej przewodnictwo właściwe)** jest równa odwrotności oporności elektrolitycznej (ρ), czyli jest równa odwrotności oporu, jaki wykazuje roztwór elektrolitu zawarty między elektrodami o powierzchni jednostkowej (np. 1 m^2) znajdującymi się w jednostkowej odległości (np. 1 m):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} (\text{S cm}^{-1}) \text{ lub } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} (\text{Sm}^{-1})] \quad 2-9$$

Innymi słowy, przewodność elektrolityczna (κ) jest równa przewodności elektrycznej jednostkowej objętości roztworu elektrolitu.

Z kombinacji wyrażeń 2-8 i 2-9 otrzymujemy:

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} \quad 2-10$$

Wynika stąd, że mierząc opór elektryczny roztworu elektrolitu łatwo można określić przewodność elektrolityczną, jeżeli znana jest odległość między elektrodami i powierzchnia elektrod umieszczonych w roztworze elektrolitu:

$$\kappa = G \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad 2-11$$

W pomiarze oporu elektrycznego roztworu elektrolitu korzysta się z układu dwu jednakowych elektrod (z metali szlachetnych, np. Pt) umieszczonych w naczyniu napełnianym elektrolitem. Elektrody mogą być zamocowane na stałe w tak zwanym naczyniu konduktometrycznym (patrz rys. 24.15 [2]), względnie mogą znajdować się w sondzie, którą zanurza się w badanym roztworze i nazywa czujnikiem konduktometrycznym.

Dokładne wyznaczenie odległości między elektrodami (l) i powierzchni elektrod (A) nie należy do łatwych zadań, mimo że kształt, powierzchnia oraz odległość między elektrodami w naczyniu konduktometrycznym nie ulegają zmianie. Dlatego stosuje się metodę pośrednią dla wyznaczenia stałej naczynia konduktometrycznego (p) określonej przez stosunek l i A :

$$p = l / A \text{ [cm}^{-1}\text{] lub [m}^{-1}\text{]} \quad 2-12$$

Po wprowadzeniu stałej naczynia do równania 2-11 otrzymujemy:

$$\kappa = p \cdot G = \frac{p}{R} \text{ [}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{] lub [}\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}\text{]} \quad 2-13$$

Zatem najłatwiej jest wyznaczyć stałą naczynia konduktometrycznego (p) przez wykonanie pomiaru oporu elektrycznego roztworu elektrolitu o znanej przewodności elektrolitycznej κ (tak zwanego elektrolitu wzorcowego). W pomiarach można skorzystać z mostka Wheatstone'a (rozdz. 2.2), względnie z konduktometru. Różnica polega jedynie na tym, że wielkością mierzoną w konduktometrze jest zwykle przewodność elektrolitu, czyli odwrotność oporu elektrycznego $G = 1/R$.

Porównanie zdolności do przenoszenia ładunku przez różne elektrolity musi być dokonywane przy jednakowej liczbie moli w ich roztworach. Warunek taki spełnia **przewodność molowa elektrolitu** Λ_m zdefiniowana przez wyrażenie:

$$[\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad 2-14$$

w którym przewodność elektrolityczna (κ) ma wymiar $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ a stężenie molowe roztworu elektrolitu (c) wyrażone jest w jednostkach mol m^{-3} . Zauważamy, że **przewodność molowa jest przewodnością takiej objętości roztworu, w której zawarty jest jeden mol elektrolitu**. Z wzoru 2-14 korzysta się również wtedy, kiedy κ ma wymiar $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a molowe stężenie roztworu elektrolitu wyrażone jest w jednostkach mol cm^{-3} . Oczywiście w takim przypadku jednostką przewodności molowej jest $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Natomiast jeżeli κ wyrażamy w S m^{-1} a jako jednostkę stężenia molowego (c) zgodnie z praktyką laboratoryjną przyjmujemy $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$, to wtedy konieczne jest zastosowanie współczynnika przeliczeniowego dm^3 na m^3 :

$$[\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \Lambda_m = \frac{\kappa}{10^3 \cdot c} \frac{[\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]}{[\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}] \cdot [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]} \quad 2-14a$$

(Wyrażenie $10^3 c$ ma wymiar mol m^{-3} jeżeli jednostką c jest $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$).

Z kolei przy użyciu dla c jednostek $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ a wymiaru S cm^{-1} dla κ , konieczne jest zastosowanie współczynnika przeliczeniowego dm^3 na cm^3 :

$$[\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \Lambda_m = \frac{\kappa}{10^{-3} \cdot c} \frac{[\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]}{[\text{dm}^3 \text{cm}^{-3}] \cdot [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]} = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} \quad 2-14b$$

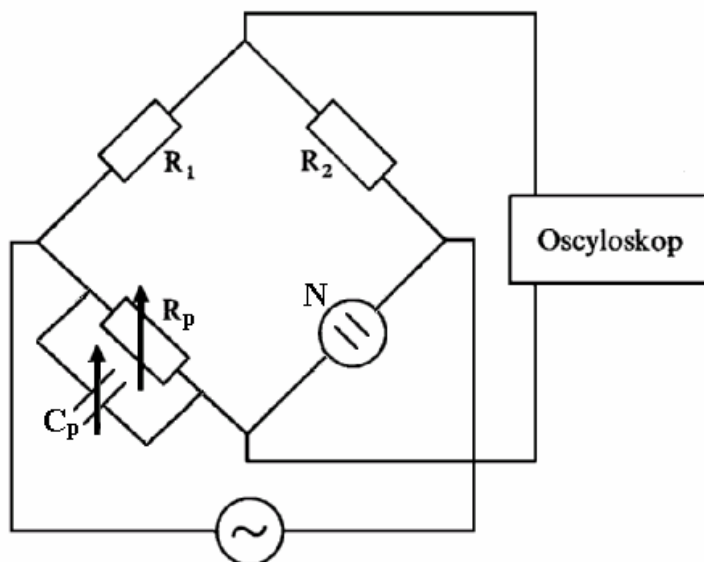
(Wyrażenie $10^{-3} c$ ma wymiar mol cm^{-3} jeżeli jednostką c jest $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$).

2.2. Pomiar oporu elektrycznego, wyznaczenie przewodności i przewodności elektrolitycznej roztworów elektrolitów.

Dokładnym przyrządem służącym do pomiaru oporu elektrycznego roztworów elektrolitu jest **mostek Wheatstone'a**. W skład mostka wchodzi źródło napięcia zmiennego (celem uniknięcia elektrolizy), układ czterech oporników i wskaźnik sygnalizujący stan równowagi mostka, (np oscyloskop). Rolę jednego z oporników odgrywa naczynie koduktometryczne z badanym elektrolitem, które wykazuje opór elektryczny R_N . Do zrównoważenia mostka służy regulowany opornik dekadowy R_p . Idea pomiaru polega na dobraniu takiej wartości oporu R_p , aby przez wskaźnik (np. oscyloskop) nie płynął prąd. Prąd nie płynie, jeżeli spełniony jest warunek: $I_0 R_N = I R_2$ i $I_0 R_p = I R_1$,

i stąd
$$R_N / R_p = R_2 / R_1 \quad 2-15$$

Jeżeli $R_1 = R_2$, to opór R_N badanego roztworu elektrolitu równy jest oporowi R_p odczytanemu na regulowanym oporniku dekadowym. Pozwala to na obliczenie $G = 1/R_N$ i $\kappa = p/R_N$ lub $p = \kappa \cdot R_N$.



Rys. 2.1. Schemat mostka Wheatstone'a do pomiaru oporu elektrycznego

W seryjnych pomiarach przewodności elektrolitu (G) stosowane są powszechnie **konduktometry**. W konduktometrach wbudowany jest generator napięcia zmiennego o wysokiej częstotliwości (> 1 kHz) i niewielkiej amplitudzie (kilka lub kilkanaście mV), z którego zasilane są elektrody czujnika konduktometrycznego (sondy) [3]. Przy ściśle określonym napięciu mierzone jest natężenie prądu płynącego między elektrodami czujnika, które jest odwrotnie proporcjonalne do odwrotności oporu elektrycznego elektrolitu zawartego w przestrzeni między elektrodami. Sygnał wyjściowy po wzmacnieniu jest odczytywany na mierniku cyfrowym, który na ogół jest wyskalowany w simensach i/lub rejestrowany.

Przykład: Wyznaczenie przewodności elektrolitycznej badanego roztworu elektrolitu na podstawie pomiarów przewodności tego roztworu i roztworu o znanej przewodności elektrolitycznej ($\kappa = 0,1413 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ dla roztworu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl). Załóżmy, że przewodność (konduktancja) zmierzona w pewnym naczyniu konduktometrycznym dla wzorcowego roztworu KCl jest równa $G_{\text{KCl}} = 1,41 \text{ mS}$. Wtedy stała tego naczynia wynosi: $p = \kappa_{\text{KCl}}/G_{\text{KCl}} = 0,1413 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}/1,413 \cdot 10^{-3} \text{ S} = 100 \text{ m}^{-1}$. Jeżeli w kolejnym pomiarze przewodność badanego roztworu elektrolitu: wyniosła $G_{\text{roztworu}} = 80 \cdot 10^{-6} \text{ S}$, to dla tego roztworu otrzymamy:

$$\kappa = 100 \text{ m}^{-1} \cdot 80 \cdot 10^{-6} \text{ S} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1} = 8 \text{ mS m}^{-1} = 80 \mu\text{S cm}^{-1}$$

2.3. Ocena zdolności elektrolitu do przenoszenia ładunku na podstawie przewodności elektrolitycznej i przewodności molowej.

Związek między przewodnością elektrolityczną (κ) roztworu całkowicie zdysocjowanego elektrolitu $K_{v+}^{z+}A_{v-}^{z-}$ a ruchliwością jego jonów (u_i) opisuje wzór:

$$[\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \kappa = v_+ c z_+ F u_+ + v_- c \cdot |z_-| F u_- = v_+ c \cdot z_+ F (u_+ + u_-) \quad 2-16$$

gdzie: $c [\text{mol m}^{-3}]$, $u_i [\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

Odpowiednio *zależność przewodności molowej roztworu elektrolitu mocnego* od ruchliwości jonów ma postać:

$$[\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \Lambda_m = (v_+ z_+ F u_+ + v_- |z_-| F u_-) = v_+ z_+ F (u_+ + u_-) \quad 2-17$$

Jak widać wielkość ta składa się z udziałów pochodzących od molowej przewodności kationu ($\lambda_+ = z_+ F u_+$) i anionu ($\lambda_- = |z_-| F u_-$):

$$\Lambda_m = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad 2-17a$$

Istotnym jest, że molowa przewodność jonów i tym samym także molowa przewodność elektrolitu mogą być obliczone na podstawie zmierzonych ruchliwości jonów. Z danych doświadczalnych wynika, że przy rozcieńczeniu nieskończenie dużym ruchliwość różnych jonów wykazuje zbliżone wartości, z zakresu $4 - 8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Jedynie kationy wodorowe H^+ i wodorotlenkowe OH^- wykazują ruchliwość znacznie większą, odpowiednio $36,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ i $20,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Jest to związane z mechanizmem wędrówki tych jonów, polegającym na przeskokach protonu między sąsiednimi cząsteczkami wody (patrz rys. 5.23 [3]).

W przypadku częściowo zdysocjowanych elektrolitów słuszne są analogiczne zależności, jednak konieczne jest uwzględnienie stopnia dysocjacji. Wzory opisujące *przewodność elektrolityczną i przewodność molową słabych elektrolitów* mają postać:

$$[\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \kappa = \alpha c (v_+ z_+ F u_+ + v_- |z_-| F u_-) = \alpha c v_+ z_+ F (u_+ + u_-) \quad 2-18$$

$$[\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \Lambda_m = \alpha (v_+ z_+ F u_+ + v_- |z_-| F u_-) = \alpha v_+ z_+ F (u_+ + u_-) \quad 2-19$$

$$\Lambda_m = \alpha (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-) \quad 2-19a$$

Molowe przewodności jonów λ_+ i λ_- w stałej temperaturze zależne są nie tylko od natury obu jonów, ale także w pewnym stopniu od stężenia elektrolitu (poprzez wpływ na ruchliwość jonów i zmianę stopnia dysocjacji elektrolitów słabych). W miarę rozcieńczania roztworu oddziaływania międzyjonowe maleją i wreszcie zanikają, a stopień dysocjacji elektrolitów słabych rośnie do $\alpha=1$. W rezultacie w rozcieńczeniu nieskończenie dużym przewodności molowe kationów i anionów osiągają wartość maksymalną, nazywaną graniczną przewodnością molową danego jonu:

$$\lambda_+^0 = z_+ F u_+^0 \quad \text{ i } \quad \lambda_-^0 = |z_-| F u_-^0 \quad 2-20$$

Jednocześnie wartość maksymalną osiąga przewodność molowa elektrolitu. Jest to tak zwana graniczna przewodność molowa elektrolitu, oznaczana symbolem Λ_m^0 . Wielkości te są charakterystyczne dla danego elektrolitu w określonym rozpuszczalniku.

W warunkach nieskończenie dużego rozcieńczenia zarówno dla mocnych jak i słabych elektrolitów spełnione jest **prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha**:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad 2-21$$

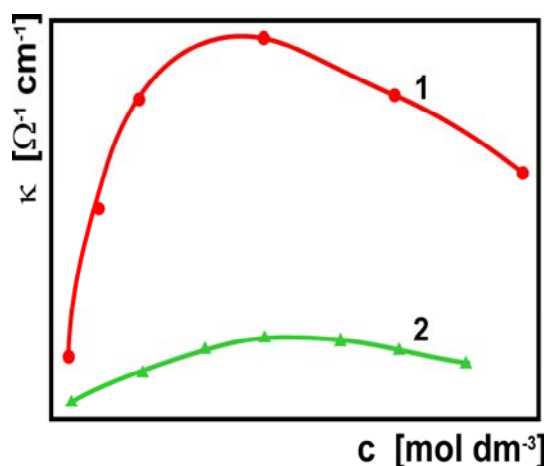
według którego graniczna przewodność molowa elektrolitu równa jest sumie granicznych przewodności molowych poszczególnych jonów. Z prawa tego można skorzystać do określenia trudnych do zmierzenia granicznych przewodności molowych elektrolitów.

Dla elektrolitów słabych przy założeniu, że zmiana przewodności molowej ze stężeniem roztworu jest związana wyłącznie ze zmianą stopnia dysocjacji, z równania 2-19a i 2-21 wynika, że stosunek przewodności molowej roztworu elektrolitu o danym stężeniu do granicznej przewodności molowej danego elektrolitu określa wartość stopnia dysocjacji (α):

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^0 \quad 2-22$$

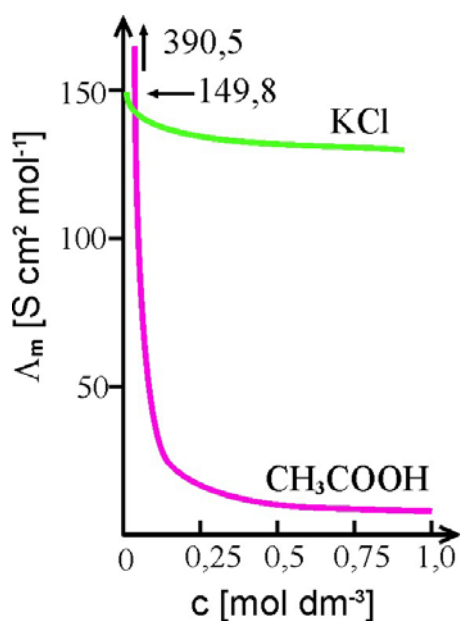
2.4. Wpływ stężenia roztworów elektrolitów na przewodność elektrolityczną i przewodność molową

Jak pokazuje rys.2.2, w miarę zwiększania stężenia roztworu elektrolitu (zarówno mocnego jak i słabego), początkowo następuje stopniowy wzrost przewodności elektrolitycznej (κ). Wobec słabego tylko oddziaływania elektrostatycznego między jonami w rozcieńczonych roztworach jest to związane ze zwiększaniem się liczby jonów w jednostce objętości roztworu. Jeżeli jednak w jednostce objętości znajduje się coraz więcej jonów, to oddziałują one coraz silniej ze sobą. W rezultacie w przypadku elektrolitów słabych maleje stopień dysocjacji, a w elektrolitach mocnych maleje ruchliwość jonów w polu elektrycznym. W rezultacie następuje spadek przewodności elektrolitycznej, po osiągnięciu przez nią pewnej wartości maksymalnej charakterystycznej dla danego elektrolitu.



Rys.2.2. Wpływ stężenia na przewodność elektrolityczną
1) elektrolitu mocnego i 2) elektrolitu słabego.

Coraz silniejsze oddziaływanie między jonami tłumaczy także zmniejszanie się wartości przewodności molowej towarzyszące wzrostowi stężenia roztworu elektrolitu. Przykłady zależności przewodności molowej od stężenia elektrolitów mocnych i słabych ilustruje rys. 2.3.



Rys.2.3 Zależność przewodności molowej elektrolitów mocnych i słabych od stężenia w roztworze [2]

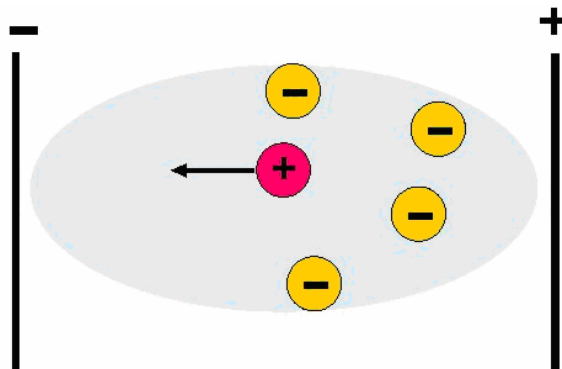
Stosunkowo niewielkie zmiany przewodności molowej (Λ_m) obserwowane są przy zmianie stężenia elektrolitów mocnych (np. KCl, KOH). Nawet przy dużym stężeniu w roztworze elektrolity te wykazują wysoką przewodność molową Λ_m . Natomiast elektrolity słabe (np. kwas octowy) charakteryzują się znacznie niższą przewodnością molową, jakkolwiek może ona przyjmować znaczne wartości przy nieskończonej dużej rozcieńczeniu roztworu.

Kohlrausch jako pierwszy zauważył na drodze doświadczalnej, że w zakresie niskich stężeń ($< 0,01M$) występuje liniowa zależność przewodności molowej Λ_m roztworów elektrolitów mocnych od pierwiastka z ich stężenia ($\sqrt{c}$) i podał następujący wzór empiryczny:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k c^{1/2} \quad 2-23$$

gdzie Λ_m^0 jest graniczną przewodnością molową, w rozcieńczeniu nieskończenie dużym, k to współczynnik proporcjonalności zależny od stechiometrii soli, rodzaju rozpuszczalnika i temperatury.

Wpływowi sił oddziaływania między jonami na prędkość wędrówki jonów i zależności przewodności molowej od stężenia poświęcona jest znaczna część teorii elektrolitów mocnych, opracowanej przez Onagera, która oparta jest na modelu atmosfery (chmury) jonowej Debye'a-Hückla [1,3]. Jak wiemy, model ten zakłada, że każdy jon w roztworze otoczony jest sferyczną chmurą jonów przeciwnego znaku o ładunku wypadkowym równym co do wartości ładunkowi jonu centralnego. Biorąc pod uwagę, że jon centralny i jony wchodzące w skład atmosfery jonowej poruszają się w polu elektrycznym w przeciwnym kierunku wyróżniono występowanie efektu relaksacyjnego i efektu elektroforetycznego, jako efektów hamujących szybkość ruchu jonów. ***Efekt relaksacyjny związany z występowaniem opóźnienia w odtwarzaniu się kulistej symetrii atmosfery przeciwjonów wokół jonu centralnego***, co powoduje zaburzenie struktury atmosfery jonowej ze sferycznie symetrycznej na elipsoidalną (rys. 2.4) i tym samym jest przyczyną pojawienia się pola działającego w kierunku przeciwnym do zewnętrznego pola elektrycznego. Rezultatem jest zmniejszenie efektywnego pola elektrycznego działającego na jon centralny.



Rys. 2.4. Odskształcenie kulistej symetrii chmury jonowej pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego.

Oczywiście po wyłączeniu zewnętrznego pola elektrycznego sferyczna symetria atmosfery jonowej zostaje przywrócona, w czasie nazywanym czasem relaksacji atmosfery jonowej. ***Efektom elektroforetycznym nazwano hamowanie ruchu jonów wynikające z oporu tarcia (lepkościowego) w związku z przemieszczaniem się w przeciwnym kierunku cząsteczek rozpuszczalnika wchodzących w skład otoczek solwacyjnych jonu centralnego i przeciwjonów***. Im mniejsza jest lepkość rozpuszczalnika, tym bardziej efekt ten jest zauważalny. Wpływ zmiany lepkości roztworu na wartość granicznej przewodności molowej elektrolitu ujmuje empiryczna reguła Waldena, zgodnie z którą iloczyn lepkości roztworu i granicznej przewodności molowej przy $T = \text{const}$ jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danego układu:

$$\Lambda_m^0 \cdot \eta = \text{const} \quad 2-24$$

Matematyczne ujęcie obu efektów, relaksacyjnego i elektroforetycznego w teorii Debye'a-Hückla i Onagera doprowadziło do potwierdzenia słuszności empirycznej reguły Kohlrauscha na podstawie następującego równania opisującego zależność przewodności molowej od stężenia roztworu mocnego elektrolitu typu 1:1 (zakres stosowalności przy stężeniu $< 0,01\text{M}$):

$$[\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}] \Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A \Lambda_m^0 + B)\sqrt{c} \quad 2-25$$

Stało się oczywistym, że ruchliwość jonów maleje wprost proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z siły jonowej roztworu elektrolitu.

Odpowiednie równanie dla słabego elektrolitu uwzględnia stopień dysocjacji:

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^0 - \alpha (A \Lambda_m^0 + B)\sqrt{\alpha c} \quad 2-26$$

Przy zastosowaniu jednostek SI i stężenia mol m^{-3} stałe A i B określają wyrażenia:

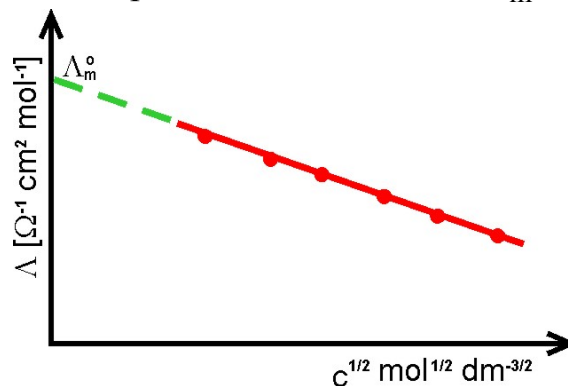
$A = 2,594 \cdot 10^4 / (\epsilon T)^{3/2}$, $B = 2,609 \cdot 10^{-5} / \eta (\epsilon T)^{1/2}$. Wartości tych stałych w przypadku wody jako rozpuszczalnika wynoszą $A = 7,825 \cdot 10^{-3}$ i $B = 1,911 \cdot 10^{-4}$ przy $T=298 \text{ K}$.

Ze względu na stosunkowo nieduży zakres stężeń, dla których spełnione jest równanie Onagera zaproponowanych zostało szereg modyfikacji w postaci równania Shedlovsky'ego, Stokesa i Robisona i wreszcie Fuossa-Osagera:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - S\sqrt{c} + Ec \log c + Jc \quad 2-27$$

gdzie $S = A \Lambda_m^0 + B$, E stała zależna od przenikalności elektrycznej, temperatury i przewodności molowej, J stała zależna od efektywnej średnicy jonowej.

Aby eksperymentalnie wyznaczyć graniczną przewodność molową elektrolitu mocnego należy zmierzyć opór elektryczny lub przewodność kilku jego roztworów o różnych stężeniach. Przy znanej stałej ($p [\text{m}^{-1}]$) sondy lub naczynia konduktometrycznego dla każdego z badanych roztworów otrzymuje się wtedy kolejno przewodność elektrolityczną $\kappa = p \cdot G = p/R [\Omega^{-1} \text{m}^{-1}]$ i przewodność molową $\Lambda_m [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$. Po uzyskaniu liniowego wykresu zależności Λ_m od $c^{1/2}$ (rys. 2.5) typu $y = ax + b$, gdzie $y = \Lambda_m$ i $x = c^{1/2}$ parametr b (punkt przecięcia prostej z osią rzędną) określa graniczną przewodność molową, Λ_m^0 .



Rys. 2.5. Zależność przewodności molowej od pierwiastka kwadratowego z molowego stężenia roztworu elektrolitu.

Dla elektrolitów słabych często określa się wartość Λ_m^0 korzystając z prawa niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha (2-21). Na przykład w taki sposób można obliczyć graniczną przewodność molową kwasu mrówkowego przy skorzystaniu z eksperymentalnie wyznaczonych wartości Λ_m^0 dla roztworów mrówczanu sodu, chlorku sodu i kwasu solnego:

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{HCOOH}}^0 &= \Lambda_{\text{HCOONa}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0 + \Lambda_{\text{HCl}}^0 = \\ &= (\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HCOO}^-}^0) - (\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) + (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{HCOO}^-}^0\end{aligned}$$

W celu wyznaczenia ruchliwości i granicznych molowych przewodności jonów można skorzystać z pomiaru tzw. liczb przenoszenia jonów. Liczby przenoszenia jonów w danym roztworze elektrolitu definiowane są jako stosunek ładunku przenoszonego przez dany rodzaj jonów do całkowitego ładunku przepływającego przez roztwór elektrolitu. Ładunki zaś (w polu elektrycznym o określonym natężeniu) są powiązane z ruchliwością i tym samym z przewodnością molową jonów:

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} = \frac{v_+ F z_+ u_+}{v_+ F z_+ u_+ + v_- F z_- u_-} = \frac{v_+ \lambda_+}{v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-} = \frac{v_+ \lambda_+}{\Lambda_m} \quad 2-28a$$

$$t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} = \frac{v_- F z_- u_-}{v_+ F z_+ u_+ + v_- F z_- u_-} = \frac{v_- \lambda_-}{v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-} = \frac{v_- \lambda_-}{\Lambda_m} \quad 2-28b$$

Łatwo można stwierdzić, że

$$t_+ + t_- = 1 \quad 2-29$$

Z równań 2-28 wynika: $v_{\pm} \lambda_{\pm} = t_{\pm} \Lambda_m \quad 2-30$

oraz $u_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}}{v_{\pm} F z_{\pm}} = \frac{t_{\pm} \Lambda_m}{F z_{\pm}} \quad 2-31$

Metoda pomiaru liczb przenoszenia jonów omówiona jest w rozdz.4.5.

2.5. Zastosowanie pomiarów przewodności do wyznaczenia stałej równowagi dysocjacji jonowej w roztworach słabych elektrolitów. Prawo rozcieńczeń Ostwalda.

Równowaga dysocjacji słabych elektrolitów jest szczególnym przypadkiem wśród równowag ustalających się w roztworze elektrolitu w wyniku jego oddziaływania z rozpuszczalnikiem i innymi substancjami (równowagi kwasowo-zasadowe, asocjacji i kompleksowania, równowaga rozpuszczania soli [1, 3]). Jak wiadomo, stan równowagi w reakcji dysocjacji słabego elektrolitu $K_{v+}^{Z+} A_{v-}^{Z-}$ na v_+ kationów K^{Z+} i v_- anionów A^{Z-} , według równania (1-1), odzwierciedla **molowa termodynamiczna stała dysocjacji jonowej** (elektrolitycznej) właściwa dla określonych wartości p i $T = \text{const}$. Przy przyjęciu molowego systemu aktywności dla reagentów i $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ jako stężenia standardowego, stała ta zdefiniowana jest przez stosunek iloczynu aktywności molowych kationów i anionów w potęgze odpowiadającej ich współczynnikom stechiometrycznym do aktywności niezdysocjowanego elektrolitu.

$$K_{ac} = \frac{(a_{K^{z+}})^{v+} (a_{A^{z-}})^{v-}}{a_{K_{v+}A_{v-}}} = \frac{\left(\frac{c_{K^{z+}}}{c^\theta}\right)^{v+} \left(\frac{c_{A^{z-}}}{c^\theta}\right)^{v-}}{\frac{c_{K_{v+}A_{v-}}}{c^\theta}} \frac{\gamma_{K^{z+}}^{v+} \gamma_{A^{z-}}^{v-}}{\gamma_{K_{v+}A_{v-}}} = K_c \frac{\gamma_{K^{z+}}^{v+} \gamma_{A^{z-}}^{v-}}{\gamma_{K_{v+}A_{v-}}} \quad 2-32$$

W praktyce często stosowana jest tak zwana **przybliżona (pozorna) molowa stała dysocjacji jonowej**, K_c , zdefiniowana za pomocą stężeń molowych

$$K_c = \frac{\left(\frac{c_{K^{z+}}}{c^\theta}\right)^{v+} \left(\frac{c_{A^{z-}}}{c^\theta}\right)^{v-}}{\frac{c_{K_{v+}A_{v-}}}{c^\theta}} \quad 2-33$$

Zauważamy, że stałe $K_{a,c}$ i K_c są wielkościami bezwymiarowymi. Obie te stałe, zmieniają się z temperaturą zgodnie z równaniem izobary van't Hoffa [8]. Ich zależność od ciśnienia zwykle nie jest uwzględniana, ponieważ równowaga dysocjacji dotyczy fazy skondensowanej i zatem wpływ ciśnienia jest zanedbywalnie mały. Jednostkową wartość c^θ często się pomija, podając równania definicyjne dla termodynamicznej i przybliżonej molowej stałej równowagi dysocjacji w formie uproszczonej:

$$K_{ac} = \frac{(a_{K^{z+}})^{v+} (a_{A^{z-}})^{v-}}{a_{K_{v+}A_{v-}}} = K_c \frac{\gamma_{K^{z+}}^{v+} \gamma_{A^{z-}}^{v-}}{\gamma_{K_{v+}A_{v-}}} \quad 2-34$$

$$K_c = \frac{(c_{K^{z+}})^{v+} (c_{A^{z-}})^{v-}}{c_{K_{v+}A_{v-}}} \quad 2-35$$

Jednak przy takim zapisie należy formalnie traktować równowagowe stężenie jonów oraz cząsteczek jako wielkości bezwymiarowe, podając zawsze wybrany stan standardowy.

Uwzględnienie stopnia dysocjacji jonowej elektrolitu i wprowadzenie do równania 2-35 prawej strony wyrażeń 1-3 [$c_{K^{z+}} = \alpha v_+ c$, $c_{A^{z-}} = \alpha v_- c$ i $c_{K_{v+}A_{v-}} = c \cdot (1 - \alpha)$], prowadzi do przybliżonej molowej stałej dysocjacji elektrolitu w postaci znanej pod nazwą **prawa rozcieńczeń Ostwalda**:

$$K_c = v_+^{v+} v_-^{v-} \frac{\alpha^v}{1 - \alpha} \cdot \left(\frac{c}{c^\theta}\right)^{v-1} \quad 2-36$$

gdzie $v = v_+ + v_-$. W szczególnym przypadku elektrolitów binarnych ($v_+ = v_- = 1$), jakim jest np. kwas octowy, $c_{K^+} = c_{A^-} = \alpha c$ oraz $c_{KA} = (1 - \alpha) \cdot c$. Zatem:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c}{c^\theta} \quad 2-37$$

Z kolei po uwzględnieniu związku między stopniem dysocjacji a przewodnością molową roztworu o określonym stężeniu (Λ_m) i graniczną przewodnością molową (Λ_m^0) w warunkach nieskończonego rozcieńczenia (2-22, $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^0$),

otrzymujemy:
$$K_c = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \cdot \left(\frac{c}{c^\theta}\right) \quad 2-38$$

Jeżeli Λ_m wrazone jest w jednostkach [$\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$] a stężenie molowe c i c^θ ma wymiar [mol dm^{-3}], to ostatnie równanie należy zapisać jako:

$$K_c = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \cdot \left(\frac{10^3 c}{10^3 c^\theta}\right) \quad 2-39$$

gdzie wyrażenia $10^3 c$ i $10^3 c^\theta$ mają wymiar: [$\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$][$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] = [mol m^{-3}].

Pamiętamy przy tym, że jeżeli (κ) zostało wyznaczone w [S m^{-1}] dla roztworów o stężeniu c [mol dm^{-3}], to celem poprawnego określenia wartości Λ_m należy posłużyć się wyrażeniem $10^3 c$, którego jednostką jest [mol m^{-3}] (wzór 2-14a). Wtedy:

$$\Lambda_m \cdot (10^3 c) [\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}] [\text{mol m}^{-3}] = \kappa [\text{S m}^{-1}] \quad 2-40$$

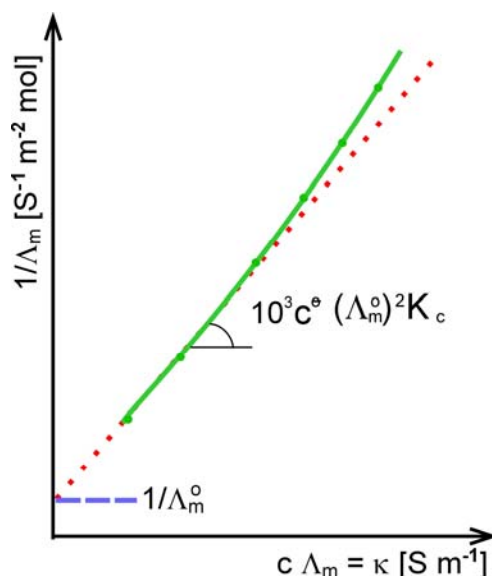
Równania 2-38 i 2-39 stanowią podstawę konduktometrycznej metody wyznaczania stałej dysocjacji elektrolitycznej przy posługiwaniu się stężeniem roztworów kwasu octowego w jednostkach mol dm^{-3} . Po kilku przekształceniach równania 2-39 (zapis obu stron równania w formie odwrotności, obustronne podzielenie przez $(\Lambda_m^0)^2$ i pomnożenie przez Λ_m) stwierdzić można występowanie liniowej zależności $1/\Lambda_m$ od iloczynu $\Lambda_m \cdot (10^3 c)$:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{1}{(10^3 c^\theta) \cdot (\Lambda_m^0)^2 \cdot K_c} \Lambda_m \cdot (10^3 c) \quad 2-41$$

Z kolei po uwzględnieniu wyrażenia 2-40 otrzymujemy równanie liniowe ($y = ax + b$):

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{1}{(10^3 c^\theta) \cdot (\Lambda_m^0)^2 \cdot K_c} \kappa \quad 2-42$$

gdzie $y [\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}]^{-1} = 1/(\Lambda_m)$ i $x = \kappa [\text{S m}^{-1}]$.



Rys. 2.6. Zależność $1/\Lambda_m$ od κ .

Punkt przecięcia prostej z osią rzędnych ($1/\Lambda_m$) wyznacza wartość $b = 1/(\Lambda_m^0)$.

Zatem:

$$\Lambda_m^0 = \frac{1}{b} [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}] \quad 2-43$$

Po określeniu Λ_m^0 oblicza się stałą dysocjacji K_c ze współczynnika kierunkowego prostej względem osi odciętych:

$$a [\text{S}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ mol}] = \frac{1}{(10^3 c^\ominus)(\Lambda_m^0)^2 K_c} \left[\frac{1}{[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}] \cdot [\text{S} \cdot \text{m}^2 \text{ mol}^{-1}]^2} \right] \quad 2-44$$

$$\text{Stąd} \quad K_c = 1/a (10^3 c^\ominus)(\Lambda_m^0)^2 = \frac{b^2}{a \cdot 10^3 c^\ominus} \quad 2-45$$

Przykład: wyznaczenie stałej dysocjacji kwasu octowego metodą konduktometryczną. Po wyznaczeniu stałej czujnika, $p [\text{m}^{-1}]$, mierzymy przewodność (G) przygotowanych roztworów CH_3COOH o różnych stężeniach $c [\text{mol dm}^{-3}]$ (zaczynając od roztworu o najniższym stężeniu). Pozwala to na obliczenie przewodności elektrolitycznej ($\kappa = p/R = p \cdot G [\text{S m}^{-1}]$) kolejnych roztworów badanych i następnie $\Lambda_m = \kappa/(10^3 c)$ oraz $1/\Lambda_m$ dla tych roztworów. Po przedstawieniu otrzymanych danych doświadczalnych na wykresie we współrzędnych $y = 1/\Lambda_m$ i $x = \kappa$ (rys. 2.6), dla otrzymanej zależności prostoliniowej $y = ax + b$ można metodą graficzną dokonać oszacowania wartości współczynnika kierunkowego $a = 1/[(10^3 c^\ominus) \cdot (\Lambda_m^0)^2 K_c] [\text{S}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ mol}]$ oraz parametru $b = 1/\Lambda_m^0 [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]^{-1}$ przy $\kappa [\text{S m}^{-1}] = 0$. Metodę najmniejszych kwadratów wykorzystuje się do wyznaczenia dokładnych wartości parametrów regresji liniowej. Znając parametr b obliczamy graniczną przewodność molową $\Lambda_m^0 = \frac{1}{b} [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]$ (wzór 2-43), ponadto parametr ten może posłużyć do obliczenia K_c .

2.6. Miareczkowanie konduktometryczne.

Analityczną metodą wykorzystującą pomiary przewodności jest miareczkowanie konduktometryczne. Można je stosować wtedy, kiedy substancje miareczkowane i miareczkujące różnią się przewodnością jonową. W ten sposób minimum przewodności wyznacza punkt równoważnikowy miareczkowania (patrz rys. 5.34 [3]. Przykładem może być miareczkowanie kwasu solnego roztworem NaOH .

3. Półogniwa, ogniwa.

3.1. Równowaga elektrochemiczna w półogniwach. Różnica potencjałów na granicy fazy przewodzącej elektrony i przewodnika jonowego.

Półogniwo to układ złożony z dwóch lub więcej faz, w tym jednej przewodzącej elektrony (tak zwanej elektrody) i innej będącej przewodnikiem jonowym (elektrolit w roztworze lub w stanie stopionym). Na granicy fazy przewodzącej elektrony i przewodnika jonowego następuje określone przez oddziaływania elektrostatyczne specyficzne uporządkowanie elektronów, jonów i dipoli, połączone niekiedy z adsorpcją jonów i/lub cząsteczek dipolowych. Ponadto między sąsiednimi fazami mogą w sposób samorzutny przechodzić cząstki obdarzone ładunkiem elektrycznym (elektrony lub jony), które uczestniczą w elektrochemicznej reakcji redukcji:



gdzie v_O i v_R to współczynniki stechiometryczne reagentów o odpowiednio wyższym (Oks) i niższym (Red) stopniu utlenienia, v_e to współczynnik stechiometryczny elektronów. Prowadzi to do powstania różnicy w rozkładzie ładunków na granicy faz. Na przykład, po wprowadzeniu metalu do roztworu jego soli, kationy metalu (M^{z+}) uczestnicząc w reakcji elektroredukcji pobierają elektrony z elektrody i osadzają się pod postacią atomów (M) na jej powierzchni: $M^{z+} + z e^- \rightarrow M$. Jednocześnie w reakcji utleniania, w innym miejscu danej elektrody, kationy metalu przechodzą z elektrody do roztworu, pozostawiając w niej elektrony: $M \rightarrow M^{z+} + z e^-$, przy czym współczynnik stechiometryczny elektronów jest równy wartościowości kationów uczestniczących w reakcji na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu, $v_e = z$.

Przy zachowaniu warunków izotermiczno-izobarycznych (p , $T = \text{const}$) w większości półogniw w krótkim czasie ustala się charakterystyczna dla danego układu dynamiczna międzyfazowa równowaga podziału (rozkładu) nośników ładunku, decydująca o różnicy potencjałów elektrycznych między fazą stałą i roztworem elektrolitu ($\Delta\phi_r$). Oznacza to, że w jednostce czasu taka sama liczba moli (dn_i) cząstek obdarzonych ładunkiem (elektronów lub jonów) przekazywana jest przez jednostkową powierzchnię granicy faz w obu kierunkach, od elektrody do roztworu elektrolitu i odwrotnie. Tym samym oznacza to, że jednakowa jest szybkość elektrochemicznej reakcji utleniania ($r_{\text{oks}, \Delta\phi_r}$) i redukcji ($r_{\text{red}, \Delta\phi_r}$) w danym półogniwie w stanie równowagi:

$$r_{\Delta\phi_r} = r_{\text{red}, \Delta\phi_r} = r_{\text{oks}, \Delta\phi_r} = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \quad 3-1$$

a więc jednakowy jest strumień ładunków elektrycznych (nazywany prądem elektrycznym) przechodzących w obu kierunkach, przez granicę faz.

Stan równowagi w półogniwie określany jest mianem równowagi elektrochemicznej. Zgodnie z przyjętą konwencją (IUPAC) zapisując równanie stechiometryczne reakcji red-oks pozostającej w półogniwie w stanie równowagi należy umieszczać formę utlenioną po lewej stronie a formę zredukowaną po prawej stronie równania (kierunek reakcji redukcji):

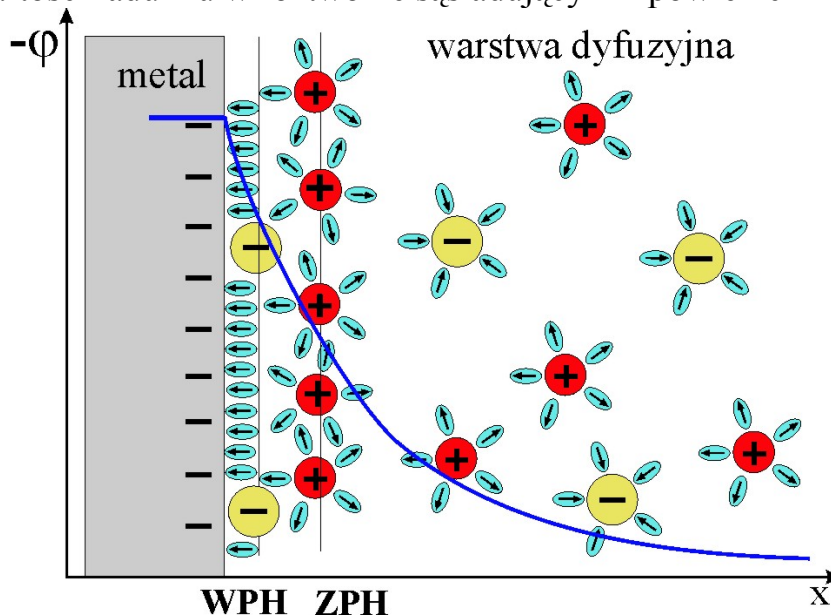


Miarą szybkości elektrochemicznej reakcji red-oks w stanie równowagi ($r_{\Delta\phi_r}$) jest gęstość prądu wymiany:

$$j_0 = v_e F \cdot r_{\Delta\phi_r} \quad 3-3$$

gdzie stała Faradaya, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, jest równa ładunkowi jaki niesie 1 mol elektronów, względnie dowolnych jonów jedno-dodatnich lub jedno-ujemnych).

Przyjmuje się, że w wyniku wyżej wymienionych zjawisk, to jest orientacji cząsteczek dipolowych, adsorpcji jonów i przechodzenia naładowanych cząstek między elektrodą i roztworem elektrolitu powstaje na granicy faz tak zwana podwójna warstwa elektryczna (electrical double layer) utworzona przez ładunki (dodatnie lub ujemne) na powierzchni elektrody i jony o przeciwnym znaku, ale o takiej samej bezwzględnej wartości ładunku w roztworze sąsiadującym z powierzchnią elektrody.



Rys. 3.1. Podwójna warstwa elektryczna na granicy metal/roztwór elektrolitu.
WPH i ZPH to wewnętrzna i zewnętrzna płaszczyzna Helmholtza.

Według modelu Sterna, łączącym w sobie model Helmholtza oraz Gouy'a i Chapmana pod działaniem sił elektrostatycznych jony zbliżają się do powierzchni elektrody pokrytej monowarstwą dipolowych cząsteczek rozpuszczalnika na odległość określoną przez ich warstwę solwatacyjną, tworząc sztywną część warstwy podwójnej. Płaszczyznę przechodzącą przez środki ciężkości solwatowanych jonów, określa się mianem zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza (ZPH). Pewna część jonów w wyniku ruchów molekularno-kinetycznych tworzy tzw. dyfuzyjną część elektrycznej warstwy podwójnej, przenikającej w głąb roztworu od zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza. Dodatkowo, niektóre jony po desolvatacji mogą zostać związane – zaadsorbowane na powierzchni elektrody w wyniku działania sił van der Waalsa lub oddziaływania chemicznego. Przez środki desolvatowanych i zaadsorbowanych jonów przechodzi tak zwana wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza (WPH).

Rys. 3.1 przedstawia schematycznie spadek potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej dla szczególnego przypadku granicy faz elektroda metaliczna/roztwór elektrolitu, gdzie ujemny ładunek elektronów na powierzchni metalu równoważony jest przez ładunek solwatowanych jonów dodatnich nagromadzonych w warstwie podwójnej. Jak widać, w wewnętrznej i zewnętrznej warstwie Helmholtza potencjał zmienia się w przybliżeniu liniowo ze wzrostem odległości od granicy faz, po czym w warstwie dyfuzyjnej zmienia się w sposób wykładniczy. Jednak, jeżeli adsorpcja desolwatowanych jonów o ładunku przeciwnym do ładunku fazy stałej jest znaczna, to wtedy w dyfuzyjnym obszarze warstwy podwójnej może dojść do zmiany znaku potencjału w stosunku do potencjału wnętrza roztworu.

Przejście do wnętrza fazy jednorodnej lub wyjście z tej fazy 1 mola cząstek będących nośnikami z_i ładunków elementarnych ($e^- = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J V}^{-1}$) związane jest nie tylko z wykonaniem pracy chemicznej (przeniesienie cząstki materialnej, także tworzenie lub rozerwanie wiązań chemicznych), ale również pracy elektrycznej określonej przez iloczyn ładunku elektrycznego $z_i F$ i wewnętrznego potencjału elektrostatycznego (ϕ) danej fazy (tak zwanego potencjału Galvaniego). Odpowiednio cząstkowa molowa entalpia swobodna naładowanych cząstek w polu elektrycznym określana nazwą potencjału elektrochemicznego ($\bar{\mu}_i$) definiowana jest przez sumę potencjału chemicznego (μ_i) i pracy elektrycznej przeniesienia ładunku $z_i F$ z nieskończonej odległości w próżni do wnętrza rozważanej fazy lub odwrotnie:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i + z_i F \phi \quad 3-4$$

Zatem warunkiem równowagowego współistnienia dwóch lub więcej faz wymieniających cząstki obdarzone ładunkiem (i) jest równość potencjałów elektrochemicznych tych cząstek we wszystkich fazach

$$\mu_{i(\alpha)} + z_i F \phi(\alpha) = \mu_{i(\beta)} + z_i F \phi(\beta) \quad 3-5$$

Wynika stąd, że o wartości równowagowej różnicy wewnętrznych potencjałów elektrostatycznych (Galvaniego) między elektrodą i elektrolitem w półogniwie ($\Delta\phi$), decyduje różnica potencjałów chemicznych nośników ładunku w graniczących ze sobą fazach:

$$\Delta\phi = \phi(\alpha) - \phi(\beta) = [\mu_{i(\beta)} - \mu_{i(\alpha)}] / z_i F \quad 3-6$$

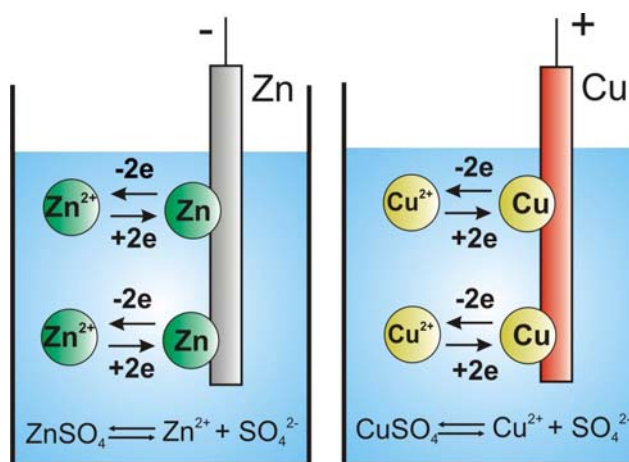
Należy zauważyć, że ostatnia zależność jest spełniona także dla dowolnego układu różnych faz metalicznych pozostających ze sobą w kontakcie.

Bezwzględnej wartości różnicy wewnętrznych potencjałów elektrostatycznych między elektrodą i elektrolitem ($\Delta\phi$) nie można wyznaczyć na drodze doświadczalnej. Zmierzyć można wyłącznie różnicę potencjałów między przewodami z takiego samego metalu przyłączonych do elektrod półogniw zestawionych w ogniwo, czyli siłę elektromotoryczną ogniwa, a więc względny potencjał danego półogniwa w stosunku do potencjału innego półogniwa.

Względny potencjał elektryczny półogniwa oznaczany jest symbolem $E_{O/R}$ z indeksem dolnym podającym rodzaj reagentów (w elektrolizie i/lub w fazie elektrody) uczestniczących w reakcji red-oks danego półogniwa (np. $E_{Zn^{2+}/Zn}$, $E_{Cl^-/Cl_2, Pt}$). Zwykle o względnym potencjale półogniwa mówimy krótko potencjał półogniwa, zawsze podając przy tym rodzaj półogniwa odniesienia.

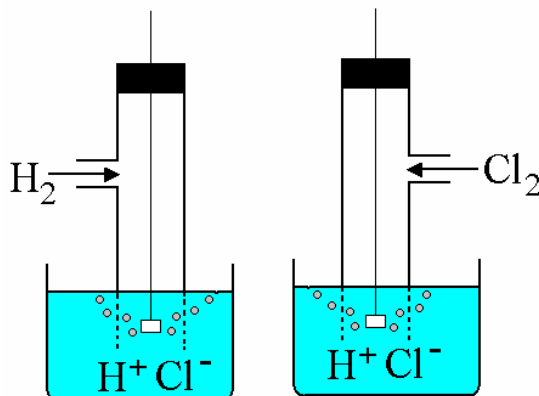
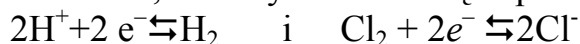
3.2. Rodzaje półogniw.

Najprostsze półogniwa powstają przez wprowadzenie elektrody metalicznej (M) do roztworu soli zawierającej kationy tego metalu (M^{Z+}) metalu (np. Zn^{2+}/Zn ; Cu^{2+}/Cu). Określa się je nazwą **półogniw I rodzaju**. Mogą to być także półogniwa amalgamatowe z metalem rozpuszczonym w rtęci jako elektrodą, np. (Hg) Cd/Cd^{2+} . Na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu w półogniwach I rodzaju ustala się dynamiczna równowaga w reakcji: $M^{Z+} + z e^- \rightleftharpoons M$.



Rys. 3.2. Półogniwa Zn^{2+}/Zn i Cu^{2+}/Cu w stanie równowagi

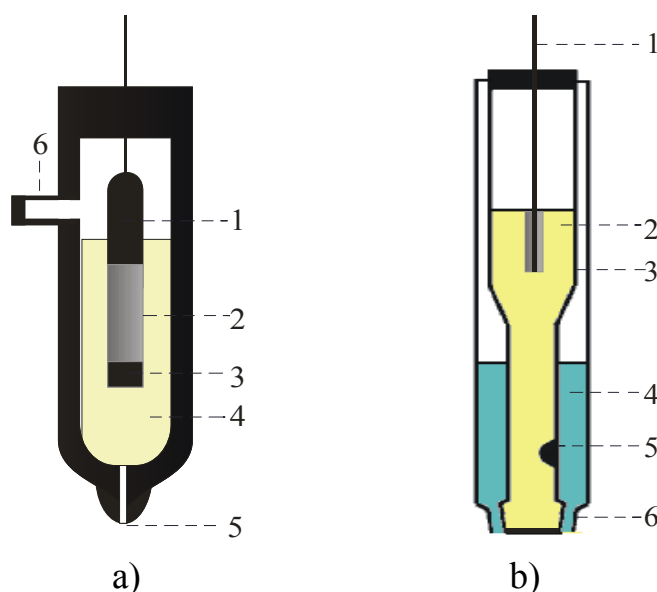
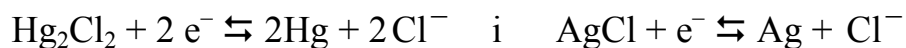
Do grupy półogniw I rodzaju zaliczane są ponadto półogniwa gazowe, w których zapewniająca kontakt elektryczny blaszka z metalu szlachetnego (Pt pokryta czernią platynową) omywana jest przez gaz ulegający elektrootlenieniu lub elektroredukcji do odpowiedniej formy jonowej obecnej w roztworze elektrolitu. Należy tu np. półogniwo wodorowe (H^+/H_2 , Pt) i półogniwo chlorowe (Cl^-/Cl_2 , Pt) z kwasem solnym jako elektrolitem, w których zachodzą odpowiednio reakcje:



Rys. 3.3. Półogniwo wodorowe i chlorowe.

Istotnym jest to, że zarówno reakcja elektrootleniania jak i elektroredukcji we właściwej dla danego półogniwa parze red-oks, zachodzi zawsze przy udziale elektrody jako akceptora lub donora elektronów, podczas gdy w układach homogenicznych następuje bezpośrednie przeniesienie elektronów między reagentami.

Jako półogniwa odniesienia stosowane są najczęściej **odwracalne względem anionów półogniwa II rodzaju**, zbudowane z metalu pokrytego jego trudno rozpuszczalną solą i zanurzonego do roztworu elektrolitu o anionie wspólnym z solą trudno rozpuszczalną np. półogniwo chlorosrebrowe $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$, półogniwo kalomelowe $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. W półogniwach tych zachodzą odpowiednio następujące reakcje:

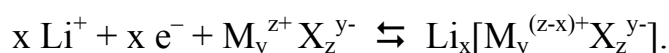


Rys. 3.4. Zasada budowy półogniwa a) kalomelowego 1) Hg, 2) Hg_2Cl_2 3) przegroda porowata 4) roztwór KCl, 5) porowaty kanalik 6) otwór do wprowadzania elektrolitu i b) chlorosrebrowego 1) drut Ag pokryty AgCl, 2) roztwór KCl 4) klucz elektrolityczny 5) przegroda porowata 6) szlif zapewniający kontakt między roztworami

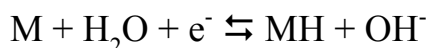
Inne półogniwa II rodzaju to: Hg , $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Hg}, \text{HgO}/\text{OH}^-$, $\text{Ag}, \text{AgI}/\text{I}^-$.

Jakkolwiek w każdym półogniwie ustala się równowaga w reakcji red-oks, to nazwa **półogniwa oksydacyjno-redukcyjne** lub krótko red-oks zarezerwowana jest dla takich układów, które utworzone są z metalu szlachetnego (Pt) w kontakcie z roztworem zawierającym cząsteczki organiczne lub jony danego pierwiastka na różnym stopniu utlenienia; np. Fe^{3+} , Fe^{2+}/Pt , MnO_4^- , Mn^{2+}/Pt , chinon, hydrochinon/Pt). W reakcji elektroredukcji elektrony są pobierane z fazy metalicznej (elektrody) przez cząsteczki lub jony pozostające po stronie elektrolitu, przy czym zmniejsza się ich stopień utlenienia (np. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). Z kolei elektrony w reakcji elektrootleniania przekazywane są do elektrody od cząsteczek lub jonów znajdujących się po stronie elektrolitu i tym samym zwiększa się ich stopień utlenienia (np. $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$). Gdy szybkości obu procesów się zrównają (np. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$), wówczas faza metaliczna osiąga potencjał równowagowy charakterystyczny dla danego półogniwa red-oks.

Duże znaczenie praktyczne zyskały **półogniwa interkalacyjne**. W tego typu półogniwach elektrodą jest związek metalu przejściowego ($M_y^{z+} X_z^{y-}$) i/ lub grafit zdolny do odwracalnego wbudowania (interkalacji) jonów metali alkalicznych w przestrzenie międzywarstwowe i/lub luki sieci krystalicznej, a niewodny roztwór elektrolitu/ zawiera sól metalu alkalicznego. Elektroredukcji kationów metalu przejściowego towarzyszy wprowadzenie równoważnej ilości kationów (Li^+ , Na^+ lub K^+) do sieci krystalicznej związku tworzącego elektrodę. Natomiast elektrootlenianiu metalu przejściowego towarzyszy ponowne przejście jonów metalu alkalicznego do roztworu (deinterkalacja) – rozdz. 5.2.1. Stan równowagi opisuje następujące równanie:



Zjawisko interkalacji zachodzi również w półogniwach wodorkowych zbudowanych z takich stopów metali przejściowych i lantanowców (M), które charakteryzują się właściwością odwracalnej sorpcji wodoru i tworzenia wodorku (MH). Równanie reakcji w takich półogniwach w stanie równowagi ma postać:



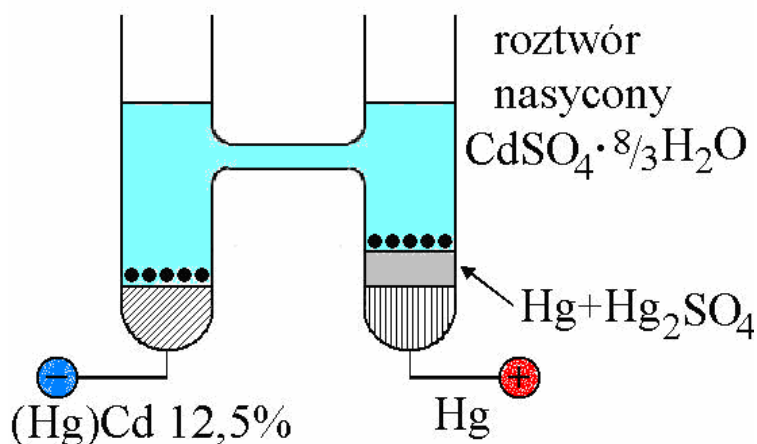
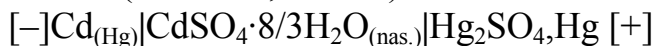
Szczególną grupę stanowią **półogniwa jonoselektywne** z membraną selektywnie przepuszczającą tylko niektóre jony, z czym związane jest powstanie różnicy potencjałów po obu stronach membrany (np. w półogniwie szklanym (rozdz. 3.10 i 3.11)).

3.3. Równowaga elektrochemiczna w ogniwach, schematy ogniw według konwencji IUPAC, siła elektromotoryczna.

Ogniwo galwaniczne powstaje z dwóch różnych półogniw, po zapewnieniu kontaktu między właściwymi dla nich roztworami elektrolitów. Najprościej jest zbudować ogniwo wtedy, kiedy w obu półogniwach występuje taki sam roztwór elektrolitu (np. w ogniwie Westona, Clarka). Natomiast w przypadku półogniw z różnymi elektrolitami stosowana jest membrana lub klucz elektrolityczny. Jest oczywiste, że każdy elektrolit zawiera jony lub cząsteczki niezbędne dla przebiegu odpowiednich reakcji red-oks.

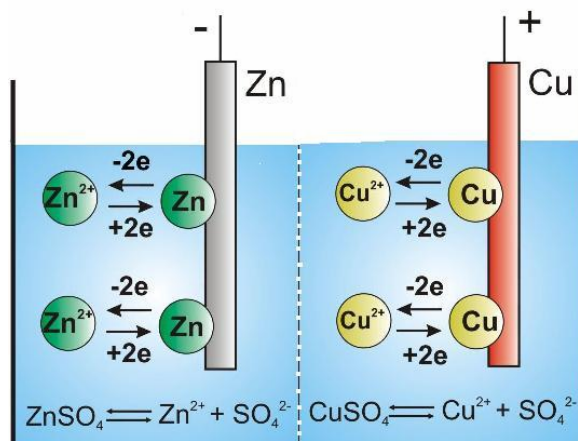
Przykłady:

- ogniwo Westona (SEM = 1,0183 V):



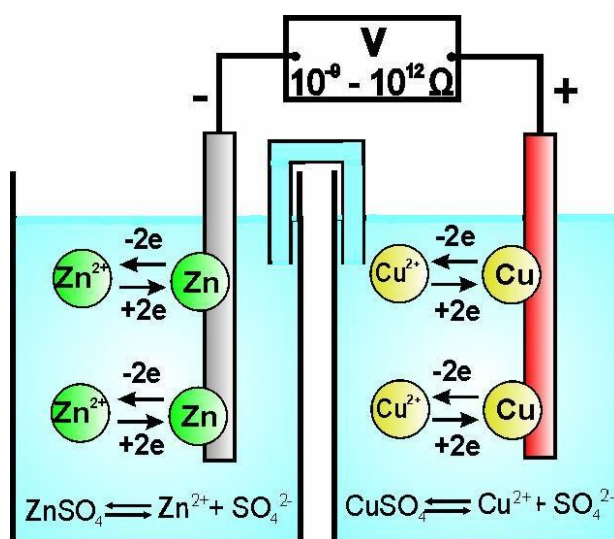
Rys.3.5. Schemat budowy ogniwa Westona.

- ogniwo cynkowo-miedziane (Daniella) z membraną porowatą:



Rys.3.6. Ogniwo cynkowo-miedziowe z membraną.

- ogniwo cynkowo-miedziane z kluczem elektrolitycznym:

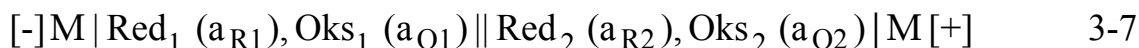


Rys. 3.7. Ogniwo cynkowo-miedziowe z kluczem elektrolitycznym.
Elektrody połączone z zaciskami woltomierza o dużym oporze.

Klucz elektrolityczny to odwrócona U rurka napełniona roztworem elektrolitu o jednakowej lub bardzo zbliżonej ruchliwości anionów i kationów, (np KNO_3).

Ogniwo galwaniczne jest układem zdolnym do wykonania pracy elektrycznej w obwodzie zewnętrznym kosztem zmiany energii układu w wyniku przemian chemicznych. Jednak półogniwa pozostają niezmiennie w stanie równowagi elektrochemicznej przy braku połączenia zewnętrznego i tym samym przepływu prądu elektrycznego przez ogniwo ($I = 0$). Mówimy wówczas o ogniwie otwartym. Stan nieskończenie bliski równowagi może się też utrzymywać w ogniwie po zwarciu jego elektrod oporem zewnętrznym o bardzo dużej wartości ($10^{10} - 10^{12} \Omega$), w warunkach quasi-statycznego przepływu ładunku elektrycznego, związanego z chwilowym przepływem prądu o znikomo małym natężeniu (nawet mniejszym od prądu wymiany półogniw wchodzących w skład ogniwa).

Zgodnie z powszechnie przyjętą konwencją sztokholmską (1953) ***budowę ogniwa przedstawia się za pomocą schematów*** zapisywanych w następujący sposób:



Po lewej stronie schematu umieszczane jest półogniwo o niższej (tzn. bardziej ujemnej lub mniej dodatniej) wartości potencjału $E_{O1/R1}^{(-)}$, którego elektroda stanowi biegun ujemny w ogniwie. Natomiast po prawej stronie znajduje się półogniwo o wyższym (bardziej dodatnim lub mniej ujemnym) potencjale $E_{O2/R2}^{(+)}$, z inną parą red-oks, którego elektroda jest biegunem dodatnim w ogniwie. Przy tym względną wartość potencjałów półogniw ustalana jest na podstawie ich potencjałów standardowych i wzoru Nernsta (rozdz. 3.7). W każdym przypadku, po zewnętrznych stronach schematu przedstawiany jest skład faz stałych odpowiednich półogniw. Obecność granicy faz zaznaczana jest liniami pionowymi. Podaje się skład oraz aktywność lub stężenie reagentów a także elektrolitu nie biorącego udziału w reakcji ogniwa oraz rodzaj rozpuszczalnika. Jeżeli w reakcji półogniwa uczestniczy reagent w stanie gazowym, wówczas zapisywany jest rodzaj i aktywność ciśnieniowa lub ciśnienie tego gazu. Stosuje się przerywaną linię pionową dla oznaczenia granicy dwóch roztworów kontaktujących się przez membranę, a dwie linie ciągłe, gdy roztwory połączone są przez klucz elektrolityczny.

Jedynie schematy tych ogniw, których siła elektromotoryczna (SEM) ma odzwierciedlać znak potencjału półogniwa w skali wodorowej przedstawiane są inaczej – elektroda wodorowa umieszczana jest zawsze po lewej stronie schematu (rozdz.3.7).

Wyznaczaną w warunkach obwodu otwartego lub quasi-statycznego przepływu granicznie małego ładunku, różnicę potencjałów elektrycznych między przewodami z takiego samego metalu, przyłączonymi do elektrod odwracalnych półogniw w stanie równowagi elektrochemicznej określa się mianem siły elektromotorycznej (SEM) i oznacza symbolem E.

Jest oczywistym, że ***SEM ogniwa ma wartość dodatnią wtedy, kiedy zostaje zmierzona lub obliczona jako różnica między wyższym (bardziej dodatnim lub mniej ujemnym) potencjałem półogniwa, którego elektroda pełni rolę bieguna dodatniego w ogniwie ($E_{O2/R2}^{[+]}$), a niższym (mniej dodatnim lub bardziej ujemnym) potencjałem półogniwa z elektrodą stanowiącą biegun ujemny w ogniwie ($E_{O1/R1}^{[-]}$):***

$$E = E_{O2/R2}^{[+]} - E_{O1/R1}^{[-]} > 0 \quad 3-8$$

W przeciwnym razie SEM ma wartość ujemną:

$$E = E_{O1/R1}^{[-]} - E_{O2/R2}^{[+]} < 0 \quad 3-9$$

Łatwo możemy sprawdzić, że dodatnią wartość SEM pokaże woltomierz (o dużym oporze) np. dla ogniwa Daniella wtedy, kiedy przewód metaliczny połączony z elektrodą Cu (o wyższym potencjale) zostanie przyłączony do dodatniego zacisku woltomierza a taki sam przewód metaliczny połączony z elektrodą Zn (o niższym potencjale) zostanie przyłączony do ujemnego zacisku woltomierza.

W takim przypadku mierzymy bowiem potencjał przewodnika połączanego z elektrodą Cu względem potencjału przewodnika połączanego z elektrodą Zn. Taki sam wynik otrzymamy, jeżeli na drodze algebraicznej od potencjału półogniwa miedziowego zostanie odejty potencjał półogniwa cynkowego.

W warunkach standardowych:

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{[+]} - E^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{[-]} = 0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,1\text{V}$$

Należy przy tym pamiętać, że potencjały obu półogniw muszą być zmierzone względem identycznej elektrody odniesienia.

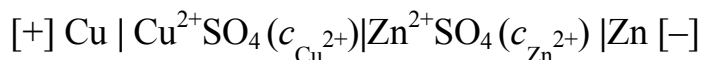
Natomiast przy zastosowaniu odwrotnej kolejności otrzymamy ujemną wartość SEM:

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{[-]} - E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{[+]} = -0,76\text{V} - 0,34\text{V} = -1,1\text{V}$$

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, w konwencji sztokholmskiej rozważając wyłącznie schematy ogniw zdefiniowano SEM jako równą potencjałowi elektrycznemu przewodnika metalicznego połączanego z elektrodą znajdującą się w schemacie po prawej stronie, zmierzonego (w stanie równowagi) względem przewodnika metalicznego połączanego z elektrodą znajdującą się w schemacie po stronie lewej. W taki sposób określana SEM ma wartość dodatnią wyłącznie wtedy, kiedy po prawej stronie schematu ogniwa zostaje zapisane półogniwo o wyższym potencjale:

$$E = E_P - E_L = E_{\text{O2/R2}}^{[+]} - E_{\text{O1/R1}}^{[-]} > 0 \quad 3-10$$

Natomiast przy odwrotnym zapisie schematu ogniwa (z półogniwem o wyższej wartości potencjału równowagowego po lewej stronie), np.:



obliczona w taki sam sposób siła elektromotoryczna jest wielkością ujemną:

$$E = E_P - E_L = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{[-]} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{[+]} < 0$$

Na wartość SEM (lub OCV) składają się wszystkie różnice potencjałów Galvaniego występujące na poszczególnych granicach faz w danym układzie ogniwa, a więc nie tylko na granicy faz między elektrodami i elektrolitem w półogniwach, ale także na styku między metalem przewodu zewnętrznego i elektrodami oraz na granicy zetknięcia elektrolitów obu półogniw, na przykład przez porowatą membranę. Ponieważ poszczególne jony charakteryzują się różnymi współczynnikami dyfuzji i różnymi ruchliwościami, to na membranie powstaje różnica potencjałów nazywana potencjałem dyfuzyjnym i oznaczana symbolem E_d (rozdz. 3.9.2).

Ogniwa, w których występuje potencjał dyfuzyjny określane są mianem ogniw z przenoszeniem jonów, a ich SEM oznaczana jest symbolem E_t dla odróżnienia od SEM układów bez potencjału dyfuzyjnego (E). Związek między SEM ogniwa bez potencjału dyfuzyjnego (E), np w przypadku dwóch elektrod zanurzonych w jednym roztworze elektrolitu, i SEM ogniwa z potencjałem dyfuzyjnym E_t podaje wyrażenie:

$$E = E_t - E_d \quad 3-11$$

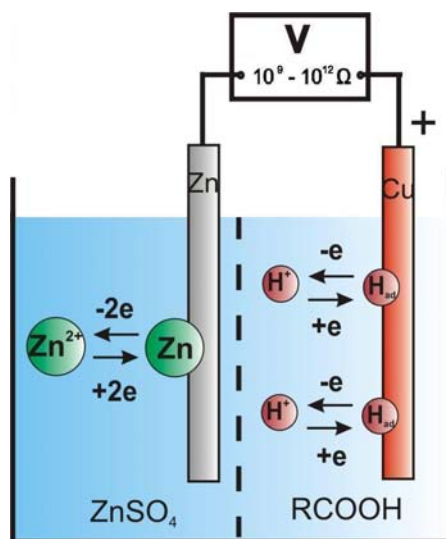
Jeżeli w przerwach między kolejnymi etapami rozładowania lub ładowania ogniwa istnieje pewne odchylenie stanu układu od stanu równowagi, to mierzoną w warunkach bezprądowych różnicę potencjałów półogniw określa się nazwą napięcia ogniwa otwartego (OCV).

3.4. Pomiar SEM.

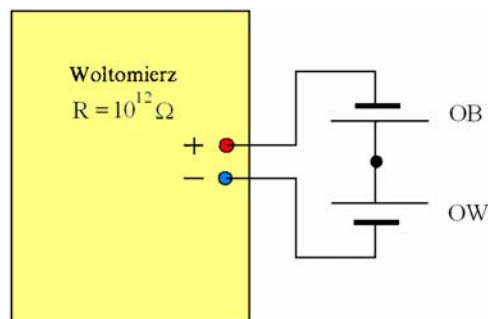
Obecnie najczęściej *pomiary SEM dokonywane są w warunkach quasi-statycznego przepływu ładunku*, przy pomocy woltomierza o oporze rzędu $10^{10}\Omega$ do $10^{12}\Omega$ (rys.5.12 [3]). Przy SEM rzędu 1V przez ogniwo w czasie pomiaru płynie chwilowy prąd o tak małym natężeniu $I = 10^{-10}\text{ A} - 10^{-12}\text{ A}$, że nieskończenie małe zakłócenie stanu równowagi można praktycznie zaniedbać. Po połączeniu odpowiednio ujemnego bieguna ogniwa z ujemnym zaciskiem woltomierza, a dodatniego bieguna z dodatnim zaciskiem woltomierza wyświetlona wartość SEM jest zawsze dodatnia. Woltomierz pokazuje wtedy różnicę między potencjałem elektrody będącej biegunem dodatnim ogniwa a potencjałem elektrody będącej biegunem ujemnym): $E = E^{(+)} - E^{(-)} > 0$. Pomiar OCV łatwo można zademonstrować na przykładzie pokazanego na rys. 3.8 układu elektrody cynkowej i miedzianej wprowadzonych do cytryny ($\text{Zn} | \text{RCOOH} | \text{Cu}$). Reakcje w tego typu ogniwie w stanie równowagi ilustruje rys. 3.9. Do przestrzeni elektrody cynkowej można wprowadzić dodatkowo pewną ilość stężonego roztworu ZnSO_4 . W razie potrzeby można skorzystać z przeciwsobnego połączenia ogniwa badanego i źródła napięcia stałego (rys. 3.10).



Rys.3.8. Pomiar OCV ogniwa utworzonego z blaszki cynkowej i miedzianej w cytrynie.



Rys. 3.9. Ogniwo $\text{Zn} | \text{RCOOH} | \text{Cu}$ w stanie równowagi.



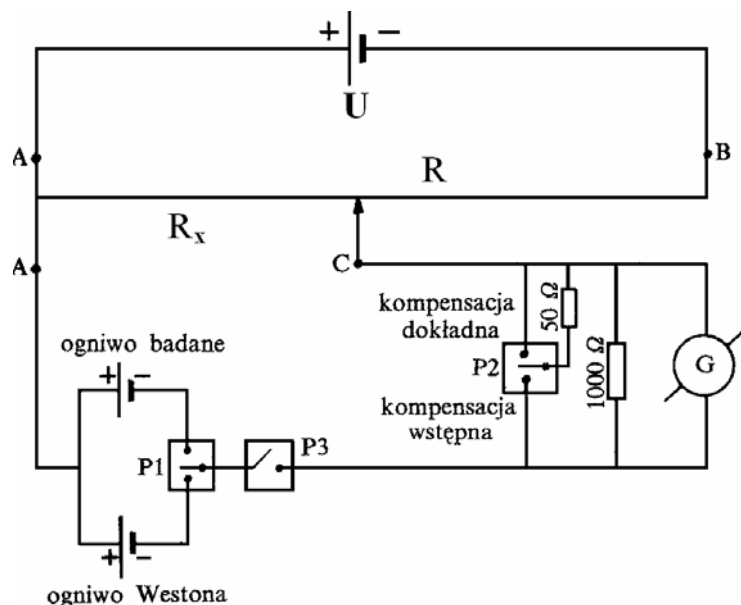
Rys. 3.10. Przeciwsobne połączenie ogniwa badanego (OB) i ogniwa Westona (OW) umożliwiające dopasowanie zakresu mierzonego napięcia i zakresu woltomierza.

W pomiarach SEM stosowana jest także metoda kompensacyjna Poggendorfa. Korzysta się w tym przypadku z układu potencjometrycznego (rys. 3.11), w którym napięcie U przyłożone jest na pewien opór R włączony w obwód między punktami A i B (spadek napięcia na oporze $1\ \Omega$ wynosi U/R). Pomiedzy jednym końcem oporu (A) i suwakiem (C) połączone jest równolegle badane ogniwo lub ogniwo Westona. Najpierw przez odpowiednie przesunięcie położenia suwaka na potencjometrze doprowadza się do zrównoważenia siły elektromotorycznej badanego ogniwa (E_x) przez spadek napięcia na oporze R_x . Wtedy:

$$E_x = R_x \frac{U}{R}. \quad 3-12$$

W momencie zrównoważenia układu galwanometr nie wykazuje przepływu prądu. Następnie przeprowadzana jest kompensacja układu po zastąpieniu badanego ogniwa przez ogniwo Westona o znanej wartości siły elektromotorycznej ($E_W = 1,0183\text{V}$). Siła elektromotoryczna ogniwa Westona (E_W) zostaje zrównoważona przez spadek napięcia na oporze R_W . Zatem:

$$E_W = R_W \frac{U}{R}. \quad 3-13$$



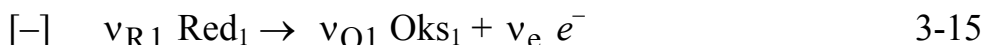
Rys.3.11. Schemat układu do pomiaru SEM metodą kompensacyjną. U - zewnętrzne źródło napięcia, R - opór elektryczny, G – galwanometr, $P1$, $P2$ i $P3$ przełączniki.

Z podzielenia stronami równań 3.12 i 3.13 wynika:

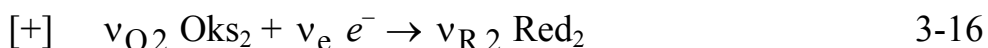
$$\frac{E_x}{E_W} = \frac{R_x}{R_W} \quad \text{skąd} \quad E_x = E_W \frac{R_x}{R_W} \quad 3-14$$

3.5. Reakcje w ogniwach podczas rozładowania.

Po połączeniu elektrod ogniwa, o ogólnym schemacie (3-7), za pomocą zewnętrznego obwodu przewodzącego elektrony rozpoczyna się proces rozładowania. Do obwodu zewnętrznego dostarczane są sukcesywnie elektrony z półogniwa o niższym potencjale $E_{O1/R1}^{(-)}$, w którym są one uwalniane w samorzutnej elektrochemicznej reakcji utleniania (synonim: reakcja anodowa) w określonej parze red-oks:



Jednocześnie elektrony przepływające poprzez obwód zewnętrzny do elektrody o wyższym potencjale $E_{O2/R2}^{(+)}$ są tam zużywane w elektrochemicznej reakcji redukcji (synonim: reakcja katodowa), najczęściej przy udziale innej pary red-oks:



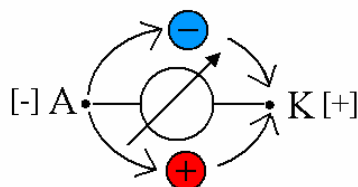
Innymi słowy, samorzutna reakcja utleniania zachodząca w półogniwie o niższym potencjale dostarcza elektrony niezbędne w reakcji redukcji zachodzącej w półogniwie o wyższym potencjale. ***Odpowiednio do typu reakcji zachodzącej podczas rozładowania pierwsze z wymienionych półogniw jest określane mianem anody, a drugie nazywane jest katodą - odwrotnie niż w przypadku elektrolizera.*** Aby więc uniknąć nieporozumień, preferowane jest stosowanie określeń: półogniwo o niższym potencjale (biegun ujemny ogniwa) i półogniwo o wyższym potencjale (biegun dodatni ogniwa).

Po obustronnym dodaniu równania reakcji elektROUTLENIANIA (3-15) i elektROREDUKCJI (3-16), przebiegających odpowiednio w półogniwie o niższym potencjale (zapisanym w schemacie ogniwa po lewej stronie) i o wyższym potencjale (w schemacie po prawej stronie) otrzymujemy równanie sumarycznej reakcji zachodzącej podczas rozładowania ogniwa w sposób samorzutny, w kierunku zmniejszenia entalpii swobodnej układu:



Znając schemat ogniwa można jak widać jednoznacznie określić kierunek reakcji w półogniwach i sumarycznej reakcji w ogniwie.

Należy przy tym pamiętać, że przepływowi elektronów w obwodzie zewnętrznym towarzyszy przepływ jonów w obwodzie wewnętrznym, w elektrolicie zawartym między elektrodami. Kationy wędrują w kierunku elektrody dodatniej (katody), gdzie ulegają redukcji. Przepływ anionów odbywa się w kierunku przeciwnym.



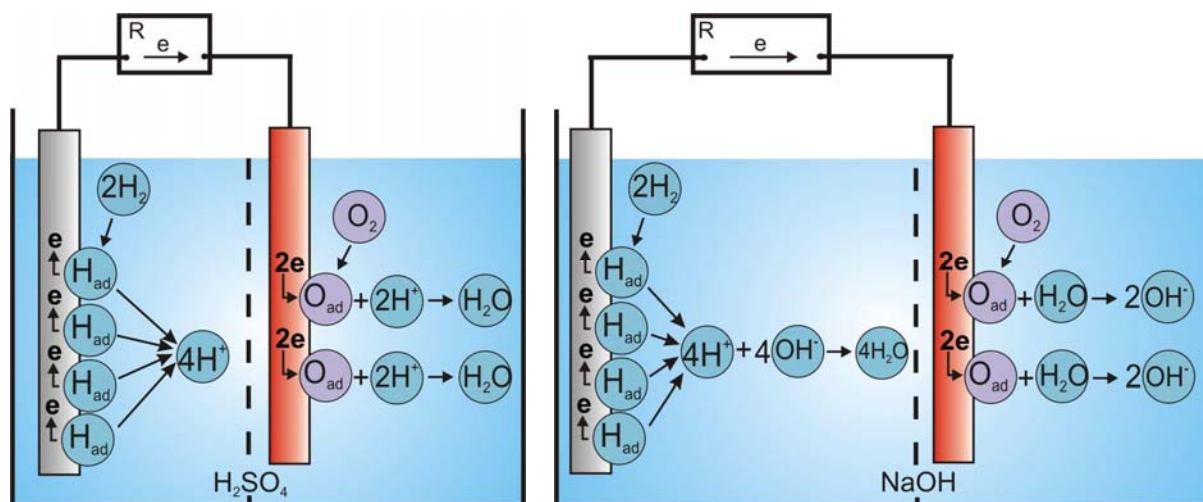
Rys. 3.12. Kierunek przepływu elektronów w obwodzie zewnętrznym i kationów w roztworze elektrolitu podczas rozładowania ogniwa.

Przykłady:

- Podczas pracy ogniwa wodorowo-tlenowego utworzonego z półogniwa wodorowego i półogniwa tlenowego z kwaśnym lub zasadowym elektrolitem o schemacie:



w półogniwie wodorowym (o niższym potencjale) ma miejsce samorzutna reakcja elektrotleniania wodoru, a w półogniwie dodatnim zachodzi elektroredukcja tlenu.

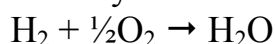


Rys. 3.13. Rozładowanie ogniwa wodorowo – tlenowego w elektrolicie kwaśnym (po lewej) i w elektrolicie zasadowym (po prawej) zasadowym, $\text{pH} > 7$.

Jak pokazuje rys. 3.13, mechanizm reakcji zachodzących w półogniwach jest zależny od pH elektrolitu, co odzwierciedlają odpowiednio równania:



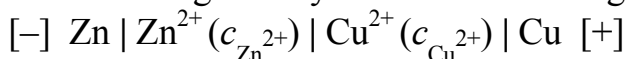
Jednak niezależnie od pH elektrolitu, samorzutnie podczas rozładowania ogniwa zachodzi taka sama sumaryczna reakcja, na którą składają się reakcje cząstkowe w półogniwach. Jest to reakcja tworzenia wody:



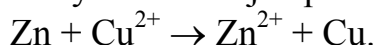
W ogniwie wodorowo-tlenowym z roztworem elektrolitu o $\text{pH} < 7$ w przestrzeni półogniwa ujemnego wzrasta stężenie jonów H^+ , natomiast ubywają one z roztworu półogniwa dodatniego. Zachowanie elektroobojętności roztworu następuje w wyniku przepływu anionów w kierunku elektrody ujemnej.

Natomiast w tego typu ogniwie z roztworem elektrolitu o $\text{pH} > 7$ maleje stężenie jonów OH^- w przestrzeni półogniwa ujemnego, natomiast rośnie w roztworze półogniwa dodatniego. Zachowanie elektroobojętności roztworu następuje w wyniku przepływu kationów w kierunku elektrody dodatniej.

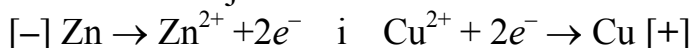
- Podczas rozładowania ogniwa cynkowo-miedziowego (Daniela) o schemacie



zachodzi samorzutnie sumaryczna reakcja opisana równaniem:

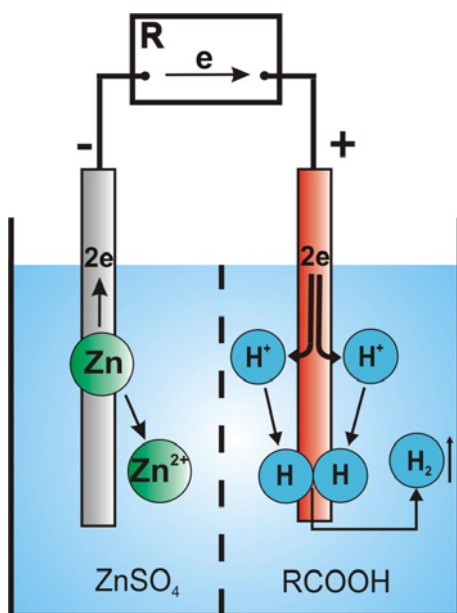


Składają się na nią reakcje cząstkowe w półogniwach, to jest reakcja rozpuszczania cynku (reakcja utleniania) na elektrodzie ujemnej i osadzania miedzi (reakcja redukcji) na elektrodzie dodatniej.



Na elektrodzie ujemnej kationy przechodzą z sieci krystalicznej elektrody do elektrolitu, pozostawiając w niej elektrony a na elektrodzie dodatniej kationy Cu^{2+} obecne w elektrolicie pobierają elektrony które dopłynęły przez przewód zewnętrzny do powierzchni blaszki miedzianej i osadzają się pod postacią atomów Cu na jej powierzchni. W ten sposób w roztworze półogniwa ujemnego wzrasta stężenie jonów Zn^{2+} a w roztworze półogniwa dodatniego ubywa jonów Cu^{2+} . Dla zachowania elektroobojętności roztworu aniony przepływają przez membranę lub klucz z roztworu półogniwa dodatniego, do roztworu półogniwa ujemnego.

- Inna sumaryczna reakcja zachodzi podczas rozładowania ogniwa zbudowanego z blaszek cynkowej i miedzianej w soku cytryny (roztwór kwasu cytrynowego w wodzie), gdzie obecne są kationy wodorowe, a brak kationów miedzi Cu^{2+} (rys. 3.9).



Rys.3.14. Reakcje w ogniwie z elektrodą cynkową i miedzianą w cytrynie podczas rozładowania.

Wprawdzie na elektrodzie cynkowej zanurzonej do soku cytryny zachodzi samorzutnie taka sama reakcja jak przy zastosowaniu roztworu ZnSO_4 :

$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$, jednak elektrony dochodzące przez obwód zewnętrzny do powierzchni elektrody miedzianej są tam zużywane w reakcji redukcji kationów wodorowych do cząsteczkowego wodoru: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^0$.

Dodając stronami oba powyższe równania otrzymujemy równanie reakcji sumarycznej w ogniwie cynkowo-miedziowym z elektrolitem w postaci soku cytryny:

$$\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2^0.$$

Także zawsze na podstawie znanego sumarycznego równania samorzutnej reakcji wymiany elektronów pomiędzy składnikami dwóch par red-oks zachodzącej w ogniwie można jednoznacznie ustalić rodzaj półogniw i zapis schematu ogniwa.

Przy zastosowaniu konwencji sztokholmskiej odpowiedni schemat ogniwa konstruowany jest w taki sposób, aby cząstkowa reakcja elektroustleniania zachodziła w półogniwie o umieszczonym po lewej stronie schematu, a reakcja elektroredukcji w półogniwie dodatnim, znajdującym się po prawej stronie schematu.

Przykłady:

- Jeżeli reakcję sumaryczną zachodzącą podczas pracy ogniwa opisuje sumaryczne równanie: $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ to składają się na nią reakcje cząstkowe utleniania bromu: $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ i redukcji chloru $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Odpowiednio półogniwo bromowe pełni rolę bieguna ujemnego, a półogniwo chlorowe stanowi biegun dodatni w ogniwie o schemacie:

$[-] \text{Pt}, \text{Br}_2 | \text{HBr} || \text{HCl} | \text{Cl}_2, \text{Pt} [+]$

- Jeżeli reakcję sumaryczną zachodzącą podczas pracy ogniwa opisuje sumaryczne równanie:

$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ to składają się na nią reakcje cząstkowe elektroustleniania $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$ i elektroredukcji $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$

Mamy więc do czynienia z ogniwem red-oks o schemacie:

$[-] \text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt} [+]$

Oczywiście w każdym z rozważanych przypadków schematy ogniw ustalone na podstawie równania reakcji w ogniwie odpowiadają uszeregowaniu potencjałów standardowych rozpatrywanych półogniw (rozdz.3.7)

3.6. Zależność SEM ogniwa od aktywności reagentów uczestniczących w reakcji ogniwa (równanie Nernsta). Entalpia swobodna, entalpia i entropia reakcji w ogniwie.

Przy przepływie elektronów (prądu elektrycznego) w obwodzie zewnętrznym od elektrody z nadmiarem elektronów do elektrody z niedomiarem elektronów zostaje wykonana praca elektryczna (w_e). Odbywa się to kosztem zmniejszenia entalpii swobodnej układu w wyniku przebiegu samorzutnych reakcji utleniania i redukcji odpowiednio w półogniwie ujemnym i dodatnim, które składają się na sumaryczną reakcję ogniwa (równanie 3-2).

Maksymalną pracę elektryczną ($w_{e,max}$) wykonuje ogniwo w warunkach kwazistatycznego rozładowania, przy nieskończenie małym odchyleniu układu od stanu równowagi elektrochemicznej, kiedy przez ogniwo płynie prąd o granicznie małym natężeniu (rzędu $10^{-10} \text{ A} - 10^{-12} \text{ A}$). Energia uwalniana w sumarycznej reakcji przebiegającej samorzutnie w ogniwie jest wtedy całkowicie zamieniana na pracę elektryczną. Jednocześnie bliski zeru jest wtedy spadek napięcia na oporze wewnętrznym ogniwa.

Jeżeli w warunkach kwazistatycznego rozładowania (przy T i $p = \text{const}$) ulegnie przemianie tyle moli reagentów, ile wynoszą ich współczynniki stechiometryczne (v_i) w sumarycznym równaniu reakcji ogniwa to przez układ przepływa v_e moli elektronów, a więc ładunek $q = v_e \cdot F$ kulombów. W takim przypadku ***maksymalna praca elektryczna wykonana przez ogniwo w obwodzie zewnętrznym, o wartości określonej przez iloczyn liczby moli elektronów uczestniczących w reakcji ogniwa i siły elektromotorycznej ogniwa jest równa molowej entalpii swobodnej zachodzącej w nim reakcji*** ($\Delta_r G$) [8]. Związek ten opisuje wyrażenie:

$$w_{e,max} = -v_e \cdot F \cdot E = \Delta_r G \quad [1\text{J} = 1\text{CV} = 1\text{AsV}] \quad 3-18$$

Podobnie w warunkach standardowych ($p = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, $T = 298,15\text{K}$):

$$-v_e \cdot F \cdot E^\ominus = \Delta_r G^\ominus \quad 3-19$$

Zauważamy, że wartość siły elektromotorycznej jest określona przez molową entalpię swobodną sumarycznej odwracalnej reakcji zachodzącej w ogniwie:

$$E = -\frac{\Delta_r G}{v_e F} \quad 3-20$$

Jednocześnie, o wartości standardowej siły elektromotorycznej decyduje standardowa molowa entalpia swobodna i tym samym termodynamiczna stała równowagi właściwa dla danej elektrochemicznej reakcji w ogniwie:

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{v_e F} = \frac{RT}{v_e F} \ln K_a \quad 3-21$$

Tak jak w przypadku każdej reakcji chemicznej, zmiana molowej entalpii swobodnej układu w reakcji ogniwa ($\Delta_r G$) w określonych warunkach p i $T = \text{const}$ jest równa sumie iloczynów molowych entalpii swobodnych tworzenia reagentów ($\Delta_{tw} G_i$) i współczynników stechiometrycznych (v_i), przyjętych jako dodatnie dla produktów, a ujemnych dla substratów [8]:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum v_i \Delta_{tw} G_i = \sum v_i [\Delta_{tw} G_i^\ominus + RT \ln(a_i)] = \Delta_r G^\ominus + \sum v_i RT \ln(a_i) = \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \Pi(a_i)^{v_i} = -RT \ln K_a + RT \ln \Pi(a_i)^{v_i} \end{aligned} \quad 3-22$$

gdzie $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln \Pi(\bar{a}_i)^{v_i} = -RT \ln K_a$, przy czym symbol Π oznacza iloczyn, a_i i $\bar{a}_i$ to odpowiednio chwilowa i równowagowa aktywność reagentów, R – stała gazowa. Stan czystej substancji i stan roztworu doskonałego o stężeniu 1 mol dm^{-3} , dla którego molowe współczynniki aktywności są równe jedności ($\gamma_R = 1$, $\gamma_O = 1$) są wybrane jako stany odniesienia.

Z podstawienia prawej strony równania (3-22) do równania (3-20) przy uwzględnieniu wyrażenia 3-21 wynika **związek między SEM ogniwa a aktywnością reagentów (a_i) uczestniczących w reakcji ogniwa, nazwany równaniem Nernsta:**

$$E = -\frac{\Delta_r G}{v_e F} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{v_e F} - \frac{RT \ln \Pi(a_i)^{v_i}}{v_e F} =$$

$$= \frac{RT}{v_e F} \ln K_a - \frac{RT}{v_e F} \ln \Pi(a_i)^{v_i} = E^\ominus - \frac{RT}{v_e F} \ln \Pi(a_i)^{v_i} = E^\ominus - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \Pi(a_i)^{v_i}$$

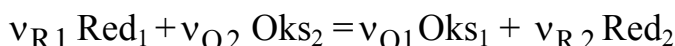
3-23

gdzie $RT/F = 0,025V$, $2,303RT/F = 0,059V$ przy $T = 298,15 K$.

Przykład: Dla ogniwa o schemacie (3-7):



w którym zachodzi reakcja opisana równaniem 3-17:



molową entalpię swobodną układu podaje wyrażenie:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{(a_{O1})^{v_{O1}} \cdot (a_{R2})^{v_{R2}}}{(a_{R1})^{|v_{R1}|} \cdot (a_{O2})^{|v_{O2}|}}$$

3-24

gdzie:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln \frac{(\bar{a}_{O1})^{v_{O1}} \cdot (\bar{a}_{R2})^{v_{R2}}}{(\bar{a}_{R1})^{|v_{R1}|} \cdot (\bar{a}_{O2})^{|v_{O2}|}} = -RT \ln K_a$$

3-25

Zatem wzór Nernsta dla rozważanego ogniwa ma postać:

$$E = \frac{RT}{v_e F} \ln K_a - \frac{2,303RT}{v_e F} \lg \frac{(a_{O1})^{v_{O1}} \cdot (a_{R2})^{v_{R2}}}{(a_{R1})^{|v_{R1}|} \cdot (a_{O2})^{|v_{O2}|}} =$$

$$= E^\ominus - \frac{2,303RT}{v_e F} \lg \frac{(a_{O1})^{v_{O1}} \cdot (a_{R2})^{v_{R2}}}{(a_{R1})^{|v_{R1}|} \cdot (a_{O2})^{|v_{O2}|}}$$

3-26

Jeżeli wszystkie reagenty znajdują się w stanie standardowym ($a_i = 1$) to SEM ogniwa jest równa standardowej sile elektromotorycznej. Często jednak brak danych o współczynnikach aktywności i wtedy stosowane jest równanie Nernsta z formalną standardową siłą elektromotoryczną ($E^{\ominus'}$):

$$E = E^{\ominus'} - \frac{2,303RT}{v_e F} \lg \frac{(c_{O1}/c^\ominus)^{v_{O1}} \cdot (c_{R2}/c^\ominus)^{v_{R2}}}{(c_{R1}/c^\ominus)^{|v_{R1}|} \cdot (c_{O2}/c^\ominus)^{|v_{O2}|}}$$

3-27

Między $E^\ominus$ i $E^{\ominus'}$ występuje następująca zależność:

$$E^{\ominus'} = E^\ominus - \frac{2,303RT}{v_e F} \lg \frac{(\gamma_{O1})^{v_{O1}} \cdot (\gamma_{R2})^{v_{R2}}}{(\gamma_{R1})^{|v_{R1}|} \cdot (\gamma_{O2})^{|v_{O2}|}}$$

3-28

Z powyższych równań wynikają następujące wnioski:

- 1) *ogniwo wykonuje tym większą pracę elektryczną, im większa jest różnica potencjałów między półogniwami;*
- 2) *na podstawie wartości molowej entalpii swobodnej reakcji dla danego składu ogniwa można określić wartość siły elektromotorycznej (E), czyli napięcie ogniwa w warunkach obwodu otwartego (bezprądowych), a także odwrotnie;*
- 3) *znając $E^\ominus$ można obliczyć wartość standardowej molowej entalpii swobodnej reakcji ogniwa ($\Delta_r G^\ominus$) oraz termodynamicznej stałej równowagi tej reakcji (K_a), względnie odwrotnie.*

Pamiętamy, że molowa entalpia swobodna jest wielkością addytywną. Jeżeli więc równanie stechiometryczne reakcji w pewnym ogniwie można otrzymać przez kombinację równań reakcji zachodzących w innych ogniwach, to wartość entalpii swobodnej reakcji w interesującym nas ogniwie i jego SEM otrzymamy z takiej samej kombinacji matematycznej entalpii swobodnych tych innych reakcji i SEM odpowiednich ogniw.

Po zróżniczkowaniu równania 3-18 względem temperatury (przy $p = \text{const}$) otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -n F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad 3-29$$

a ponieważ
$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S \quad 3-30$$

to
$$\Delta_r S = n F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad 3-31$$

Jak widać, na podstawie wyników pomiarów zmiany siły elektromotorycznej z temperaturą, można obliczyć zmianę entropii w reakcji ogniwa, co umożliwia określenie ciepła (entalpii) tej reakcji:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = n F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \quad 3-32$$

Można także wyznaczyć zmianę ciepła molowego w reakcji ogniwa ΔC_p .

Z obustronnego różniczkowania równania 3-31 wynika:

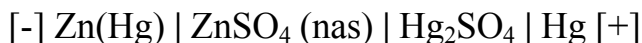
$$(\delta \Delta S / \delta T)_p = n F (\delta^2 E / \delta T^2)_p$$

i po uwzględnieniu zależności $(\delta \Delta S / \delta T)_p = \Delta C_p / T$ otrzymujemy:

$$\Delta C_p = n F T (\delta^2 E / \delta T^2)_p \quad 3-33$$

Przykłady:

- Obliczenie funkcji termodynamicznych dla reakcji w ogniwie Clarka o schemacie

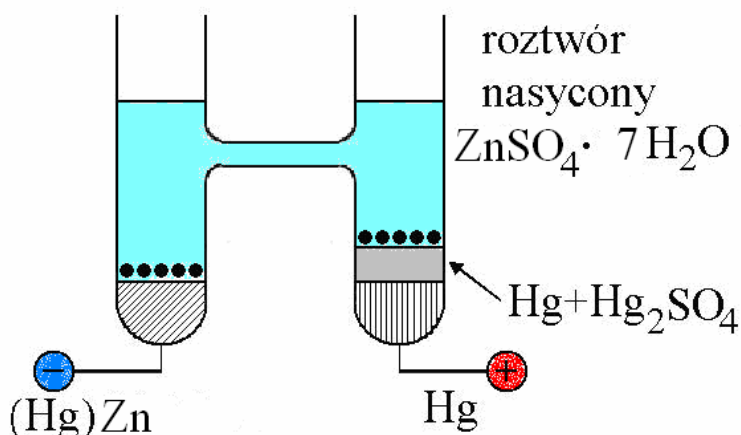


na podstawie pomiarów SEM jako funkcji temperatury ($E = f(T)$):

$T[\text{K}]$ 283 288 293 298

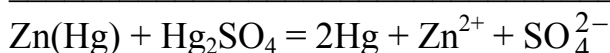
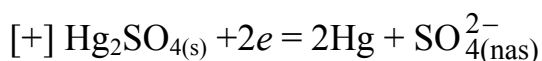
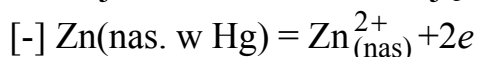
$E[\text{V}]$ 1,4382 1,4324 1,4266 1,4198

skąd $dE/dT = -0,012 \text{ VK}^{-1}$



Rys. 3.15 Ogniwko Clarka.

Reakcje elektrodowe i reakcję sumaryczną w ogniwie Clarka opisują równania:



Odpowiednio, na podstawie wzoru Nernsta, związek SEM z aktywnością reagentów podaje wyrażenie (przyjmuje się, że aktywność faz stałych jest równa jedności):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{Zn(Hg)}}}$$

Alternatywnie zależność tę otrzymamy obliczając SEM jako różnicę potencjałów półogniw tworzących rozważane ogniwko Clarka przy uwzględnieniu równania Nernsta dla półogniw:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(Hg)}} = \\ &= E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(Hg)}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn(Hg)}}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{gdzie } E^\circ = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(Hg)}}^\circ = 0,615\text{V} - (-0,757\text{V}) = 1,372\text{V}$$

Wiadomo, że standardowe entalpie tworzenia Zn^{2+} , SO_4^{2-} i $\text{Hg}_2\text{SO}_4^{2-}$ wynoszą:

$$\Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{\text{Zn}^{2+}} = -147,0 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{\text{SO}_4^{2-}} = -741,6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ i}$$

$$\Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = -623,92 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Zatem standardowa entalpia swobodna dla reakcji ogniwie Clarka (przy $T = 298\text{K}$) jest równa:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{\text{Zn}^{2+}} + \Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{\text{SO}_4^{2-}} - \Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = -147,0 - 741,6 - (-623,92) = \\ &= -264,68 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{i stąd } E^\ominus = \frac{-\Delta_r G^\ominus}{2F} = \frac{264680 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{192968 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,372\text{V}$$

Natomiast entalpia swobodna reakcji ogniwa Clarka z nasyconym roztworem ZnSO_4 w tej samej temperaturze wynosi

$$\Delta_r G = -296500 [\text{J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \cdot 1,4198 [\text{V}] = -273,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

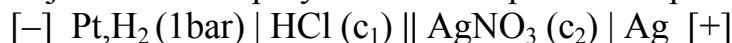
Entropię tej reakcji obliczamy korzystając z równania 3-31 przez podstawienie doświadczalnie wyznaczonej wartości dE/dT :

$$\Delta_r S = 2F \frac{dE}{dT} = 296485 (-0,0012) [\text{J V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{V K}^{-1}] = -231,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

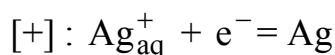
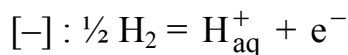
Zatem entalpia wyznaczona na podstawie zamieszczonych w tabeli danych doświadczalnych przy $T = 298 \text{ K}$ wynosi:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_r G + T \Delta_r S = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] = \\ &= -273,9 \cdot 10^3 [\text{J mol}^{-1}] + 298 [\text{K}] (-231,5) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = -342,9 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

- Obliczenie standardowej entalpii swobodnej tworzenia hydratyzowanych jonów srebra przy $T = 298\text{K}$ na podstawie pomiaru SEM ogniwa o schemacie:



Reakcje w półogniwach



i reakcja sumaryczna: $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{Ag}_{\text{aq}}^+ = \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{Ag}$

Ponieważ $\Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{298}(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0$ to $\Delta_r G^\ominus = -F E^\ominus_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = -\Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{298}(\text{Ag}_{\text{aq}}^+)$

zatem: $\Delta_{\text{tw}} G^\ominus_{298}(\text{Ag}_{\text{aq}}^+) = F E^\ominus_{\text{Ag}^+} = 96484 \cdot 0,799 = 77091 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.7. Równanie Nernsta dla półogniw. Znak i wartość potencjału półogniwa.

Aby jednoznacznie porównywać potencjały półogniw muszą być one zmierzone w stosunku do jednakowego półogniwa odniesienia. W związku z tym przyjęta została powszechnie umowna skala względnych potencjałów półogniw, nazwana skalą wodorową. ***Jako półogniwo odniesienia dla wszystkich układów elektrochemicznych wybrane zostało standardowe półogniwo wodorowe*** $\text{Pt}(\text{H}_2)/\text{H}^+$ (skrót SEW lub SHE j.ang.) zbudowane z blaszki Pt omywanej wodorem pod ciśnieniem $p_{\text{H}_2} = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, w kontakcie z roztworem o jednostkowej aktywności jonów H^+ ($\text{pH} = 0$). Potencjał standardowego półogniwa wodorowego przyjęty został za równy zeru w każdej temperaturze, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0$, co odpowiada założeniu $\Delta_r G = 0$ dla

reakcji wymiany elektronów między protonami i wodorem cząsteczkowym.

Znak i wartość potencjału dowolnego półogniwa w skali wodorowej są określone przez wartość SEM ogniwa (bez potencjału dyfuzyjnego) utworzonego z tego półogniwa i standardowego półogniwa wodorowego. Innymi słowy potencjał półogniwa zdefiniowany jest przez różnicę potencjałów wewnętrznych między przewodami z identycznego metalu, przyłączonymi do elektrody rozważanego półogniwa i standardowego półogniwa wodorowego, przy założeniu, że $E_d = 0$.

Przy uwzględnieniu danych doświadczalnych postanowiono (w konwencji IUPAC), że ***potencjał półogniwa ma odzwierciedlać tendencję do samorzutnego przebiegu reakcji redukcji w danym półogniwie zestawionym w ogniwo ze standardowym półogniwem wodorowym***.

Znak dodatni przypisywany jest więc potencjałowi takiego półogniwa (np. srebrowego, miedziowego), w którym reakcji elektroredukcji właściwej dla danego układu formy utlenionej (np. redukcji kationów metalu do atomów metalu) podczas rozładowania w układzie z SEW towarzyszy zmniejszenie się entalpii swobodnej układu. Elektroda takiego półogniwa stanowi biegun dodatni w ogniwie ze standardowym półogniwem wodorowym. Np. standardowy potencjał półogniwa miedziowego mierzony względem SEW jest równy $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0,34\text{V}$, ponieważ

$\Delta_r G^\ominus = -130 \text{ kJ/mol}$ w sumarycznej reakcji ogniwa $\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{Cu}$ i tym samym w reakcji elektroredukcji: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$. (Pamiętamy, że standardowa reakcja tworzenia jonu H^+ z gazowego wodoru jest równa zero).-

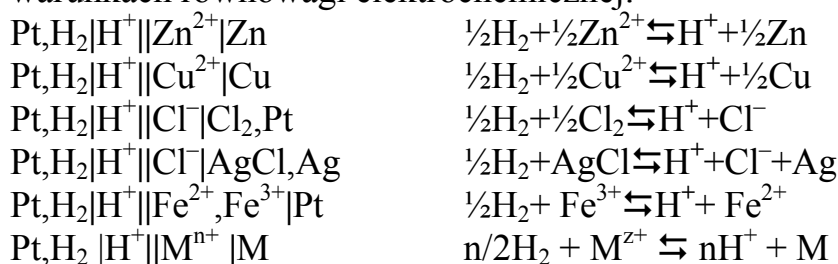
Innymi słowy, potencjał półogniwa ma wartość dodatnią względem SEW wtedy, kiedy forma zredukowana (np. metal) wykazuje mniejszą tendencję do oddawania elektronów (utleniania) niż atomy wodoru, czyli wykazuje większe powinowactwo do elektronów niż wodór. Metal w takim przypadku należy do grupy metali szlachetnych.

Z kolei znak ujemny przypisywany jest potencjałowi takiego półogniwa (np. cynkowego, żelazowego, ołowiowego, litowego), w którym podczas rozładowania w układzie ze standardowym półogniwem wodorowym zachodzi samorzutnie reakcja elektrouhleniania odpowiedniej formy zredukowanej (np. utlenianie metalu do kationów) natomiast entalpia swobodna reakcji redukcji ma wartość dodatnią. Elektroda takiego półogniwa stanowi biegun ujemny w ogniwie z SEW.

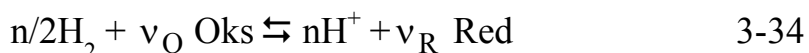
I tak przykładowo, standardowy potencjał półogniwa cynkowego mierzony względem SEW jest równy $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$, ponieważ $\Delta_r G^\ominus = 147 \text{ kJ/mol}$ w sumarycznej reakcji ogniwa $\text{H}_2 + \text{Zn}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{Zn}$ i tym samym w reakcji elektrowędrędukcji: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$).

Można też powiedzieć, że półogniwo charakteryzuje się ujemnym potencjałem względem SEW wtedy, kiedy forma zredukowana (np. metal) wykazuje większą tendencję do oddawania elektronów (utleniania) niż atomy wodoru, czyli wykazuje mniejsze powinowactwo do elektronów niż wodór. Metal w takim przypadku należy do grupy metali nieszlachetnych.

Zgodnie z konwencją sztokholmską, w schematach tych ogniów, których SEM ma odzwierciedlać znak i wartość potencjału danego półogniwa względem standardowego półogniwa wodorowego to ostatnie umieszczane jest zawsze po lewej stronie. Oceniane jest w ten sposób prawdopodobieństwo przepływu elektronów w obwodzie zewnętrznym od SEW do rozważanego półogniwa z określoną parą red-oks, a więc prawdopodobieństwo samorzutnego przebiegu takiej sumarycznej reakcji w której forma utleniona w półogniwie zamieszczonym po prawej stronie schematu ulega redukcji a cząsteczkowy wodór ulega utlenieniu w standardowym półogniwie wodorowym. Przykłady schematów ogniów i odpowiednich reakcji sumarycznych w warunkach równowagi elektrochemicznej:



Postać ogólna schematu i reakcji ogniwa z półogniwem wodorowym:



gdzie n równe jest liczbie elektronów ν_{e} w reakcji oks-red rozważanego półogniwa).

Powyższe zapisy sugerują zajście samorzutnej reakcji utleniania w półogniwie wodorowym a reakcji redukcji w innych półogniwach. Jest to jednak, jak wiemy, spełnione tylko w przypadku niektórych układów. Stąd znak i wartość SEM obliczonej dla przedstawionych wyżej schematów wg wyrażenia: $E = E_{\text{P}} - E_{\text{L}}$ gdzie $E_{\text{L}} = 0$ odzwierciedla znak i wartość potencjału danego półogniwa w skali wodorowej.

Określana w taki sposób SEM jest wielkością dodatnią, jeżeli reakcja redukcji w danym półogniwie, zestawionym w ogniwo z SEW, przebiega w sposób samorzutny (np. w przypadku metali szlachetnych w roztworze własnych jonów). Odpowiednio dodatni jest wtedy potencjał półogniwa w stosunku do SEW. Wyrażenie $E = E_{\text{P}} - E_{\text{L}}$ ma natomiast wartość ujemną jeżeli reakcja redukcji w danym półogniwie, zestawionym w ogniwo z SEW, nie przebiega w sposób samorzutny, lecz samorzutnie przebiega reakcja utleniania (np. w przypadku metali nieszlachetnych w roztworze własnych jonów). Odpowiednio ujemny jest wtedy potencjał półogniwa w stosunku do SEW, co jest zgodne z doświadczeniem.

Zmianę molowej entalpii swobodnej w zapisanej wyżej sumarycznej reakcji 3-34 w ogniwie z SEW, służącym do zdefiniowania potencjału półogniwa w skali wodorowej opisuje analogiczny do równania 3-26 wzór:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{(a_{H^+})^n \cdot (a_R)^{v_R}}{(a_{H_2})^{n/2} \cdot (a_O)^{|v_O|}} \quad 3-35$$

Stąd równanie Nernsta, określające wpływ aktywności reagentów uczestniczących w reakcji red-oks na SEM ogniw złożonego z rozpatrywanego półogniwa i standardowego półogniwa wodorowego ma postać:

$$E = E^\ominus - \frac{2,303RT}{v_e F} \lg \frac{(a_{H^+})^n \cdot (a_R)^{v_R}}{(a_{H_2})^{|n/2|} \cdot (a_O)^{|v_O|}} \quad 3-36$$

Ponieważ dla standardowego półogniwa wodorowego $E_{H^+/H_2, Pt}^\ominus = 0$ oraz a_{H^+} i $a_{H_2} = 1$ to równanie 3-36 ulega uproszczeniu do postaci:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^\ominus - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{(a_R)^{v_R}}{(a_O)^{|v_O|}} \quad 3-37$$

nazywanej **równaniem Nernsta dla półogniw**. Równanie to opisuje zależność między potencjałem równowagowym półogniwa wyrażonym w skali wodorowej ($E_{O/R}$) a aktywnością molową formy zredukowanej (a_R) i utlenionej (a_O) w rozważanym półogniwie. Przy $a_R = a_O$ potencjał równowagowy jest równy potencjałowi standardowemu ($E_{O/R}^\ominus$) półogniwa.

Jeżeli w reakcji red-oks w półogniwie obok formy zredukowanej i utlenionej uczestniczą inne reagenty, np. $v_O \text{Oks} + xX + v_e e^- = v_R \text{Red} + yY$, to występują one w sposób oczywisty również w równaniu Nernsta właściwym dla półogniwa:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^\ominus - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{(a_R)^{v_R} (a_Y)^{v_Y}}{(a_O)^{|v_O|} (a_X)^{|v_X|}} \quad 3-37a$$

Dla wielu układów nie są znane wartości współczynników aktywności. W rezultacie często korzysta się z takiej postaci równania Nernsta dla półogniw, w której w charakterze zmiennych występują stężenia molowe reagentów c_R i c_O :

$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\ominus'} - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{(c_R / c^\ominus)^{v_R}}{(c_O / c^\ominus)^{|v_O|}} \quad 3-38$$

$E_{O/R}^{\ominus'}$ to formalny potencjał standardowy danego półogniwa związany z potencjałem standardowym ($E_{O/R}^\ominus$) zależnością:

$$E_{O/R}^{\ominus'} = E_{O/R}^\ominus - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{\gamma_R^{v_R}}{\gamma_O^{|v_O|}} \quad 3-39$$

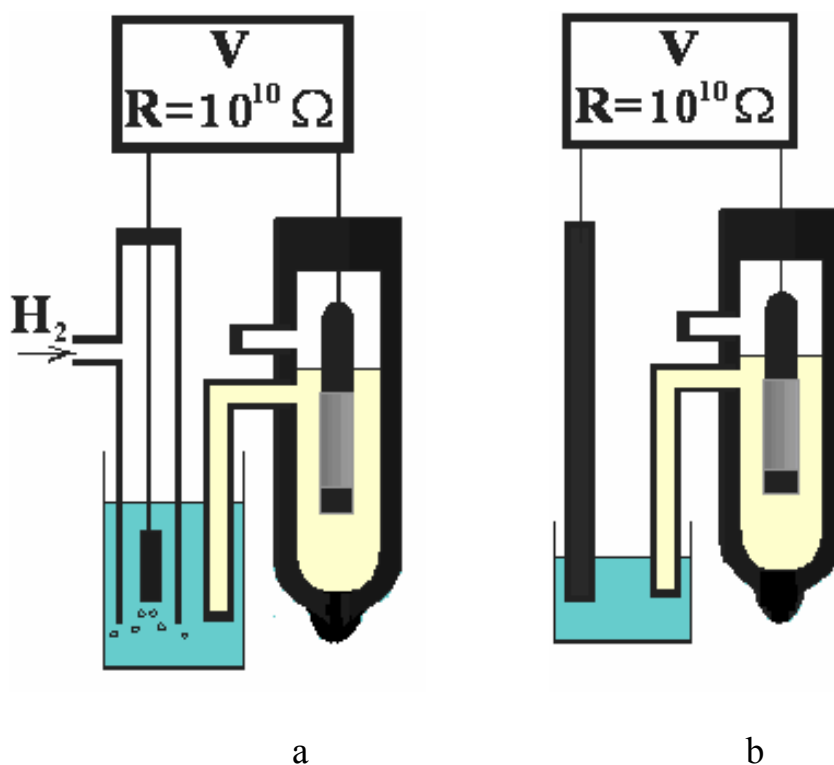
Jak widać, wszystkie czynniki wpływające na wartość molowych współczynników aktywności, jak siła jonowa, solwatacja czy asocjacja wpływają na wartość $E_{O/R}^{\theta'}$.

W wielu przypadkach równanie Nernsta dla półogniów zapisywane jest w postaci uproszczonej, bez symboli stężenia odniesienia:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\theta'} - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{(c_R)^{v_R}}{(c_O)^{|v_O|}} \quad 3-40$$

Wtedy jednak stężenia form Oks i Red w członie logarytmicznym należy traktować formalnie jako wielkości bezwymiarowe, odpowiadające przyjętemu stanowi standardowemu.

W praktyce zamiast standardowego półogniwa wodorowego stosowane są inne półogniwa odniesienia o ściśle określonej wartości potencjału względem standardowego półogniwa wodorowego (SEW), takie jak kalomelowe: $[KCl(nas) Hg_2Cl_2/Hg]$, $E = 0,242 \text{ V}$ wzgl. SEW czy chlorosrebrowe $[KCl(nas) AgCl/Ag]$, $E = 0,202 \text{ V}$ wzgl. SEW i inne. Potocznie często mówi się o elektrodach odniesienia zamiast o półogniwach odniesienia. Typowe układy służące do pomiaru potencjału badanego półogniwa względem półogniwa odniesienia przedstawia rys.3.16



Rys.3.16. Pomiar potencjału a) nasyconego półogniwa kalomelowego względem standardowego półogniwa wodorowego i b) potencjału półogniwa Zn^{2+}/Zn względem nasyconego półogniwa kalomelowego.

3.7.1 Półogniwa I rodzaju, odwracalne względem kationów.

W szczególnym przypadku półogniw I rodzaju, jak wiadomo, ustala się równowaga między jonami metalu o aktywności $a_{M^{z+}}$ w roztworze i atomami metalu w fazie stałej:

$$M^{+z} + ze \rightleftharpoons M$$

Związek między potencjałem równowagowym a aktywnością jonów M^{z+} w roztworze i aktywnością metalu dla takiego typu półogniw podaje wzór Nernsta w postaci

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^{\ominus} - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} \quad 3-41$$

gdzie $v_e = z$.

Przy założeniu, że aktywność metalu w fazie stałej jest równa jednościi ostatecznie otrzymujemy:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^{\ominus} + \frac{2,303RT}{v_e F} \log a_{M^{z+}} \quad 3-42$$

Równanie to ma raczej znaczenie teoretyczne, bowiem indywidualnych aktywności kationów i anionów w roztworze nie można doświadczalnie wyznaczyć (jony dodatnie i ujemne występują zawsze razem). Z tego powodu w opisie stanu roztworu elektrolitu stosuje się pojęcie średniej aktywności jonów elektrolitu $a_{\pm}$ (wzór 1-6) i wielkością tą zastępuje się odpowiednie aktywności indywidualnych jonów, (a_+ i a_-). Jednak, jak wiemy, w przypadku całkowicie zdysocjowanego elektrolitu binarnego typu $M^{z+}X^{z-}$ aktywność kationów jest równa średniej aktywności jonów elektrolitu (wzór 1-10a) określonej przez iloczyn średniego jonowego współczynnika aktywności molowej $\gamma_{\pm}$ i stężenia molowego tych jonów w roztworze ($c_{M^{z+}}$) względnie stężenia molowego elektrolitu (c) lub średniego stężenia jonów elektrolitu ($c_{\pm}$):

$$a_{M^{z+}} = a_{\pm} = \frac{c_{M^{z+}}}{c^{\ominus}} \gamma_{\pm} = \frac{c}{c^{\ominus}} \gamma_{\pm}$$

Zatem dla półogniw I rodzaju z elektrolitem symetrycznym można posługiwać się równaniem Nernsta w postaci:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^{\ominus} + \frac{2,303RT}{v_e F} \log \left(\frac{c_{M^{z+}}}{c^{\ominus}} \gamma_{\pm} \right) = E_{M^{z+}/M}^{\ominus'} + \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{c_{M^{z+}}}{c^{\ominus}} \quad 3-43$$

gdzie formalny potencjał standardowy ($E_{M^{z+}/M}^{\ominus'}$) jest równy potencjałowi równowagowemu przy $c_{M^{z+}}/c^{\ominus} = 1$ a jego związek z potencjałem standardowym ($E_{M^{z+}/M}^{\ominus}$) podaje wyrażenie:

$$E_{M^{z+}/M}^{\ominus'} = E_{M^{z+}/M}^{\ominus} + \frac{2,303RT}{v_e F} \log(\gamma_{\pm}) \quad 3-44$$

Zauważamy, że przy 10-cio krotnym podwyższeniu lub obniżeniu aktywności względnie stężenia jonów metalu w roztworze należy oczekiwać zmiany potencjału półogniwa odpowiednio w kierunku dodatnim lub ujemnym o $(2,303 RT / nF) = (0,059/n)V$ w temperaturze $T = 298 K$.

Oczywiście w przypadku półogniw amalgamatowych, np. $Zn(Hg)$ należy uwzględnić stężenie metalu w amalgamacie. Wtedy:

$$E_{M^{Z+}/M(Hg)} = E_{M^{Z+}/M(Hg)}^{o'} - \frac{2,303RT}{v_e F} \log \frac{c_{M(Hg)}}{c_{M^{Z+}}} \quad 3-45$$

Generalnie, z równania Nernsta dla półogniw I rodzaju korzysta się do określenia wartości potencjału równowagowego półogniwa $M^{Z+}|M$, jeżeli znany jest potencjał standardowy lub potencjał formalny i odpowiednio aktywność względnie stężenie jonów M^{Z+} w roztworze. Można też posłużyć się tym równaniem przy wyznaczaniu stężenia lub aktywności kationów metalu w roztworze elektrolitu, gdy znana jest wartość potencjału równowagowego lub formalnego potencjału standardowego. Łatwo można też wyznaczyć średni współczynnik aktywności elektrolitu $\gamma_{\pm}$.

Przykład:

- Obliczenie potencjału równowagowego półogniwa srebrnego utworzonego z blaszki Ag w roztworach Ag_2SO_4 w skali wodorowej, przy $T=298K$.

Reakcja w półogniwie: $Ag^+ + e = Ag \quad v_e = 1$

Odpowiednio: $E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{o'} + \frac{2,303RT}{F} \log \frac{c_{Ag^+}}{c^e}$

gdzie $E_{Ag^+/Ag}^{o'} = 0,797V$

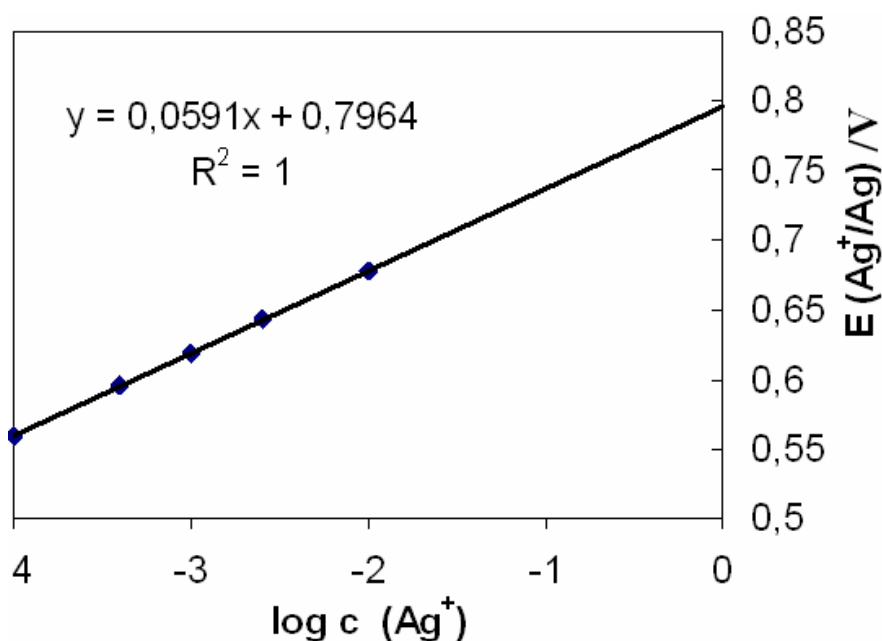
Ponieważ $Ag_2SO_4 = 2Ag^+ + SO_4^{2-}$ to np. w roztworze $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ Ag_2SO_4 stężenie jonów srebra wynosi: $c_{Ag^+} = 2 (0,005 \text{ mol dm}^{-3}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

Wtedy:

$$E_{Ag^+/Ag} = 0,797V + 0,059 \log 0,01 = 0,679 V$$

Zmiana potencjału półogniwa srebrnego $E_{Ag^+/Ag} [V]$ względem SEW przy zmianie stężenia jonów srebra (c_{Ag^+}) w roztworach o stałej sile jonowej pokazana jest w tabeli i zilustrowana na rys. 3.17.

$c_{(Ag^+)}$	$\log c_{(Ag^+)}$	$E_{(Ag^+/Ag)}$
0,0001	-4	0,56
0,0004	-3,4	0,595
0,001	-3	0,619
0,0025	-2,6	0,643
0,01	-2	0,679

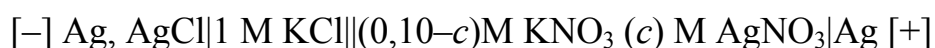


Rys 3.17. Potencjał półogniwa srebrnego $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ względem SEW w funkcji $\log[(c_{\text{Ag}^+})/(c^\ominus)]$.

Korzystając z otrzymanej zależności typu liniowego ($y = ax + b$), w której zgodnie z równaniem Nernsta $y = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} [\text{V}]$, $x = \log[(c_{\text{Ag}^+})/(c^\ominus)]$, $a = (2,303 RT / v_e F) [\text{V}]$, można określić liczbę elektronów biorących udział w reakcji red-oks w półogniwie srebrnym: $v_e = (2,303 RT / F)(1/a)$. Ponadto punkt przecięcia prostej z osią rzędnych przy $\log[(c_{\text{Ag}^+})/(c^\ominus)] = 0$ wyznacza formalny potencjał standardowy półogniwa srebrnego $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{o'}$ [V].

Założmy, że potencjał półogniwa srebrnego utworzonego z blaszki srebrnej zanurzonej w badanych roztworach o zmiennym stężeniu AgNO_3 mierzony jest względem nasyconego chlorosrebrnego półogniwa odniesienia z kluczem elektrolitycznym o znanej wartości potencjału względem SEW.

Schemat zestawionego w taki sposób ogniwa bez potencjału dyfuzyjnego ma postać:



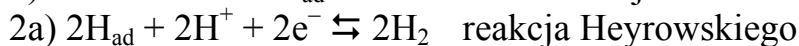
Wartość siły elektromotorycznej określa w tym przypadku różnica potencjałów półogniwa srebrnego i chlorosrebrnego $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}$ i stąd potencjał półogniwa srebrnego w skali wodorowej wynosi:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E + E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}$$

3.7.2. Półogniwa gazowe.

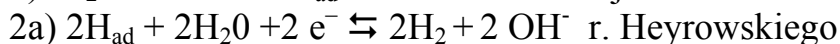
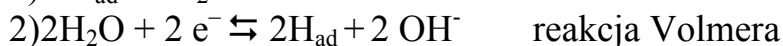
• **Półogniwo wodorowe Pt, H₂|H⁺** - blaszka Pt opłukiwana wodorem, w kontakcie z roztworem elektrolitu o pH= 0 do 14 (rys. 3.3). Platyna nie tylko zapewnia kontakt elektryczny ale i katalizuje dysocjację cząsteczek wodoru adsorbując na swojej powierzchni atomy wodoru.

Przy pH< 7 na granicy faz elektroda/elektrolit zachodzą następujące reakcje:

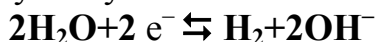


składające się na reakcję sumaryczną: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

Przy pH> 7 źródłem protonów w reakcji elektroredukcji jest woda:



Z dodania stronami reakcji cząstkowych wynika równanie reakcji sumarycznej:



Jak już wiadomo, potencjał standardowy półogniwa wodorowego, przy: $p_{H_2} / p^\ominus = 1$ i

$a_{H^+} = 1$ przyjęto za równy zero, $E_{H^+|H_2}^\ominus = 0$, niezależnie od temperatury układu. Tak

więc, w warunkach różnych od stanu standardowego potencjał półogniwa wodorowego z elektrolitem o pH < 7 podaje wzór Nernsta w postaci:

$$E_{H^+|H_2} = -\frac{2,303RT}{2F} \log \frac{[p_{H_2}/p^\ominus]}{(a_{H^+})^2} = \frac{2,303RT}{F} \log a_{H^+} - \frac{2,303RT}{2F} \log [p_{H_2}/p^\ominus] =$$

$$= 0,059 \log a_{H^+} - 0,0295 \log (p_{H_2}/p^\ominus) = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \log (p_{H_2}/p^\ominus) \quad 3-46$$

Widać wyraźnie, że przy $p_{H_2}/p^\ominus=1$ wraz ze wzrostem pH potencjał półogniwa wodorowego przesuwają się w kierunku potencjałów ujemnych o 59 mV na jednostkę pH i wynosi:

$$E_{H^+|H_2} = 0,059 \log a_{H^+} = -0,059 \text{ pH} \quad 3-46a$$

Zatem: $E_{H^+|H_2} = 0$ przy pH = 0 $E_{H^+|H_2} = -0,413V$ pH = 7 $E_{H^+|H_2} = -0,826V$ pH = 14

Przy uwzględnieniu iloczynu jonowego wody równanie 3-46 dla półogniwa wodorowego przy $p_{H_2}/p^\ominus=1$ można też zapisać w postaci:

$$E_{H^+|H_2} = 0,059 \log \frac{10^{-14}}{a_{OH^-}} = -0,826 - 0,059 \log a_{OH^-} = E_{H_2O|H_2}^\ominus - 0,059 \log a_{OH^-} \quad 3-47$$

gdzie $E_{H_2O|H_2}^\ominus$ jest potencjałem standardowym dla reakcji redukcji wody do wodoru.

Do takiego samego równania dochodzimy na podstawie zapisanego wyżej równania reakcji dla półogniwa wodorowego z elektrolitem o $\text{pH} \geq 7$ ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$):

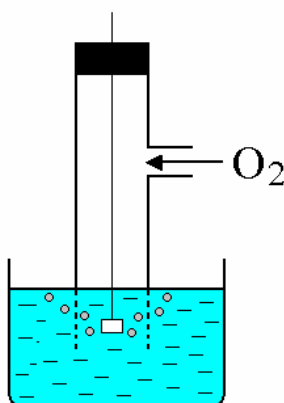
$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} (a_{\text{OH}^-})^2 \quad 3-48$$

i przy $p_{\text{H}_2}/p^\ominus = 1$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\ominus - 0,059 \log a_{\text{OH}^-} = 0,826 - 0,059 \log a_{\text{OH}^-} \quad 3-49$$

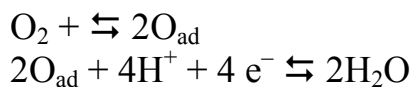
Wadą półogniwa wodorowego jest łatwe zatrucie powierzchni Pt przez różne związki organiczne i nieorganiczne.

- **Półogniwo tlenowe Pt, $\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}$** - blaszka Pt omywana O_2 , w kontakcie z roztworem elektrolitu o pH 0-14). Platyna zapewnia kontakt elektryczny i katalizuje dysocjację cząsteczek tlenu i adsorbuje na swojej powierzchni atomy tlenu.

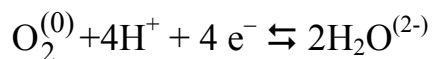


Rys. 3.18 Zasada budowy półogniwa tlenowego.

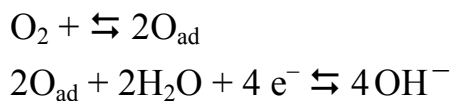
Przy zastosowaniu elektrolitu o odczynie kwaśnym ($\text{pH} < 7$) na granicy faz elektroda/elektrolit w półogniwie tlenowym ustala się stan równowagi w reakcji dysocjacji cząsteczek tlenu do tlenu atomowego, która poprzedza elektrochemiczną reakcję red-oks, z wodą jako formą zredukowaną:



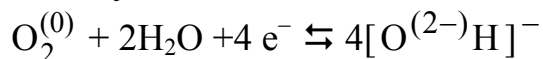
Wymienione reakcje cząstkowe składają się na reakcję sumaryczną:



W przypadku elektrolitu o odczynie zasadowym ($\text{pH} > 7$) woda jest źródłem protonów a formą zredukowaną w elektrochemicznej reakcji red-oks są jony hydroksylowe:



Reakcję sumaryczną przedstawia wtedy równanie:



Odpowiednio potencjał półogniwa tlenowego z elektrolitem o $\text{pH} < 7$ opisuje wzór Nernsta w postaci:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\ominus - \frac{2,3RT}{4F} \log(p_{\text{O}_2} / p^\ominus)(a_{\text{H}^+})^4 =$$

$$= E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\ominus + \frac{0,059}{4} \log(p_{\text{O}_2} / p^\ominus) + 0,059 \log a_{\text{H}^+} \quad 3-50$$

gdzie $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\ominus = 1,23 \text{ V}$

Jak widać, przy $p_{\text{H}_2}/p^\ominus=1$ wraz ze wzrostem pH potencjał półogniwa tlenowego przesuwają się w kierunku potencjałów ujemnych o 59 mV na jednostkę pH :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\ominus + 0,059 \log a_{\text{H}^+} = 1,23 \text{ V} - 0,059 \text{ pH} \quad 3-51$$

Zatem:

$E_{\text{O}_2} = 1,23 \text{ V}$	$E_{\text{O}_2} = 0,82 \text{ V}$	$E_{\text{O}_2} = 0,41 \text{ V}$
przy $\text{pH} = 0$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} = 14$

Przy uwzględnieniu iloczynu jonowego wody równanie Nernsta dla półogniwa tlenowego przy $p_{\text{H}_2}/p^\ominus=1$ przyjmuje postać:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\ominus + 0,059 \log a_{\text{H}^+} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\ominus + 0,059 \log \frac{10^{-14}}{a_{\text{OH}^-}} =$$

$$= 0,41 - 0,059 \log a_{\text{OH}^-} \quad 3-52$$

Do takiej samej zależności dochodzimy na podstawie zapisanego wyżej równania reakcji w półogniwie tlenowym z elektrolitem o $\text{pH} \geq 7$

$(\text{O}_2^{(0)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4[\text{O}^{(2-)}\text{H}]^-\cdot\text{H})^-$). Wtedy:

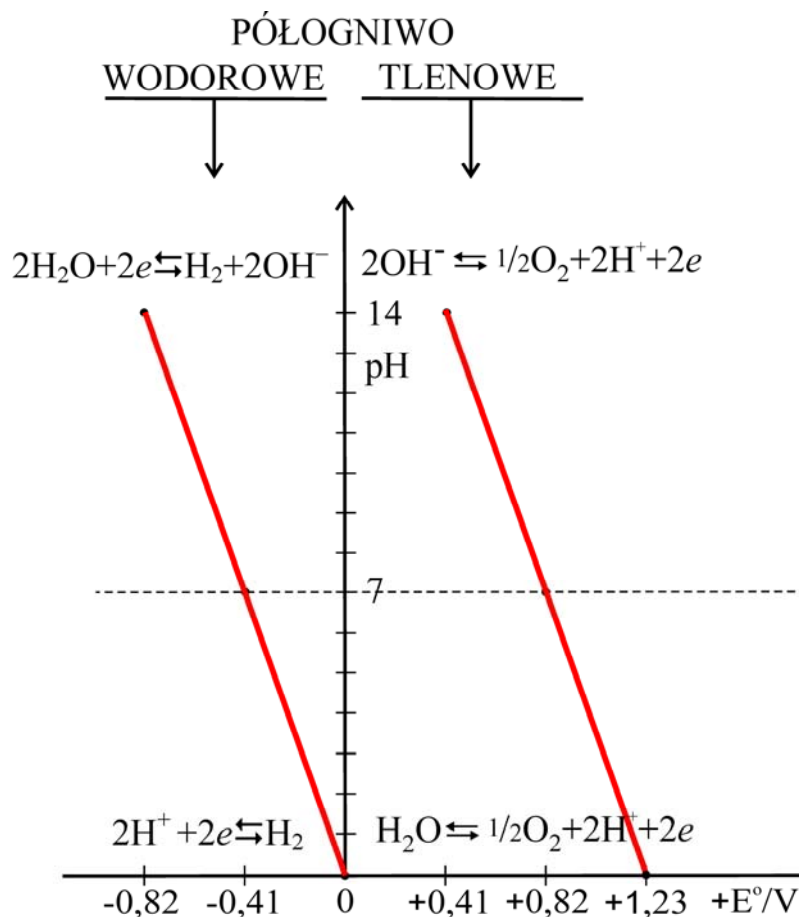
$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\ominus - \frac{2,303RT}{4F} \lg \frac{(a_{\text{OH}^-})^4}{(p_{\text{O}_2} / p^\ominus)} \quad 3-53$$

i przy $p_{\text{H}_2}/p^\ominus=1$

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\ominus - \frac{2,303RT}{F} \lg(a_{\text{OH}^-}) = 0,41 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} =$$

$$= 0,41 + 0,059 \text{ pOH} = 0,41 + 0,059(14 - \text{pH}) = 1,23 - 0,059 \text{ pH} [\text{V}] \quad 3-53a$$

Wpływ pH na wartość potencjału półogniwa wodorowego i tlenowego ilustruje rys. 3.19.



Rys. 3.19. Zależność potencjału półogniwa wodorowego i tlenowego od pH roztworu elektrolitu.

Półogniwo chlorowe (Pt lub grafit opłukiwane chlorem w kontakcie z roztworem elektrolitu zawierającym jony chlorkowe).

W półogniwie chlorowym przebiega reakcja: $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ i zatem potencjał równowagowy półogniwa chlorowego zależy od stężenia jonów chlorkowych $[\text{Cl}^-]$ i ciśnienia Cl_2

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})^2}{p_{\text{Cl}_2} / p^\ominus} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^{o'} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{2F} \ln(p_{\text{Cl}_2} / p^\ominus) \quad 3-54$$

a przy $p/p^\ominus=1$

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^{o'} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} \quad 3-54a$$

Przy zastosowaniu elektrolitów binarnych (np. HCl , NaCl) stężenie anionów jest równe średniemu jonów stężeniu elektrolitu i także równe stężeniu molowemu elektrolitu (c): $c_{\text{A}^{z-}} = c_{\pm} = c$. Zatem stężenie jonów chlorkowych można w tego typu elektrolicie wyrażać przez stężenie zastosowanego elektrolitu. Z kolei aktywność anionów jest równa średniej aktywności jonów elektrolitu (wzór 1-10a):

$$a_{\text{A}^{z-}} = a_{\pm} = c_{\text{A}^{z-}} \cdot \gamma_{\pm} = c \cdot \gamma_{\pm}.$$

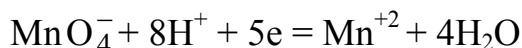
3.7.3. Półogniwa oksydacyjno – redukcyjne.

W półogniwach oksydacyjno – redukcyjnych (np. Cr^{3+} , Cr^{2+}/Pt ; Fe^{3+} , Fe^{2+}/Pt ; MnO_4^- , $\text{MnO}_4^{2-}/\text{Pt}$) wymiana elektronów między formą utlenioną (Oks) i zredukowaną (Red) odbywa się za pośrednictwem blaszki lub drutu z metalu szlachetnego (Pt, Au) znajdujących się w kontakcie z elektrolitem zawierającym obie formy pary red-oks. Odpowiednio do reakcji: $\nu_{\text{O}} \text{Oks} + \nu_{\text{e}} e^- \rightleftharpoons \nu_{\text{R}} \text{Red}$, w stanie równowagi zależność potencjału tego typu półogniwa od aktywności formy zredukowanej i utlenionej podaje wzór Nernsta w postaci:

$$E_{\text{O/R}} = E_{\text{O/R}}^{\ominus} - \frac{0,059}{\nu_{\text{e}}} \log \frac{(a_{\text{R}})^{\nu_{\text{R}}}}{(a_{\text{O}})^{|\nu_{\text{O}}|}} \quad 3-55$$

gdzie $E_{\text{O/R}}^{\ominus}$ to potencjał standardowy, gdy $a_{\text{R}} = a_{\text{O}} = 1$.

Wiemy już, że jeżeli w reakcji red-oks w półogniwie uczestniczy wiele reagentów, to należy aktywność ich wszystkich uwzględnić w równaniu Nernsta. Na przykład w przypadku półogniwa red-oks $\text{Pt}/\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{+2}$, gdzie ma miejsce reakcja:



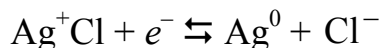
potencjał równowagowy rośnie w miarę obniżania pH roztworu, czemu towarzyszy wzrost zdolności utleniających manganu (VI):

$$E_{\text{Mn}^{+6}/\text{Mn}^{+2}} = E_{\text{Mn}^{+6}/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

Stąd też, w analizie manganometrycznej do badanych roztworów dodawany jest kwas siarkowy(VI).

3.7.4. Półogniwa II rodzaju

- Półogniwo chlorosrebrnej:** $\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$ zbudowane jest z blaszki srebrnej pokrytej trudno rozpuszczalnym AgCl w kontakcie z roztworem zawierającym jony chlorkowe. Metal znajduje się w równowadze z kationami metalu w roztworze: $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$. Jednak gdy tylko jon srebra opuści powierzchnię elektrody wytrąca się AgCl , który w małym stopniu się rozpuszcza dysocjując na jony i pozostając z nimi w równowadze $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$. Z dodania stronami obu równań wynika sumaryczne równanie reakcji półogniwa chlorosrebrnego:



Zatem równowagowy potencjał półogniwa chlorosrebrnego w skali wodorowej

wyraża wzór:
$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad 3-56$$

w którym $E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^{\ominus} = 0,222 \text{ V}$

Do takiego samego wyrażenia dochodzi się po zapisaniu wzoru Nernsta dla półogniwa srebrnego i uwzględnieniu, iż aktywność kationów srebra jest określona przez iloraz termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności chlorku srebra ($K_{\text{ar}, \text{AgCl}}$) i aktywności jonów Cl^- w roztworze:

$$a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{ar}, \text{AgCl}} / a_{\text{Cl}^-} \quad 3-57$$

Wynika stąd:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{ar}, \text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} =$$

$$= (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{r}, \text{AgCl}}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad 3-58$$

gdzie:

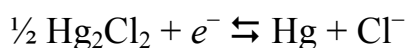
$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\ominus = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{r}, \text{AgCl}} \quad 3-58a$$

Stwierdzamy, że im wyższe jest stężenie jonów chlorkowych w roztworze półogniwa chlorosrebrnego, tym niższy jest jego potencjał. W przypadku nasyconego roztworu KCl jest to $E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\ominus = 0,205\text{V}$.

Warto zauważyć, że na podstawie wartości potencjałów standardowych elektrody srebrnej ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0,799\text{V}$) i chlorosrebrnej ($E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\ominus = 0,222\text{V}$) można obliczyć termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności AgCl ($K_{\text{ar}, \text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$).

- **Półogniwo kalomelowe:** $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$.

Sposób wyprowadzenia wzoru na potencjał półogniwa kalomelowego jest analogiczny jak dla półogniwa chlorosrebrnego. W półogniwie tym zachodzi reakcja:



Stąd równowagowy potencjał półogniwa kalomelowego względem standardowego półogniwa wodorowego wyraża równanie:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}} =$$

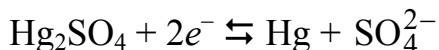
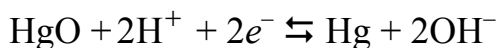
$$= E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\ominus - \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\ominus - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad 3-59$$

gdzie $E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\ominus = 0,268 \text{ V}$

Najczęściej stosowane jest półogniwo kalomelowe z nasyconym roztworem KCl, o potencjale $E_{\text{Cl}^- (\text{nasy})/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\ominus = 0,244\text{V}$ przy $T = 298 \text{ K}$.

Ważnym półogniwem odniesienia dla układów z elektrolitem alkalicznym jest półogniwo tlenkowo-rtęciowe (II) $\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}$, a półogniwo siarczanowo-rtęciowe (I) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ dla układów z elektrolitem kwaśnym.

Równania odwracalnych reakcji w tych półogniwach mają odpowiednio postać:



Stąd potencjał równowagowy tych półogniw w skali wodorowej wyrażają odpowiednio równania:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}}^\ominus - 0,059 \log a_{\text{OH}^-} \quad 3-60$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^\ominus - 0,0295 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad 3-61$$

$$\text{przy } E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}}^\ominus = 0,098\text{V} \text{ i } E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^\ominus = 0,615\text{ V}$$

Istotnym jest to, że posługując się wzorem Nernsta dla półogniw, przy uwzględnieniu potencjałów standardowych lub formalnych potencjałów standardowych można sformułować równanie Nernsta dla ogniwa bez konieczności rozpisywania zachodzącej w nim reakcji. Upraszcza to obliczenia wartości SEM ogniw.

Przykład:

Dla ogniwa Daniella o schemacie: $[-] \text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(c_{\text{Zn}^{2+}}) || \text{Cu}^{2+}(c_{\text{Cu}^{2+}}) | \text{Cu} [+]$ otrzymamy takie same zależności

a) obliczając SEM jako różnicę potencjału półogniwa miedziowego i cynkowego, z których każdy jest opisany wzorem Nernsta właściwym dla wymienionych półogniw (3-41 lub 3-42):

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c^\ominus} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus'} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c^\ominus} = E^{\ominus'} + 0,029 \ln \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} \end{aligned}$$

b) obliczając SEM z wzoru Nernsta dla ogniwa (3-26), na podstawie równania reakcji zachodzącej w rozważanym ogniwie:



Stąd:

$$E = E^{\ominus} - \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}}) \cdot (a_{\text{Cu}})}{(a_{\text{Zn}}) \cdot (a_{\text{Cu}^{2+}})} = E^{\ominus'} - \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{(c_{\text{Zn}^{2+}})}{(c_{\text{Cu}^{2+}})} =$$

$$= E^{\ominus'} + 0,029 \lg \frac{(c_{\text{Cu}^{2+}})}{(c_{\text{Zn}^{2+}})}$$

3.8. Przewidywanie kierunku reakcji, zmiana potencjału półogniw i napięcia ogniwa podczas rozładowania.

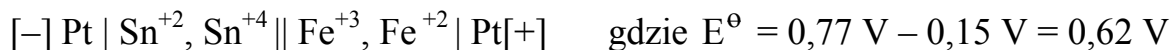
Wszystkie półogniwa odwracalne wykazują zdolność zarówno do dostarczania elektronów jak i pobierania ich z układu. O kierunku procesów zachodzących w półogniwach podczas rozładowania w ogniwie (po spięciu elektrod obwodem zewnętrznym) decyduje względna wartość ich potencjałów. W danym półogniwie zachodzić będzie samorzutnie proces utleniania, jeżeli jest ono zestawione z półogniwem o bardziej dodatnim (lub mniej ujemnym) potencjale. Ale takim samym półogniwem zachodzić będzie samorzutnie proces redukcji po zestawieniu i połączeniu obwodem zewnętrznym z innym półogniwem o mniej dodatnim (bardziej ujemnym) potencjale.

Przykłady:

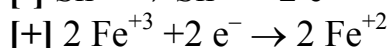
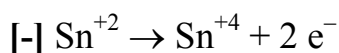
- W półogniwie $\text{Pt} | \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$ ($E^{\ominus}_{\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}} = 0,77 \text{ V}$) zachodzi reakcja redukcji

po połączeniu obwodem zewnętrznym z półogniwem $\text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4} | \text{Pt}$ ($E^{\ominus}_{\text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4}} =$

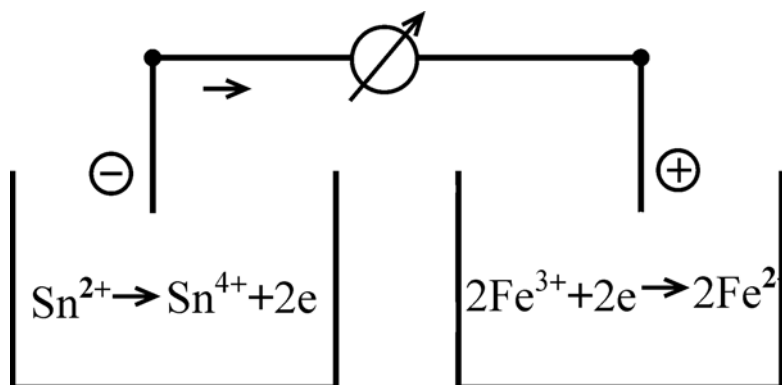
0,15 V), w ogniwie o schemacie:



Reakcje w półogniwach podczas rozładowania ogniwa:



reakcja sumaryczna $\text{Sn}^{+2} + 2\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Sn}^{+4} + 2\text{Fe}^{+2}$

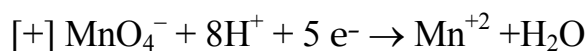
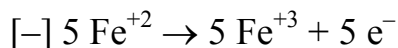


Rys. 3.20a. Kierunek przepływu elektronów w obwodzie zewnętrznym ogniwa o schemacie $\text{Pt} | \text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4} || \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2} | \text{Pt}$.

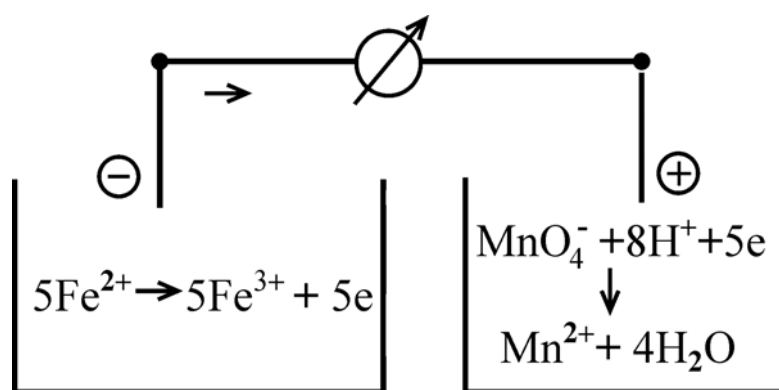
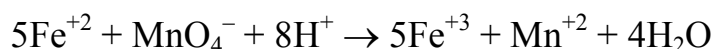
Natomiast w takim samym półogniwie $\text{Pt} | \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$ zachodzi samorzutnie reakcja utleniania po połączeniu obwodem zewnętrznym z półogniwem $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{+2}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ ($E^\ominus_{\text{MnO}_4, \text{Mn}^{+2}} = 1,51 \text{ V}$), w ogniwie o schemacie:

$[-] \text{Pt} | \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3} || \text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{+2} | \text{Pt} [+]$ gdzie $E^\ominus = 1,51 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,74 \text{ V}$

Reakcje w półogniwach podczas rozładowania ogniwa::



reakcja sumaryczna

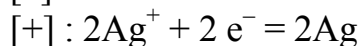
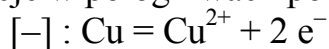


Rys. 3.20b. Kierunek przepływu elektronów w obwodzie zewnętrznym ogniwa o schemacie $\text{Pt} | \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3} || \text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{+2} | \text{Pt}$

- Półogniwo miedziane ($E^\ominus_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = +0,333$) jest źródłem elektronów po połączeniu obwodem zewnętrznym z półogniwem srebrnym ($E^\ominus_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799\text{V}$), w ogniwie o schemacie:

$[-] \text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag} [+]$ gdzie $E^\ominus = 0,799 \text{ V} - 0,333 \text{ V} = 0,466 \text{ V}$

Reakcje w półogniwach podczas rozładowania ogniwa::

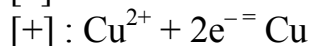
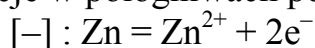


reakcja sumaryczna: $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$

Natomiast w takim samym półogniwie $\text{Cu} | \text{Cu}^{+2}$ zachodzi samorzutnie reakcja redukcji po spięciu obwodem zewnętrznym z półogniwem cynkowym ($E^\ominus_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,763$), w ogniwie o schemacie:

$[-] \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} [+]$ gdzie $E^\ominus = 0,333 \text{ V} + 0,763 \text{ V} = 1,096 \text{ V}$

Reakcje w półogniwach podczas rozładowania ogniwa::



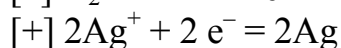
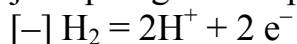
reakcja sumaryczna: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

- Standardowe półogniwo wodorowe ($E^\ominus_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$) jest źródłem elektronów (przebiega w nim reakcja utleniania) po połączeniu obwodem zewnętrznym z półogniwem srebrowym ($E^\ominus_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799$), w ogniwie o schemacie:



gdzie $E^\ominus = 0,799 \text{ V}$

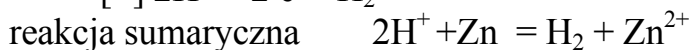
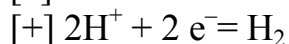
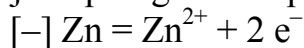
Reakcje w półogniwach podczas pracy ogniwa:



Z kolei po połączeniu obwodem zewnętrznym z półogniwem cynkowym ($E^\ominus_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$), w standardowym półogniwie wodorowym zachodzi samorzutnie reakcja redukcji.

Schemat ogniwa: $[-]\text{Zn} | \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O} \parallel \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2, \text{Pt} [+]$ gdzie $E^\ominus = 0,763 \text{ V}$

Reakcje w półogniwach podczas pracy ogniwa:



W przewidywaniu kierunku elektrochemicznych reakcji red-oks w ogniwach pomocne są wartości potencjałów standardowych półogniw wyznaczone względem standardowego półogniwa wodorowego, zestawione w szeregach elektrochemicznych (patrz tabela poniżej i np. tab. 5.11 [3]).

Potencjały standardowe wybranych półogniw względem standardowego półogniwa wodorowego przy $T = 298 \text{ K}$.

Para red-oks	$E^\ominus/\text{V}$
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1,61
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{e}^- = \text{Mn}^{+2}$	+1,5
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+ 0,77
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0,15
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{H}_2(\text{gaz})$	0
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$	- 0,76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{s})$	- 2,71
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Li}(\text{s})$	- 3,00

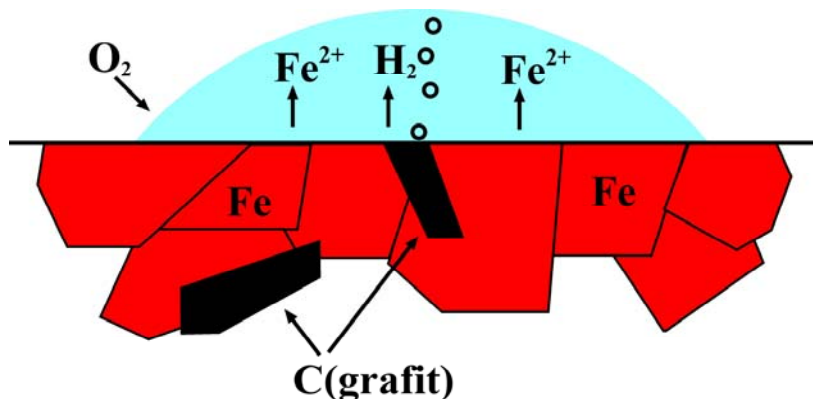
Jest zasadą, że forma utleniona układu charakteryzującego się wyższym potencjałem jest zawsze utleniaczem dla formy zredukowanej układu o niższym potencjale. Z kolei forma zredukowana układu charakteryzującego się niższym potencjałem jest zawsze reduktorem dla formy utlenionej układu o wyższym potencjale.

Powstawanie ogniw lokalnych między różnymi strukturalnie lub chemicznie fragmentami fazy metalicznej, które znajdują się w kontakcie z tym samym roztworem elektrolitu leży między innymi u podstaw zjawiska korozji elektrochemicznej. Te z fragmentów fazy metalicznej, które charakteryzują się niższą wartością potencjału w stosunku do pozostałych, w warunkach umożliwiających przepływ elektronów między nimi, pełnią rolę elektrody ujemnej i ulegają rozpuszczeniu w elektrochemicznej reakcji utleniania:

Wiemy już, że standardowy potencjał półogniwa żelaznego ($E^{\circ} = -0,44\text{V}$) jest niższy a miedziowego ($E^{\circ} = 0,35\text{V}$) wyższy niż półogniwa wodorowego. Jeżeli więc te dwa metale wejdą w skład jednej blachy lub pręta i znajdą się w kontakcie z roztworem elektrolitu, to powstaje ogniwo $[-]\text{Fe}/\text{H}^{+}/\text{Cu}[+]$ i żelazo ulega rozpuszczeniu a na miedzi wydziela się wodór. Na tej zasadzie następuje np. korozja stalowych blach samochodowych lutowanych mosiądzem (stop Cu i Zn). Przyczyną korozji przedmiotów ze stali (stop Fe z C ok. 2%) może być również tworzenie się ogniw lokalnych w miejscu zetknięcia atomów żelaza i grafitu, które w obecności kwaśnej wody np. deszczowej stanowią zwarte na krótko elektrody ogniwa $[-]\text{Fe}/\text{H}^{+}/\text{C}[+]$. W takim układzie jony Fe^{2+} przechodzą z metalu do roztworu, gdzie ulegają utlenieniu tlenem z powietrza:



Wytrąca się wtedy czerwono-brunatny galaretowaty osad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ który łatwo traci wodę i ulega przekształceniu do tlenku Fe_2O_3 , nazywanego rdzą.



Rys. 3.21. Korozja stali w warunkach atmosferycznych.

Jednak po zwarceniu blachy Fe z blachą metalu mniej szlachetnego np. z aluminium ($E^{\circ} = -1,66\text{V}$) rozpuszczeniu ulega Al, natomiast na żelazie wydziela się wodór. Stąd też przyspawanie lub podłączenie przewodem bloków z metalu mniej szlachetnego (protektorów) chroni przed korozją konstrukcje np. mostu, kadłuba statku rurociągi. W warunkach sprzyjających korozji to metal mniej szlachetny stanowi elektrodę ujemną (anodę) w powstającym ogniwie i ulega rozpuszczeniu. Niekiedy stosowana jest tak zwana katodowa ochrona przed korozją elektrochemiczną. Działanie takie polega na połączeniu chronionego obiektu z ujemną elektrodą zewnętrznego ogniwa, podczas gdy umieszczony w pobliżu dodatkowy blok metalowy lub grafitowy połączony zostaje z elektrodą dodatnią (warunki elektrolizy).

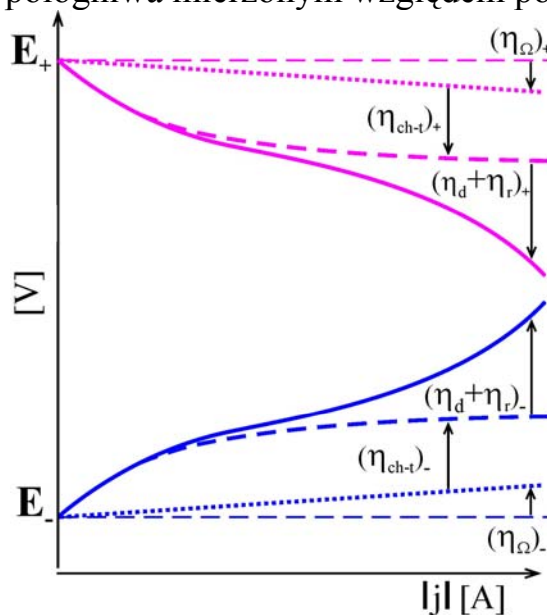
Podczas rozładowania ogniwa przy przepływie prądu o gęstości j [A cm^{-2}], w miarę postępu reakcji, wobec zmniejszania się stężenia substratów i wzrostu stężenia produktów maleje sukcesywnie entalpia swobodna układu. Tym samym maleją bezwzględne wartości potencjałów półogniw oraz napięcie ogniwa i to zarówno mierzone podczas przepływu prądu elektrycznego, jak i po otwarciu obwodu na różnych etapach rozładowania ogniwa (OCV) rys. 3.22.

Różnicę między potencjałem każdego z półogniw przy przepływie prądu elektrycznego przez ogniwo o określonej gęstości ($E_{+,j}$ i $E_{-,j}$) a potencjałem tych półogniw w warunkach obwodu otwartego ($E_{+,j=0}$ i $E_{-,j=0}$) określa się mianem nadpotencjału. Całkowity nadpotencjał dla półogniwa dodatniego i półogniwa ujemnego definiują odpowiednio wyrażenia:

$$\eta_+ = E_{+,j} - E_{+,j=0} \quad \text{ i } \quad \eta_- = E_{-,j} - E_{-,j=0} \quad 3-62a$$

Obniżenie bezwzględnej wartości potencjałów obu półogniw i zatem napięcia ogniwa przy przepływie prądu o określonym natężeniu, w porównaniu do odpowiednich wartości przy obwodzie otwartym wynika 1) z występowania omowego spadku napięcia na oporze wewnętrznym ogniwa (R_W) w przestrzeni obu półogniw (nadpotencjał omowy, $\eta_\Omega = (\eta_\Omega)_+ + (\eta_\Omega)_- = IR_W$), a także 2) jest warunkowane przez występujące w obu półogniwach ograniczenia kinetyczne, w tym przede wszystkim związane ze wzrostem energii aktywacji w przeniesieniu ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit (nadpotencjał aktywacyjny, η_{ch-t}) i z ograniczoną szybkością dyfuzji reagentów (nadpotencjał stężeniowy, η_d). Niekiedy nakłada się efekt zmiany bariery energetycznej w reakcji chemicznej sprzężonej z reakcją przeniesieniem ładunku (η_r), bądź zmiany struktury krystalograficznej materiału elektrody danego półogniwa.

Rodzaj i wartość nadpotencjału mogą się znacznie różnić dla półogniwa ujemnego i dodatniego. Stąd celowe jest jego wyznaczenie na podstawie pomiarów zależności między gęstością prądu płynącego przez elektrodę poszczególnych półogniw a potencjałem półogniwa mierzonym względem półogniwa odniesienia.



Rys. 3.22. Potencjał półogniwa dodatniego i ujemnego w funkcji gęstości prądu podczas rozładowania ogniwa.

Jak można zauważyć na rys. 3.22, różnica potencjałów półogniw w pracującym ogniwie przy rosnącej gęstości prądu (j) staje się coraz mniejsza w stosunku do SEM lub OCV ponieważ wzrasta wtedy wartość wszystkich spadków napięcia (nadpotencjałów) związanych z oporem wewnętrznym ogniwa, wzrostem energii aktywacji w etapie przeniesienia ładunku i zmian stężenia reagentów spowodowanych zbyt małą szybkością dyfuzji reagentów:

$$E_{+(j)} - E_{-(j)} = (E_{+,j=0} - E_{-,j=0}) - (|\eta_{+(kin)}| + |\eta_{-(kin)}|) - \eta_{\Omega} \quad 3-62b$$

gdzie: $\eta_{+(kin)} = (\eta_{ch-t} + \eta_d + \eta_r)_+$ i $\eta_{-(kin)} = (\eta_{ch-t} + \eta_d + \eta_r)_-$

3.9. Ogniwa stężeniowe.

O chemicznym ogniwie galwanicznym lub o chemicznym źródle energii mówi się wtedy, kiedy praca elektryczna (w_e) związana z przepływem ładunku (q) w obwodzie zewnętrznym, między ujemnym a dodatnim biegunem ogniwa, wykonywana jest kosztem zmniejszania się entalpii swobodnej układu w przemianie chemicznej ($\Delta_r G$) przebiegającej z udziałem różnych par red-oks w półogniwach.

Ogniwo nosi natomiast nazwę stężeniowego, jeżeli oba półogniwa są jednakowe pod względem natury chemicznej, a różnią się stężeniem elektrolitu bądź ciśnieniem gazu lub stężeniem amalgamatu w elektrodach. Zarówno w reakcji utleniania jak i redukcji uczestniczą w tym przypadku takie same pary reagentów Oks i Red w każdym z półogniw. Podczas pracy ogniwa stężeniowego następuje wyrównywanie stężenia elektrolitu, ciśnienia gazu, lub stężenia amalgamatu, natomiast nie dokonują się w takim układzie przemiany chemiczne. Ogniwa stężeniowe dzieli się na ogniwa stężeniowe bez i z przenoszeniem jonów, zależnie od rodzaju kontaktu między roztworami elektrolitów ich półogniw.

3.9.1. Ogniwa stężeniowe bez przenoszenia jonów to takie, w których nie ma bezpośredniego kontaktu roztworów półogniw i tym samym brak możliwości dyfuzji jonów między roztworami. Ogniwa tego typu można otrzymać przez szeregowo przeciwsoobne połączenie dwu ogniw galwanicznych różniących się stężeniem i tym samym aktywnością elektrolitu. Przykładem może być podwójne ogniwo Helmholtza o następującym schemacie:

$$\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(a_1), \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4(a_2) | \text{Zn}$$

($a_1 < a_2$)

Podczas pracy rozpatrywanego ogniwa nie następuje bezpośrednie przeniesienie elektrolitu między roztworami, lecz odbywa się to drogą pośrednią wskutek przebiegu reakcji chemicznych. Siła elektromotoryczna (E) takiego układu jest równa różnicy sił elektromotorycznych zestawionych ogniw. Jeżeli półogniwa są odwracalne względem kationów to:

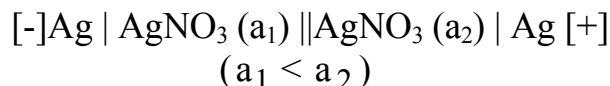
$$E = (2RT / v_e F) \ln(a_{\pm 2} / a_{\pm 1}) \quad 3-63a$$

Natomiast dla ogniw zbudowanych z półogniw odwracalnych względem anionów:

$$E = - (2RT / v_e F) \ln(a_{\pm 2} / a_{\pm 1}) \quad 3-63b$$

Ogniwa bez przenoszenia jonów można też otrzymać przez połączenie roztworów elektrolitów za pomocą klucza elektrolitycznego wypełnionego stężonym roztworem elektrolitu, którego jony wykazują podobne ruchliwości ($t_- = t_+ \approx 0,5$).

Potencjały dyfuzyjne powstające na styku roztworu znajdującego się w kluczu z roztworami elektrolitów w półogniwach są wtedy w przybliżeniu równe co do wartości bezwzględnej, lecz różne co do znaku i tym samym kompensują się. Trzeba mieć jednak świadomość, że przy zastosowaniu klucza elektrolitycznego pozostaje pewien resztkowy potencjał dyfuzyjny. Jako przykład służy ogniwo stężeniowe bez przenoszenia jonów z kluczem elektrolitycznym (0,1 M KNO₃), składające się z dwóch elektrod srebrnych, z których jedna umieszczona jest w roztworze AgNO₃ o większym stężeniu (c₂), a druga w roztworze AgNO₃ o stężeniu mniejszym (c₁):



Przeniesienie jonów srebra z roztworu stężonego do rozcieńczonego: Ag₍₂₎⁺ → Ag₍₁₎⁺ jest wynikiem reakcji utleniania w półogniwie ujemnym i reakcji redukcji w półogniwie dodatnim:



W rozważanym przypadku ogniwa z kluczem elektrolitycznym, zbudowanego z półogniw odwracalnych względem kationów SEM przedstawia wzór:

$$E = \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \qquad \qquad \qquad 3-64a$$

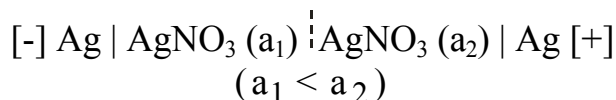
Natomiast dla ogniwa stężeniowego z kluczem elektrolitycznym między elektrolitami półogniw odwracalnych względem anionów:

$$E = - \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \qquad \qquad \qquad 3-64b$$

3.9.2. Ogniwa stężeniowe z przenoszeniem jonów. Potencjał dyfuzyjny.

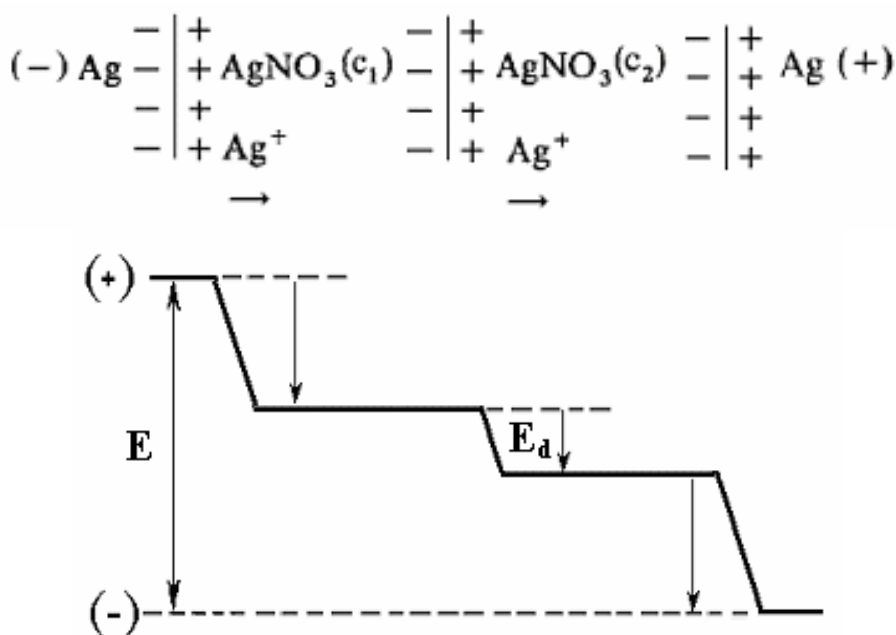
W ogniwach z przenoszeniem jonów właściwe dla półogniw roztwory elektrolitów o takim samym składzie chemicznym, ale różnym stężeniu rozdzielone są za pomocą porowatej membrany, uniemożliwiającej mieszanie roztworów, jakkolwiek zapewniającej dyfuzję jonów zgodnie z występującym gradientem stężenia. W ogniwach takiego typu, oprócz procesów red-oks w półogniwach, zachodzi proces dyfuzji jonów z roztworu elektrolitu o większym stężeniu do roztworu bardziej rozcieńczonego. Jeżeli ruchliwości anionów i kationów i związane z nimi współczynniki dyfuzji $D_i = k_B T u_i |z_i|$ (wzór Einsteina) różnią się między sobą, to wówczas jony poruszające się szybciej wyprzedzają jony wolniejsze. Oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami różnego znaku, nie dopuszczają jednak do niezależnej dyfuzji obu rodzajów jonów (ruch jonów poruszających się szybciej jest hamowany przez jony poruszające się wolniej, a jony o mniejszej ruchliwości przyspieszane są przez jony o większej ruchliwości). Prowadzi to do wytworzenia na membranie podwójnej warstwy elektrycznej, złożonej z jonów jednoimiennych po jednej stronie porowatej membrany i z jonów o przeciwnym znaku z drugiej strony. Po osiągnięciu stanu stacjonarnego, aniony i kationy wędrują przez porowatą membranę z jednakową szybkością, a między roztworami rozdzielonymi przez taką membranę występuje stała różnica potencjałów elektrycznych, nazywana potencjałem dyfuzyjnym (E_d). Im bardziej różnią się stężenia obu roztworów, tym większy jest potencjał dyfuzyjny.

Ogniwo stężeniowe z przenoszeniem jonów powstaje na przykład przez umieszczenie jednej elektrody srebrnej w roztworze AgNO_3 o większym stężeniu (c_2) i drugiej elektrody srebrnej w roztworze AgNO_3 o mniejszym stężeniu (c_1), graniczących przez porowatą membranę (przerywana kreska w schemacie):



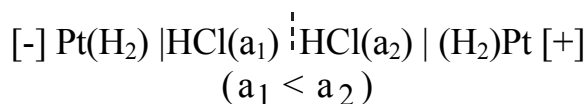
Jest oczywiste, że aniony azotanowe (V) w podwójnej warstwie elektrycznej na membranie znajdują się po stronie roztworu bardziej rozcieńczonego, gdyż poruszają się one szybciej od kationów srebra ($u_{\text{NO}_3^-} > u_{\text{Ag}^+}$). W rezultacie SEM ogniwa z przenoszeniem jonów jest równa sumie potencjału dyfuzyjnego i różnicy potencjałów obu półogniw (rys. 3.23a):

$$E_t = (E_+ - E_-) + E_D = E + E_D \quad 3-65a$$



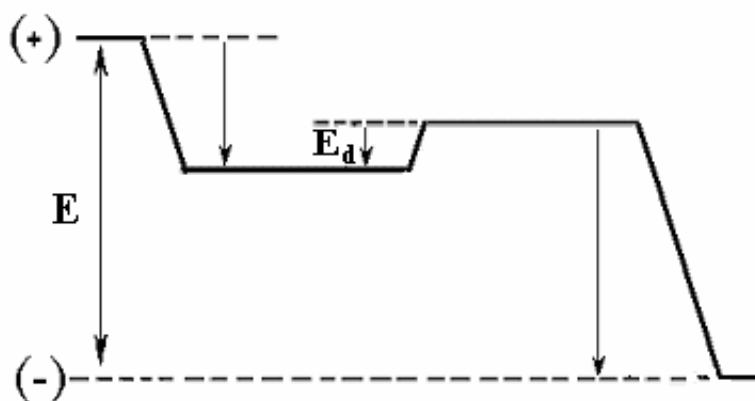
Rys. 3.23a. Orientacja jonów w elektrycznych warstwach podwójnych przy elektrodach i na granicy obu roztworów w ogniwie stężeniowym z półogniwami srebrnymi oraz odpowiednie spadki potencjału.

Inaczej wygląda sytuacja w ogniwie stężeniowym zbudowanym z półogniw wodorowych zawierających roztwory HCl o różnym stężeniu, rozdzielone porowatą membraną:



Ładunki ujemne w podwójnej warstwie na membranie znajdują się w tym przypadku po stronie roztworu bardziej stężonego, gdyż protony poruszają się szybciej od anionów chlorkowych ($u_{\text{H}^+} > u_{\text{Cl}^-}$). Wobec różnej orientacji elektrycznych warstw podwójnych na granicach faz elektroda/roztwór elektrod i na granicy obu roztworów, pokazanej na rys.3.23b, potencjał dyfuzyjny ulega odjęciu od różnicy potencjałów między półogniwami i o tę wartość siła elektromotoryczna ogniwa z przenoszeniem jonów jest mniejsza od SEM ogniwa bez przenoszenia jonów:

$$E_t = (E_+ - E_-) - E_D = E - E_D \quad 3-65b$$



W każdym z wyżej omówionych przypadków, SEM ogniwa z przenoszeniem jonów (E_t) różni się od SEM ogniwa bez przenoszenia jonów ($E = E_+ - E_-$) o wartość potencjału dyfuzyjnego (E_d) wytworzonego na granicy zetknięcia roztworów przez porowatą membranę i dodawanego na zasadzie sumowania SEM ogniw połączonych szeregowo lub przeciwsobnie. ***Wartość potencjału dyfuzyjnego można oszacować na podstawie równania Hendersona***, jakkolwiek dla różnych elektrolitów, o różnych stężeniach jest to dość skomplikowane zadanie. Jednak wtedy, kiedy po obu stronach membrany występuje taki sam elektrolit binarny o stężeniach c_1 i c_2 , równanie Hendersona przybiera prostą postać:

$$\begin{aligned} E_d &= -\frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} = \\ &= (2t_- - 1) \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} = (1 - 2t_+) \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \end{aligned} \quad 3-66$$

Jeżeli $t_+ < t_- > 0,5$ i po stronie elektrody ujemnej na membranie znajdują się ładunki ujemne to $E_d > 0$. Natomiast $E_d < 0$ przy $t_+ > t_- < 0$, kiedy to po stronie elektrody ujemnej na membranie znajdują się ładunki dodatnie. $E_d = 0$ przy $t_+ = t_-$.

Przy uwzględnieniu wartości potencjału dyfuzyjnego SEM ogni w zbudowanych z półogniów odwracalnych względem kationów opisuje wyrażenie:

$$E_t = E + E_d = \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} - \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} = 2t_- \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \quad 3-67a$$

Zauważamy, że SEM ogniwa z przenoszeniem jonów ma większą wartość od SEM ogniwa bez przenoszenia jonów jeżeli ruchliwość anionów jest większa niż kationów i $t_- > 0,5$. Dotyczy to omawianych ogniw stężeniowych z półogniwami srebrnymi. Odwrotna sytuacja ma miejsce wtedy, kiedy bardziej ruchliwe są kationy niż aniony i tym samym $t_- < 0,5$, tak jak w ogniwach stężeniowych z półogniwami wodorowymi.

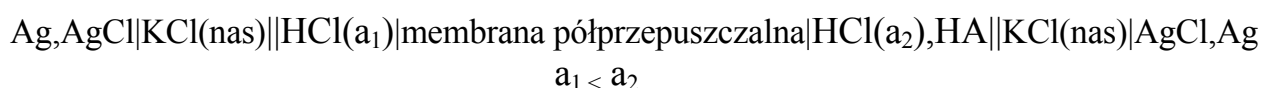
Z kolei w przypadku ogniw z przenoszeniem jonów zbudowanych z półogniw odwracalnych względem anionów SEM ogniwa podaje wzór:

$$E_t = -2t_+ \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \quad 3-67b$$

3.10. Potencjały membranowe. Równowaga Donnana.

W poprzednim rozdziale omówiliśmy powstawanie różnicy potencjałów elektrycznych między roztworami elektrolitów graniczących ze sobą przez porowatą przegrodę całkowicie przepuszczalną dla wszystkich składników tych roztworów. Zajmiemy się teraz przypadkiem roztworów rozdzielonych membraną półprzepuszczalną, przepuszczającą selektywnie tylko niektóre jony lub cząsteczki. Charakter taki mają na przykład membrany stosowane w półogniwach jonoselektywnych, membrany stosowane w dializatorach i elektro-dializatorach, jak również błony komórkowe (biomembrany) otaczające każdą komórkę w organizmach żywych.

Podczas gdy w układzie roztworów elektrolitów rozdzielonych membraną umożliwiającą swobodną dyfuzję wszystkich jonów, po pewnym czasie następuje wyrównanie stężenia po obu stronach membrany, to przy zastosowaniu membrany półprzepuszczalnej dochodzi do ustalenia się stanu równowagi przy różnym stężeniu elektrolitu po obu stronach membrany i na membranie występuje różnica potencjałów nazywana potencjałem membranowym (E_M) lub potencjałem Donnana. **Potencjał membranowy można bezpośrednio zmierzyć** po wprowadzeniu do każdego z roztworów identycznych półogniw odwracalnych względem jonów przenoszonych przez membranę (np. H^+ , Cl^- , Na^+), zaopatrzonych w klucz elektrolityczny. Mogą to być np. elektrody chlorosrebrne tworzące ogniwo o schemacie:



SEM takiego ogniwa jest równa potencjałowi membranowemu E_M . Potencjały dyfuzyjne zwykle można pominąć.

Warunkiem ustalenia się stanu równowagi w układzie roztworów elektrolitu rozdzielonych membraną półprzepuszczalną pozwalającą na migrację w niej tylko niektórych jonów jest równość potencjałów elektrochemicznych anionów i kationów występujących po obu stronach (indeksy 1 i 2) membrany. Przy uwzględnieniu definicji potencjału elektrochemicznego (3-4) oznacza to:

$$\mu_{+i}^\ominus + RT \ln a_{+i,1} + z_{+i} F \phi_1 = \mu_{+i}^\ominus + RT \ln a_{+i,2} + z_{+i} F \phi_2 \quad 3-68a$$

$$\mu_{-i}^\ominus + RT \ln a_{-i,1} + z_{-i} F \phi_1 = \mu_{-i}^\ominus + RT \ln a_{-i,2} + z_{-i} F \phi_2 \quad 3-68b$$

Wobec stałej wartości standardowych potencjałów chemicznych w obu roztworach wynika stąd wyrażenie mówiące, że **wielkość potencjału membranowego (Donnana) określona jest przez logarytm ze stosunku aktywności jonów występujących w roztworach po obu stronach półprzepuszczalnej membrany i tym samym zależna jest od selektywności błony w stosunku do poszczególnych jonów:**

$$E_M = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2,303RT}{z_{+,i}F} \log \frac{a_{+,1}}{a_{+,2}} = \frac{2,303RT}{|z_{-,i}|F} \log \frac{a_{-,2}}{a_{-,1}} \quad 3-69$$

W przypadku komórek organizmów żywych potencjał membranowy, nazywany potencjałem bioelektrycznym, jest zależny od stosunku aktywności elektrolitu w roztworze we wnętrzu (w) i na zewnątrz (z) komórki. I tak potencjał bioelektryczny występujący w komórkach nerwowych czy mięśniowych jest spowodowany różną przepuszczalnością błon komórkowych dla jonów Na^+ , K^+ i Ca^{2+} .

Problem równowagi między rozdzielonymi membraną półprzepuszczalną roztworami elektrolitów, z których jeden zawiera jony o tak dużych rozmiarach że nie przenikają przez membranę, można przybliżyć na następującym przykładzie. Załóżmy, że do jednego z dwóch roztworów o większym stężeniu HCl ($c_{\text{HCl},2}$) dodana została substancja wielkocząsteczkowa HA dysocjująca wg równania $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$ i roztwór ten doprowadzono do zetknięcia z roztworem o mniejszym stężeniu HCl ($c_{\text{HCl},1}$) przez membranę przepuszczalną dla jonów H^+ i Cl^- i wody a nieprzepuszczalną dla dużego anionu A^- . Jest oczywistym, że następuje przepływ jonów H^+ i Cl^- przez membranę w kierunku roztworu bardziej rozcieńczonego aż do momentu ustalenia się stanu równowagi, czyli zrównania potencjału elektrochemicznego HCl w obu roztworach $\bar{\mu}_{\text{HCl},1} = \bar{\mu}_{\text{HCl},2}$, po przejściu x moli HCl .

Stężenia początkowe i stężenia w stanie równowagi dwóch graniczących przez membranę roztworów HCl , z których jeden zawiera wielkocząsteczkowy anion A^- zestawione są poniżej.

	Stan początkowy	
	$c_{\text{HCl},1}$	$c_{\text{HCl},2} + c_{\text{HA}}$
	Stan równowagi	
H^+	$\bar{c}_{\text{H}^+,1} = (c_{\text{HCl},1} + x)$	$\text{H}^+ \quad \bar{c}_{\text{HCl},2} = \bar{c}_{\text{Cl}^-,2} + c_{\text{A}^-,2} = (c_{\text{HCl},2} - x) + c_{\text{A}^-,2}$
Cl^-	$\bar{c}_{\text{Cl}^-,1} = (c_{\text{HCl},1} + x)$	$\text{Cl}^- \quad \bar{c}_{\text{Cl}^-,2} = (c_{\text{HCl},2} - x)$
A^-		$c_{\text{A}^-,2}$

Roztwory pozostają elektroobojętne, ponieważ ładunki wszystkich jonów dodatnich i ujemnych w każdym roztworze po obu stronach membrany wzajemnie się kompensują.

Jeżeli mamy do czynienia z roztworami rozcieńczonymi, to nie popełnia się większego błędu zastępując aktywności przez stężenia.

Zatem wynikający z równania 3-69 warunek równowagi dla roztworów po obu stronach półprzepuszczalnej membrany można zapisać w postaci:

$$\bar{c}_{\text{H}^+,1} \cdot \bar{c}_{\text{Cl}^-,1} = \bar{c}_{\text{H}^+,2} \cdot \bar{c}_{\text{Cl}^-,2} \quad 3-70$$

Po uwzględnieniu danych z tabeli otrzymamy:

$$(\bar{c}_{\text{Cl}^-,1})^2 = (\bar{c}_{\text{Cl}^-,2} + \bar{c}_{\text{A}^-,2}) \cdot \bar{c}_{\text{Cl}^-,2} = (\bar{c}_{\text{Cl}^-,2})^2 \left(1 + \frac{\bar{c}_{\text{A}^-,2}}{\bar{c}_{\text{Cl}^-,2}} \right) \quad 3-71$$

Stąd po przekształceniu:

$$\frac{\bar{c}_{\text{Cl}^-,1}}{\bar{c}_{\text{Cl}^-,2}} = \sqrt{1 + \frac{\bar{c}_{\text{A}^-,2}}{\bar{c}_{\text{Cl}^-,2}}} \quad 3-72$$

Korzystając z ostatniej zależności można określić stosunek stężenia anionów po obu stronach półprzepuszczalnej membrany, po ustaleniu się równowagi w obecności wielkocząsteczkowych jonów ujemnych (lub ujemnie naładowanych cząstek koloidalnych). Zauważmy, że jeżeli stężenie wielkocząsteczkowych jonów ujemnych jest bardzo duże w porównaniu do stężenia jonów Cl^- , to stosunek stężenia jonów chlorkowych po obu stronach membrany jest w przybliżeniu wprost proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z wartości stężenia anionu wielkocząsteczkowego, $\sqrt{\bar{c}_{\text{A}^-,2}}$. Przy tym stężenie jonów chlorkowych po lewej stronie membrany staje się

tym większe, im większe jest stężenie anionów A^- po prawej stronie membrany. Gdyby jednak stężenie anionów wielko-cząsteczkowych było bardzo małe, to stosunek stężeń jonów chlorkowych w roztworach po obu stronach membrany byłby zbliżony do 1.

Z równowagi membranowej Donnana korzysta się choćby w procesie oczyszczania krwi w nerce, kiedy to na zewnątrz są usuwane produkty przemiany materii, a duże cząsteczki białka pozostają w osoczu, w naczyniach krwionośnych. Także proces wchłaniania leku do osocza (os) z przewodu pokarmowego (p) można zoptymalizować przez podanie leku z roztworem soli zawierającym anion wielkocząsteczkowy. Np. przejście z przewodu pokarmowego do osocza benzylopenicyliny, podawanej w postaci soli sodowej, ulega znacznemu zwiększeniu w obecności soli sodowej karboksymetylocelulozy w przewodzie pokarmowym. Efekt ten można łatwo przewidzieć, jeżeli w równaniu 3-72 zastąpimy równowagowe stężenie jonów chlorkowych przez równowagowe stężenie anionowej formy leku ($\bar{c}_{\text{L}^-}$) pozostawiając oznaczenie ($\bar{c}_{\text{A}^-}$) dla stężenia wielkocząsteczkowego anionu karboksymetylocelulozy.

Wtedy:

$$\frac{[\bar{c}_{L^-}]_{os}}{[\bar{c}_{L^-}]_p} = \sqrt{1 + \frac{[\bar{c}_{A^-}]_p}{[\bar{c}_{L^-}]_p}} \quad 3-73$$

Jak widać, przy $[\bar{c}_{A^-}]_p / [\bar{c}_{L^-}]_p = 3$ w stanie równowagi $[\bar{c}_{L^-}]_{os} : [\bar{c}_{L^-}]_p = 2:1$.

Zwiększenie stężenia wielkocząsteczkowego anionu w przewodzie pokarmowym, $[\bar{c}_{A^-}]_p / [\bar{c}_{L^-}]_p = 80$ powoduje wystąpienie znacznie większego stężenia leku w osoczu $[\bar{c}_{L^-}]_{os} : [\bar{c}_{L^-}]_p = 9:1$.

Aby obliczyć ilość elektrolitu $x \text{ mol dm}^{-3}$ (HCl), który przejdzie w rozważanym przykładzie z roztworu bardziej stężonego zawierającego wielkocząsteczkowy anion (A^-) do roztworu o mniejszym stężeniu początkowym wychodzimy ponownie z warunku równowagi: $\bar{c}_{H^+,1} \cdot \bar{c}_{Cl^-,1} = \bar{c}_{H^+,2} \cdot \bar{c}_{Cl^-,2}$.

Po rozwiązaniu równania wynikającego z podstawienia danych z tabeli:

$$(c_{HCl,1} + x)^2 = [(c_{HCl,2} - x) + c_{A^-,2}](c_{HCl,2} - x) \quad 3-74$$

$$\text{otrzymamy: } x = \frac{(c_{HCl,2})^2 + (c_{HCl,2} \cdot c_{A^-,2}) - (c_{HCl,1})^2}{2(c_{HCl,2} + c_{HCl,1}) + c_{A^-,2}} \quad 3-75$$

Oznacza to, że przepływ HCl do roztworu o mniejszym stężeniu ($x > 0$) odbywa się dopóki spełniony jest warunek:

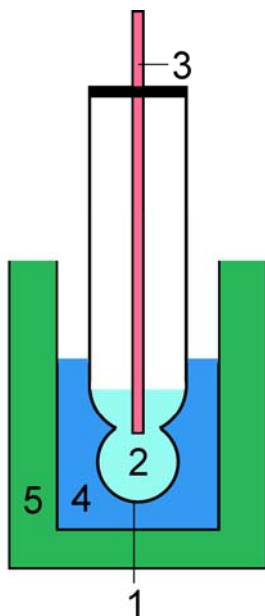
$$(c_{HCl,2})^2 + (c_{HCl,2} \cdot c_{A^-,2}) > (c_{HCl,1})^2 \quad 3-76$$

Po ustaleniu się stanu równowagi łatwo można wyznaczyć współczynnik podziału elektrolitu między roztworami mierząc potencjał membranowy.

Analogiczne rozważania można przeprowadzić przy założeniu, że po jednej ze stron membrany znajduje się chlorek z dużym kationem AH_n^{n+} nie przechodzący przez membranę (patrz [1]).

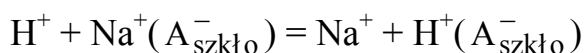
3.11. Elektrody (półogniwa) jonoselektywne.

Zjawisko występowania różnicy potencjałów wewnętrznych między roztworami rozdzielonymi membraną półprzepuszczalną, czyli potencjału membranowego, wykorzystane jest w półogniwach jonoselektywnych określanych potocznie nazwą elektrod jonoselektywnych (ion selective electrodes). W szeregu elektrod jonoselektywnych po obu stronach membrany zachodzi proces wymiany jonowej, a w transporcie ładunku przez membranę uczestniczą inne jony niż te, których aktywność decyduje o wartości potencjału membranowego. Ma to miejsce np. w przypadku *elektrody szklanej (półogniwa szklanego.)* Membrana w półogniwie szklanym, mająca postać bańki wykonanej ze szkła sodowo-litowo-wapniowego, oddziela wewnętrzny roztwór kwasu solnego o stałym pH (zwykle $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), z zanurzoną w nim wskaźnikową elektrodą chlorosrebrną (Ag/AgCl), od zewnętrznego (badanego) roztworu o nieznanym pH.



Rys. 3.24. Jonoselektywne półogniwo szklane (elektroda szklana). 1) membrana ze szkła, 2) roztwór wewnętrzny, 3) elektroda wskaźnikowa Ag/AgCl, 4) roztwór badany, 5) naczynie.

Miedzy powierzchniową warstwą szkła i roztworem po każdej stronie membrany zachodzi reakcja wymiany kationów metali alkalicznych na jony wodorowe:

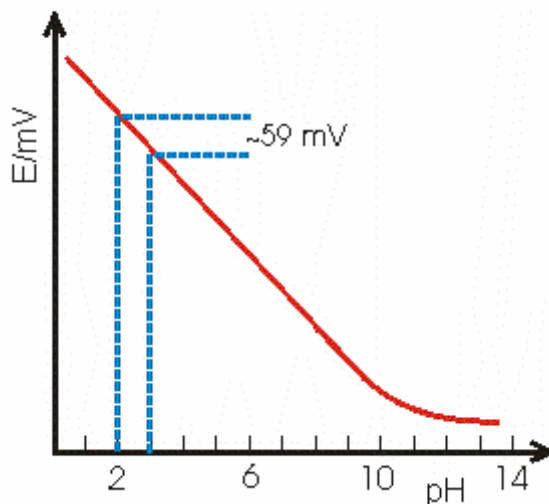


przy czym stan równowagi w tej reakcji zależy jest od stężenia protonów w roztworze. W rezultacie potencjał półogniwa szklanego mierzony względem standardowego półogniwa wodorowego jest równy sumie potencjału wskaźnikowej elektrody chlorosrebrnej i potencjału membranowego, zależnego od stosunku aktywności jonów wodorowych w roztworze wewnętrznym i zewnętrznym rozdzielonych przez membranę (patrz wzór 3-69). Ponieważ jednak aktywność protonów w roztworze wewnętrznym jest niezmiennie stała, to potencjał półogniwa szklanego w skali wodorowej opisuje równanie:

$$E_{\text{szk}} = E_{\text{szk}}^* + \frac{2,303RT}{F} \log a_{\text{H}^+(\text{zewn})} = E_{\text{szk}}^* - 0,059 \text{ pH} \quad 3-77$$

gdzie symbol E_{szk}^* oznacza potencjał asymetrii o wartości określonej przez wszystkie wielkości niezależne od pH analizowanego roztworu, a więc potencjał standardowy elektrody wskaźnikowej i logarytm z aktywności jonów wodorowych wewnątrz bańki szklanej oraz takie czynniki kształtujące skok potencjału na membranie, jak rodzaj szkła i jego grubość. Wartość E_{szk}^* można wyznaczyć przez cechowanie elektrody przy pomocy buforu o znanej wartości pH.

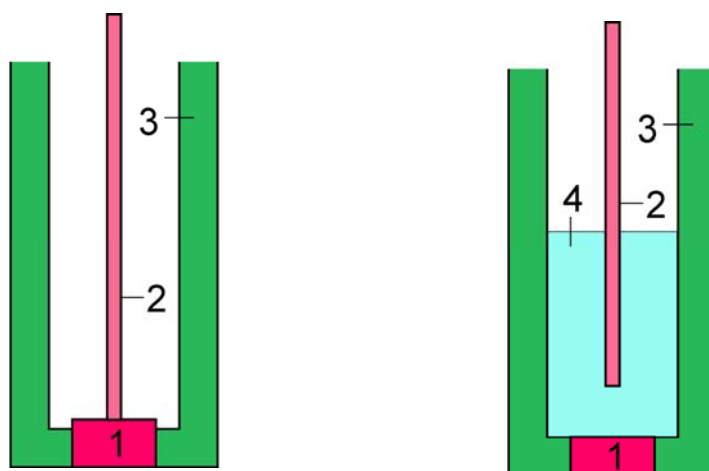
Trzeba pamiętać, że zależność potencjału półogniwa szklanego od pH jest liniowa tylko do $\text{pH} < 10$, co pokazuje rys. 3.25.



Rys.3.25. Zależność potencjału elektrody szklanej od pH badanego roztworu

W środowisku alkalicznym półogniwo szklane jest specyficznie selektywne dla jonów metali alkalicznych i służyć może oznaczaniu tych jonów, przy odpowiedniej modyfikacji składu szkła membrany. .

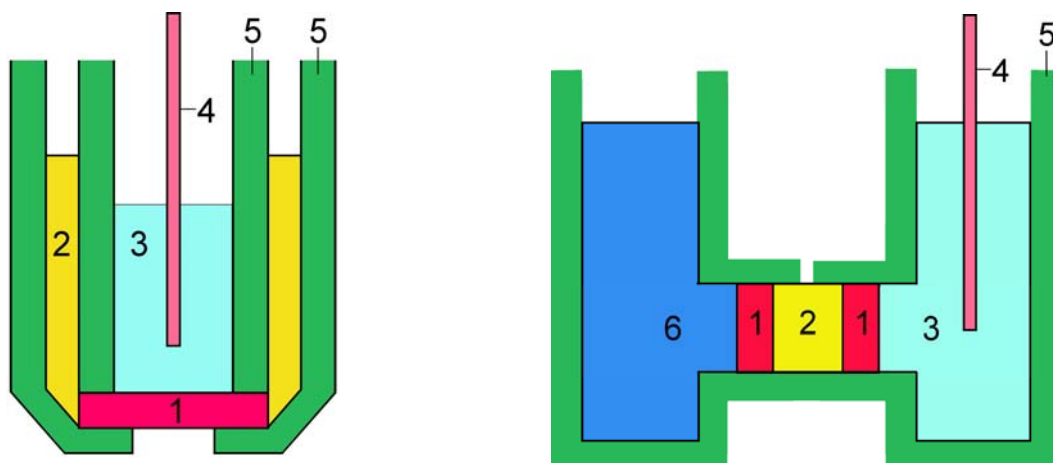
Membranę w półogniwach jonoselektywnych może też stanowić monokryształ lub płytka sprasowanych kryształów związków trudno rozpuszczalnych (np. AgCl , AgBr , Ag_2S , CuS , PbS , CdS , LaF_3), homogeniczna lub heterogeniczna. Konstruowane są zarówno półogniwa bez i z roztworem wewnętrznym.



Rys.3.26. Budowa półogniw jonoselektywnych ze stałymi membranami; 1 - membrana, 2 – przewód wyprowadzający lub elektroda wskaźnikowa, 3 - obudowa, 4 – roztwór wewnętrzny [według 9]

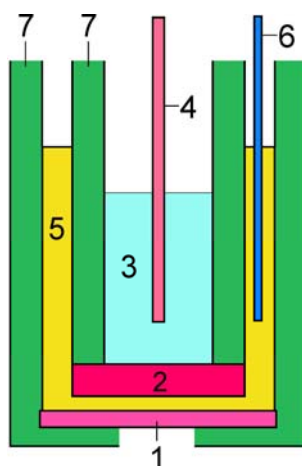
I tak np. półogniwa jonoselektywne z membraną wykonaną z halogenków srebra stosowane są w analizie anionów wchodzących w skład membrany i kationów Ag^+ . Z kolei potencjał półogniw z membraną wykonaną z siarczku srebra zależy od stężenia anionów siarczkowych i kationów Ag^+ , a półogniwa wykonane z mieszaniny siarczku srebra i siarczków innych metali (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}) służą do oznaczania kationów tych metali. Roztwór wewnętrzny musi w takim przypadku zawierać jony na które czuła jest membrana oraz jony pozostające w równowadze z elektrodą wskaźnikową (wyprowadzającą). Do tego typu elektrod należy też elektroda służąca do selektywnych oznaczeń fluorków, w której membraną jest fluorek lantanu(III).

W szeregu oznaczeń analitycznych stosowane są również półogniwa jonoselektywne z ciekłymi membranami, w których roztwór wymieniacza jonowego (między innymi kompleksów metali z ligandami organicznymi) w rozpuszczalniku nierozpuszczalnym w roztworze wewnętrznym i zewnętrznym jest unieruchomiony w porowatej membranie, np. w płytce ze spieku szklanego lub w żelu lub polimerze.



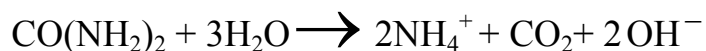
Rys. 3.27. Elektrody jonoselektywne z ciekłymi membranami: 1 - membrana, 2 - ciekły wymieniacz jonowy, 3 - roztwór wewnętrzny, 4 - elektroda wskaźnikowa, 5 – obudowa, 6 - roztwór badany [według 9].

W analizie gazów wykorzystywane są czujniki jonoselektywne z membraną otoczoną cienką warstwą roztworu (np. NaHCO_3) umieszczonego w teflonowej osłonie, przez którą może dyfundować gaz. Przy zastosowaniu membrany szklanej oznaczeniu podlegają jony wodorowe lub hydroksylowe tworzące się w roztworze elektrolitu stykającego się z membraną w wyniku reakcji gazu z wodą (np. CO_2 , SO_2 , NH_3).



Rys. 3.28 Jonoselektywna elektroda gazowa; 1 - błona np. teflonowa przepuszczalna dla gazów, 2 - płaska membrana elektrody szklanej, 3 - roztwór wewnętrzny w elektrodzie szklanej, 4 - elektroda wskaźnikowa, 5 - roztwór w przestrzeni między membraną zewnętrzną i membraną elektrody szklanej, w którym zachodzi reakcja, 6 - elektroda odniesienia, 7 - obudowa [według 9].

Coraz powszechniej stosowane są też jonoselektywne półogniwa enzymatyczne. z membraną otoczoną warstwą żywicy lub żelu z rozpuszczonym w niej enzymem. Na przykład do wyznaczania mocznika w płynach ustrojowych służy półogniwo szklane pokryte warstwą żelu zawierającego enzym ureazę, który katalizuje hydrolizę mocznika powodując zmianę pH roztworu:



Jonoselektywne elektrody enzymatyczne mogą również służyć do oznaczania stężenia niektórych enzymów. W tym przypadku elektroda jonoselektywna pokrywana jest warstwą materiału zawierającego substrat. W wyniku katalizowanej przez enzym reakcji substratu powstaje produkt, którego obecność i stężenie wpływa na wartość potencjału elektrody.

Jeżeli w warstwie żelu pokrywającej membranę umieszczone są bakterie produkujące określony enzym to mówi się o membranowych czujnikach bakteryjnych.

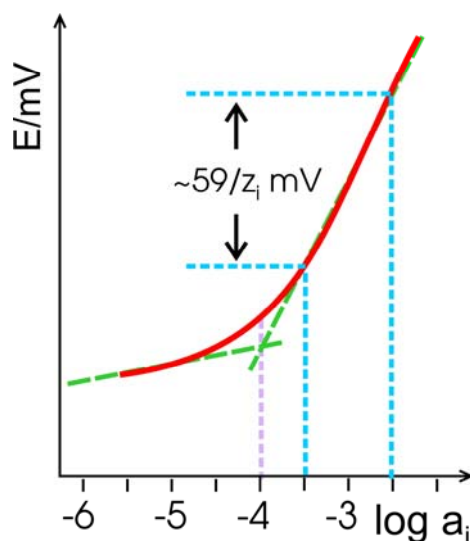
Ważną cechą półogniw membranowych jest to, że na wartość ich potencjału (E_m) wyrażonego w skali wodorowej obok aktywności oznaczanych jonów głównych (a_i) o wartościowości z_i może wywierać wpływ także aktywność innych rodzajów jonów nazywanych interferującymi lub przeszkadzającymi (a_j) obecnych w roztworze zewnętrznym, o wartościowości z_j . Fakt ten uwzględnia ogólne **równanie Nikolskiego-Einzenmana** w postaci:

$$E_m = E_m^* + \frac{2,303RT}{z_i F} \log \left(a_i + \sum_j K_{i,j} a_j^{z_i/z_j} \right) \quad 3-79$$

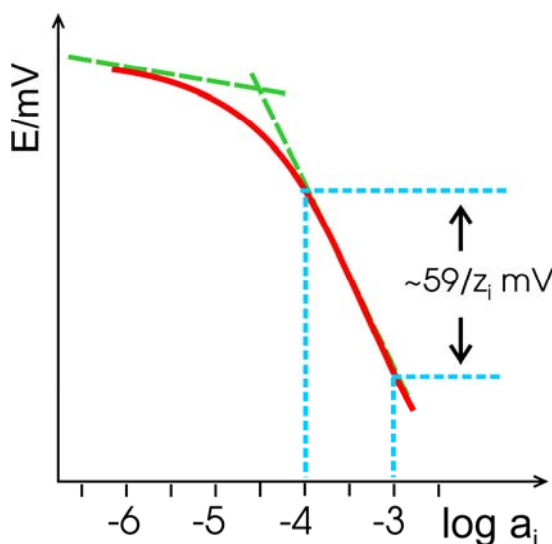
w którym $K_{i,j}$ to termodynamiczna stała równowagi wymiany jonowej, nosząca nazwę współczynnika selektywności membrany.

Dla analityka, stosującego półogniwa selektywne ważne jest ustalenie warunków pozwalających na zminimalizowanie wpływu jonów interferujących na mierzoną wartość potencjału. Miara selektywności elektrod są współczynniki selektywności $K_{i,j}$. Mała wartość liczbowa współczynnika selektywności oznacza wysoką selektywność w stosunku do jonu głównego (i). Np. $K_{i,j} = 0,00001$ oznacza, że jon interferujący dopiero przy 10^5 razy większej aktywności niż aktywność jonu głównego wytworzy porównywalny potencjał membranowy. W przypadku półogniw szklanych termodynamiczny współczynnik selektywności, określony przez stałą równowagi reakcji wymiany protonów i jonów sodu przyjmuje wartości między 10^{-5} – 10^{-15} i zatem można go zaniedbać. Natomiast jeżeli $K_{i,j}=1$, to aktywność jonów głównego i interferującego jednakowo wpływa na potencjał elektrody. Niekiedy ta właściwość jest wykorzystywana, np. w przypadku elektrody jonoselektywnej o potencjale zależnym od aktywności jonów wapnia i magnezu używanej do oznaczania twardości wody, pozwalającej na oznaczanie sumy stężenia kationów wapnia i magnezu.

Charakteryzując właściwości elektrody jonoselektywnej wyznacza się tak zwane krzywe kalibracyjne przedstawiające zależność potencjału elektrody od logarytmu z aktywności oznaczanych jonów. Pozwala to na określenie zakresu aktywności oznaczanego jonu w którym spełniona jest liniowa zależność potencjału elektrody od logarytmu z aktywności oznaczanych jonów. Kontrolowany jest przy tym współczynnik nachylenia prostoliniowych zależności to jest wartość wyrażenia $\frac{2,303RT}{z_i F}$ odzwierciedlającego zmianę potencjału elektrody przy 10-krotnej zmianie aktywności oznaczanego jonu. Za granicę wykrywalności przyjmuje się aktywność oznaczanych jonów, przy której potencjał elektrody odbiega od ekstrapolowanej wartości liniowej o wielkość równą $\frac{2,303RT}{z_i F} \log 2 = \frac{0,018}{z_i} [V]$



Rys. 3.29 Charakterystyka elektrod jonoselektywnych o potencjale zależnym od aktywności kationów



Rys. 3.30 Charakterystyka elektrod jonoselektywnych o potencjale zależnym od aktywności anionów

Elektrod jonoselektywnych stosowane są powszechnie do oznaczeń analitycznych w wielu dziedzinach.

Przykłady zastosowania elektrod jonoselektywnych [według 10]

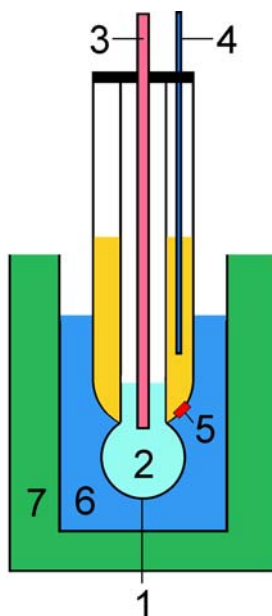
Dziedzina	Obiekt badań	Detekcja
Energetyka	woda	chlorki, sól, wapń, magnez, amoniak, pH
Farmaceutyka	leki	enzymy, jodki, bromki, chlorki, fluorki, sól, potas, wapń, pH
Geologia i przemysł wydobywczy	skały i minerały	wapń, fluorki, miedź
Gospodarka wodna	ścieki rzeki, jeziora woda morska	amoniak, azotany, jodki, bromki, chlorki, fluorki, sól, potas, wapń, siarczki, pH
Metalurgia i przemysł galwaniczny	surowce, produkty kąpiele galwaniczne	formaldehyd, miedź, cyjanki, jodki, bromki, chlorki, fluorki, amoniak, azotany wapń, sól, wapń, pH
Rolnictwo	gleba pasze zwierzęce nawozy mięso, ryby mleko i jego produkty	amoniak, azotany, cyjanki chlorki, jodki, fluorki, sól, potas, wapń,
Przetwórstwo żywności	soki i napoje wino, piwo i wyroby spirytusowe warzywa i owoce	chlorki, jodki, fluorki, azotany, sól, potas, wapń, dwutlenek węgla
Przetwórstwo papieru		amoniak, siarkowodór, cyjanki, fluorowodór, chlorowodór

3.12 Wyznaczanie wielkości fizykochemicznych na podstawie pomiaru SEM.

3.12.1. Wyznaczanie $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$.

Aktywność jonów wodorowych w roztworze elektrolitu określana jest przez pomiar SEM ogniwa utworzonego z półogniwa odwracalnego względem jonów wodorowych (nazywanego wskaźnikowym) i półogniwa odniesienia np. kalomelowego czy chlorosrebrnego. Teoretyczne już tylko znaczenie ma stosowane wcześniej półogniwo chinhydronowe i wodorowe, gdyż ze względu na łatwe zatrutowanie elektrod z metali szlachetnych w praktyce do wyznaczenia pH stosowane jest pozbawione tej wady półogniwo szklane (potocznie elektroda szklana).

W praktyce pH mierzone jest przy zastosowaniu **półogniwa szklanego**, którego potencjał mierzony jest zwykle względem kalomelowego półogniwa odniesienia zaopatrzonego w klucz elektrolityczny z roztworem elektrolitu nie przeszkadzającym w analizie. Oba półogniwa montowane są najczęściej we wspólnej obudowie. Układ taki określany jest mianem czujnika jonoselektywnego, ogniwa zespolonego lub elektrody zespolonej.



Rys. 3.31. Czujnik jonoselektywny z półogniwem szklanym i półogniwem odniesienia
1) membrana szklana, 2) roztwór wewnętrzny, 3) elektroda wskaźnikowa Ag/AgCl, 4) półogniwo porównawcze, 5) spiek ceramiczny 6) zewnętrzny roztwór badany, 7) naczynie.

Po wprowadzeniu półogniwa szklanego i nasyconego półogniwa kalomelowego do badanego roztworu powstaje ogniwo o schemacie:

$\text{Ag, AgCl} \mid \text{roztwór wewnętrzny} \mid \text{roztwór badany, pH} \parallel \text{KCl(nas)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$
SEM takiego ogniwa opisuje wyrażenie:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{kal}} - E_{\text{szk}} = E_{\text{kal}} - [E_{\text{szk}}^* + 0,059 \log a_{\text{H}^+(\text{zewn})}] = \\ &= E' - 0,059 \log a_{\text{H}^+(\text{zewn})} = E' + 0,059 \text{pH} \end{aligned} \quad 3-80$$

gdzie E' oznacza różnicę między potencjałem nasyconego półogniwa kalomelowego i potencjałem asymetrii półogniwa szklanego (E_{szk}^*).

Aby ominąć wyznaczanie potencjału asymetrii półogniwa szklanego wykonywane są dwa pomiary SEM

1) po wprowadzeniu półogniwa szklanego i kalomelowego do roztworu o znanym pH, czyli do tak zwanego roztworu wzorcowego

$$E_{wz} = E' + 0,059 \text{ pH}_{wz} \quad 3-81$$

2) po wprowadzeniu półogniwa szklanego i kalomelowego do roztworu o nieznanym pH, czyli do roztworu badanego (x)

$$E_x = E' + 0,059 \text{ pH}_x \quad 3-82$$

Z odjęcia stronami powyższych wyrażeń wynika:

$$E_x - E_{wz} = 0,059 (\text{pH}_x - \text{pH}_{wz}) \quad 3-83$$

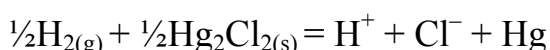
$$\text{skąd} \quad \text{pH}_x = \text{pH}_{wz} + \frac{E_x - E_{wz}}{0,059} \quad 3-83a$$

Z pomiarów pH korzysta się do wyznaczenia stałych równowagi reakcji dysocjacji słabych kwasów i sprzężonych z nimi słabych zasad, także stałych dysocjacji amfolitów, które w zależności od pH mogą wykazywać właściwości kwasowe lub zasadowe, np. aminokwasów.

Przy posłużeniu się ogniwem utworzonym z **półogniwa wodorowego** z roztworem elektrolitu o nieznanym pH i nasyconego półogniwa kalomelowego o schemacie:



odpowiednio do sumarycznej reakcji w stanie równowagi:



zależność SEM od pH roztworu przedstawia równanie:

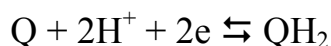
$$E = E_{\text{Cl}^-(\text{nas}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} - \frac{2,303 RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{Cl}^-(\text{nas}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} + 0,059 \text{ pH} \quad 3-84$$

gdzie $E_{\text{Cl}^-(\text{nas}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} = 0,244 \text{ V}$ względem SEW.

Zatem pH można obliczyć z wyrażenia:

$$\text{pH} = \frac{E - E_{\text{Cl}^-(\text{nas}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}}}{0,059} = \frac{E - 0,244}{0,059} \quad 3-85$$

Z kolei w przypadku **półogniwa chinhydronowego** (drut Pt w kontakcie z nasyconym roztworem chinonu ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ oznaczanym symbolem Q) i hydrochinonu ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ oznaczanym symbolem QH_2) ustala się równowaga reakcji red-oks:



Zatem, według wzoru Nernsta, zależność potencjału tego półogniwa (w skali wodorowej) od pH roztworu ma postać:

$$\begin{aligned} E_{\text{ch}} &= E_{\text{ch}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{QH}_2}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = E_{\text{ch}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = \\ &= E_{\text{ch}}^0 + \frac{2,303 RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{ch}}^0 - 0,059 \text{ pH} \end{aligned} \quad 3-86$$

gdzie $E_{\text{ch}}^0 = 0,6997 \text{ V}$ względem SEW.

Półogniwo chinhydronowe charakteryzuje się bardziej dodatnim potencjałem standardowym od nasyconego półogniwa chlorosrebrnego ($E_{\text{Cl}^-(\text{nas})|\text{AgCl}|\text{Ag}} = 0,205\text{V}$ względem SEW). Jeżeli więc z takich półogniw zostanie zbudowane ogniwo:



to związek SEM ogniwa z pH roztworu opisuje wzór:

$$E = E_{\text{ch}}^0 + 0,059 \log[\text{H}^+] - E_{\text{Cl}^-(\text{nas})|\text{AgCl}|\text{Ag}} = E_{\text{ch}}^0 - E_{\text{Cl}^-(\text{nas})|\text{AgCl}|\text{Ag}} - 0,059 \text{ pH} \quad 3-87$$

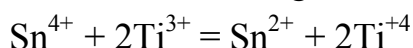
$$\text{stad pH} = \frac{E_{\text{ch}}^0 - E_{\text{Cl}^-(\text{nas})|\text{AgCl}|\text{Ag}} - E}{0,059} \quad 3-88$$

3.12.2. Wyznaczanie aktywności form zredukowanych i utlenionych w ogniwie w stanie równowagi.

Przykład: Po zestawieniu ogniwa red-oks o schemacie:



ustala się równowaga w reakcji:



$$\text{Znane są } E_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}/\text{Pt}}^0 = 0,15\text{V} \quad \text{i} \quad E_{\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}/\text{Pt}}^0 = 0,06\text{V}$$

Wartość termodynamicznej stałej elektrochemicznej równowagi w rozpatrywanej reakcji wynika z zależności (3-21):

$$E^0 = E_+^0 - E_-^0 = \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{ac}} = 0,0295 \lg K_{\text{ac}}$$

$$\text{Stad: } \lg K_{\text{ac}} = \frac{(E_+^0 - E_-^0)}{0,0295} = \frac{(0,15) - (0,06)}{0,0295} = 1,525$$

Przy założeniu, że w momencie zestawienia ogniwa

$$a_{\text{Sn}^{4+}} = 0,01\text{M}, a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,01\text{M}, a_{\text{Ti}^{3+}} = 0,02\text{M} \text{ i } a_{\text{Ti}^{4+}} = 0,02\text{M}$$

$$\text{po ustaleniu się równowagi: } a_{\text{Sn}^{4+}} = (0,01 - x)\text{M}, a_{\text{Sn}^{2+}} = (0,01 + x)\text{M},$$

$$a_{\text{Ti}^{3+}} = (0,02 - 2x)\text{M} \text{ i } a_{\text{Ti}^{4+}} = (0,02 + 2x)\text{M}$$

Odpowiednio:

$$K_{\text{ac}} = 33,5 = \frac{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Ti}^{4+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Ti}^{3+}]^2} = \frac{(0,01 + x)[2 \cdot (0,01 + x)]^2}{(0,01 - x)[2 \cdot (0,01 - x)]^2}$$

Z rozwiązania wynika:

$$x = 5,3 \cdot 10^{-3} \quad \text{i zatem}$$

$$a_{\text{Sn}^{4+}} = 4,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

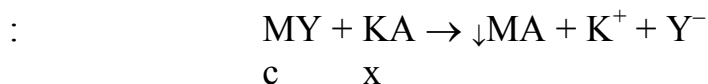
$$a_{\text{Sn}^{2+}} = 15,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$a_{\text{Ti}^{3+}} = 9,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$a_{\text{Ti}^{4+}} = 30,6 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

3.12.3. Miareczkowanie potencjometryczne.

Obserwacja zmiany potencjału półogniwa wskaźnikowego mierzonego względem półogniwa odniesienia podczas dodawania kolejnych objętości odczynnika miareczkującego do badanego roztworu, zawierającego jony uczestniczące w odwracalnej reakcji w półogniwie wskaźnikowym pozwala na wyznaczenie punktu końcowego (stechiometrycznego) miareczkowania. Tę metodę analityczną określa się mianem miareczkowania potencjometrycznego. Stosuje się ją między innymi przy wyznaczaniu stężenia roztworu soli binarnej MY (c) miareczkowanego roztworem innej soli KA (o stężeniu x) przy wytrąceniu soli trudno rozpuszczalnej (MA), przechodzącej do roztworu (w stężeniu y):



Jako przykład służyć może reakcja wytrącania AgCl podczas dodawania KCl do roztworu AgNO₃ przebiegająca według równania:



Półogniwem wskaźnikowym może być wtedy odpowiednie półogniwo I rodzaju, odwracalne względem kationów ulegających wytrąceniu, dla którego zależność potencjału równowagowego od stężenia jonów metalu w roztworze podaje wzór 3-43

$$E_{\text{M}^+/\text{M}} = E_{\text{M}^+/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{M}^+}$$

przy $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Jeżeli sole po rozpuszczeniu są całkowicie zdysocjowane, to stężenie miareczkowanych jonów metalu w roztworze zmienia się zgodnie z wyrażeniem:

$$c_{\text{M}^+} = c - x + y. \quad 3-89$$

Ze względu na to, że roztwór jest nasycony względem soli MA i znane jest jej chwilowe stężenie (c) oraz/lub x, w dowolnym momencie miareczkowania, można obliczyć odpowiednie stężenie anionów A⁻ (y) w roztworze korzystając z pozornego iloczynu rozpuszczalności soli MA:

$$K_L = c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{A}^-} = (c - x + y) \cdot \quad 3-90$$

(K_L to wielkość bezwymiarowa, ponieważ stężenia odniesione SA do stężenia standardowego).

Łatwo zatem korzystając z równania 3-43 można wyznaczyć sposób zmiany potencjału półogniwa wskaźnikowego podczas miareczkowania:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln(c - x + y) \quad 3-91$$

W punkcie stochiometrycznym (końcowym) miareczkowania, gdy ilość dodanej soli KA jest równoważna początkowej ilości soli MY, c i x są sobie równe i zatem:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln y = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{K_L} \quad 3-92$$

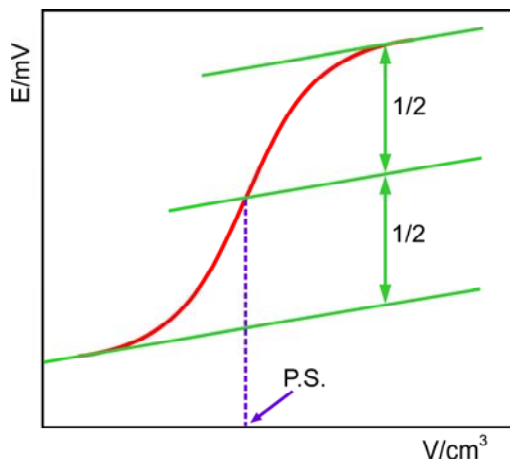
W przypadku dalszego miareczkowania, pojawia się nadmiar stężenia anionów określony wyrażeniem:

$$c_{\text{A}^-} = x - c + y \quad 3-93$$

Powoduje to dalszy spadek stężenia kationów $c_{M^+} = y$ przechodzących do roztworu z trudno rozpuszczalnej soli MA i określonych przez iloczyn rozpuszczalności w postaci:

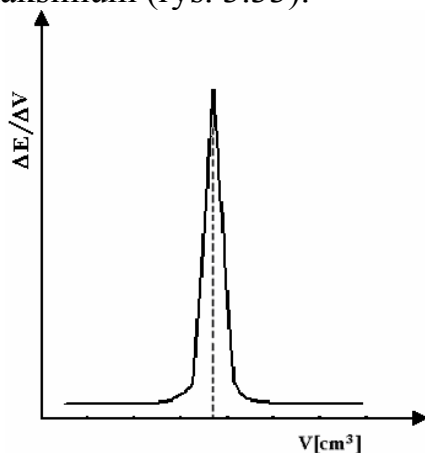
$$K_L = y(x - c + y) \quad 3-94$$

Zauważamy, że *w pierwszej fazie miareczkowania potencjał półogniwa wskaźnikowego zmienia się stopniowo, następnie gwałtownie w pobliżu punktu końcowego miareczkowania, po czym ponownie zmiany są niewielkie.* Przedstawiając graficznie zależność potencjału półogniwa wskaźnikowego od stężenia lub objętości dodawanego roztworu miareczkującego, otrzymujemy krzywą z przegięciem w pobliżu punktu końcowego miareczkowania (rys. 3.32).



Rys.3.32. Zależność potencjału półogniwa wskaźnikowego od objętości dodawanego roztworu miareczkującego.

W celu wyznaczenia punktu stechiometrycznego miareczkowania na drodze graficznej należy wykreślić styczne początkowego i końcowego odcinka krzywej miareczkowania oraz środkową odcinka zawartego między tymi stycznymi. Rzut na oś odciętych punktu przecięcia środkowej z krzywą miareczkowania wyznacza stężenie lub odpowiednio objętość dodanego odczynnika miareczkującego odpowiadające punktowi stechiometrycznemu. Tym samym w punkcie stechiometrycznym miareczkowania stosunek zmiany potencjału elektrody wskaźnikowej do przyrostu stężenia (dE/dx) lub objętości roztworu miareczkującego (dE/dV) przechodzi przez maksimum (rys. 3.33).



Rys.3.33. Wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania metodą pierwszej pochodnej; dE/dV jako funkcja objętości (V) dodawanego odczynnika miareczkującego.

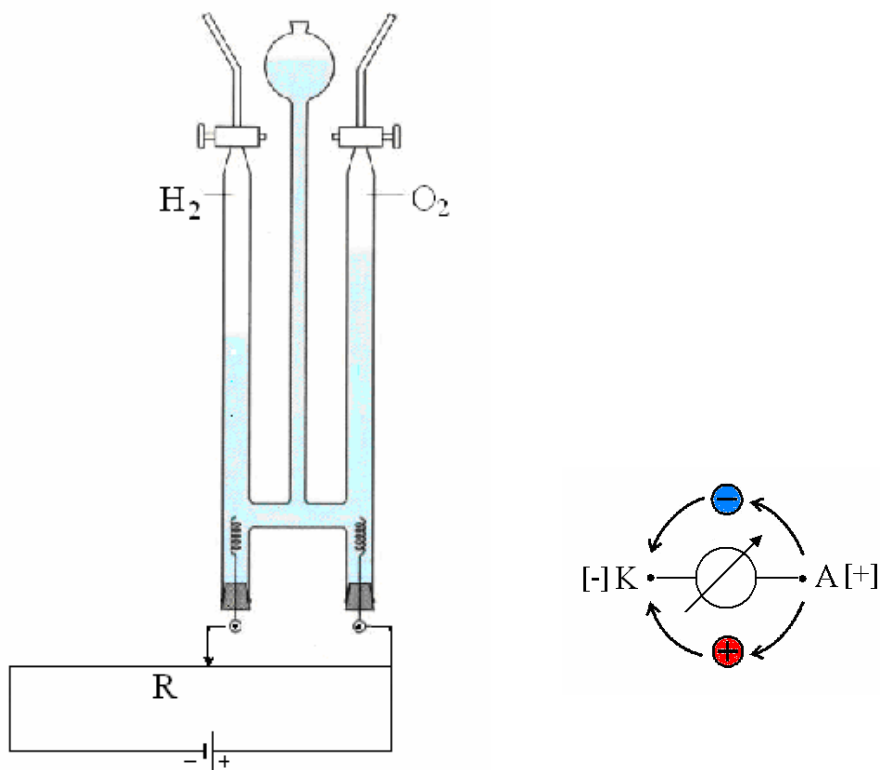
4. Elektroliza.

4.1. Nadpotencjał, napięcie rozkładu, potencjał wydzielania.

Nazwą elektrolizy określane jest całokształt procesów utleniania i redukcji zachodzących w sposób wymuszony w układzie dwóch elektrod w roztworze elektrolitu (nazywanym elektrolizerem) w wyniku dostarczenia z zewnątrz energii elektrycznej. W przypadku układów odwracalnych reakcje elektrodowe przebiegają podczas elektrolizy w kierunku przeciwnym do przemiany zachodzącej podczas rozładowania ogniwa galwanicznego, kiedy to samorzutny przebieg reakcji red-oks powoduje przepływ elektronów w obwodzie zewnętrznym. **Na elektrodzie ujemnej w elektrolizerze wymuszony zostaje przebieg procesu elektroredukcji (elektrony przekazywane są z elektrody do reagentów).** Zatem elektroda ujemna elektrolizera nazywana jest katodą. Jednocześnie **na elektrodzie dodatniej wymuszony jest przebieg procesu utleniania, elektrony przechodzą z reagentów do elektrody.** Stąd elektroda dodatnia w elektrolizerze nazywana jest anodą.

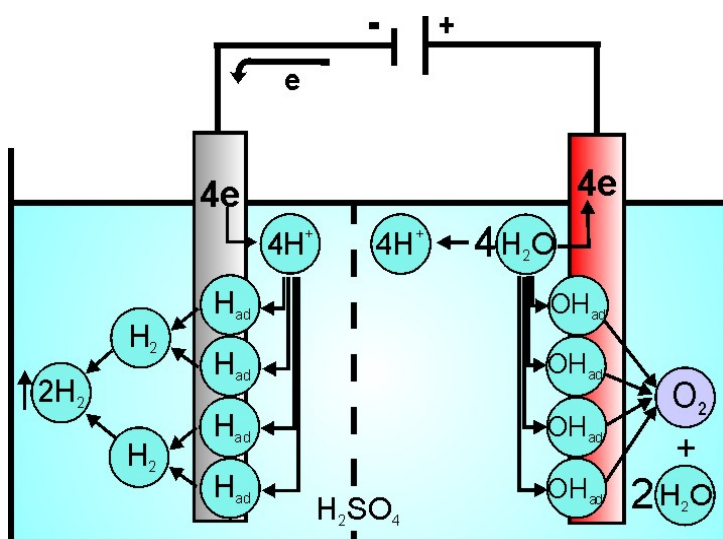
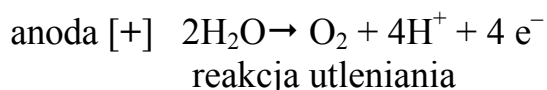
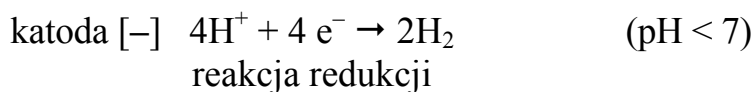
Jednymi z pierwszych dokładnie zbadanych procesów elektrodowych zachodzących w elektrolizerach była reakcja wydzielania wodoru i tlenu z roztworów o różnym pH.

Przykład: elektroliza wody z wodnych roztworów H_2SO_4 , K_2SO_4 lub KOH na elektrodach z metali szlachetnych lub grafitu. Do przeprowadzenia elektrolizy wody w warunkach laboratoryjnych wykorzystać można tak zwany aparat Hoffmana. Napięcie z zewnętrznego źródła może być regulowane za pomocą układu potencjometrycznego (rys.4.1), względnie za pomocą znacznego oporu, szeregowo włączonego w obwód elektrolizera, znacznie większego od oporu wewnętrznego elektrolizera.



Rys. 4.1. Elektrolizer - aparat Hoffmana oraz kierunek przepływu elektronów w obwodzie zewnętrznym i kationów w roztworze podczas elektrolizy.

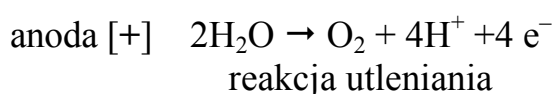
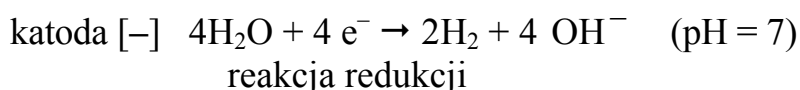
W procesie elektrolizy wody przy zastosowaniu roztworu elektrolitu o $\text{pH} < 7$ reakcja elektroredukcji protonów i elektROUTLENIANIA wody, przebiegające odpowiednio na katodzie i anodzie, składają się (po dodaniu stronami równań reakcji cząstkowych) na sumaryczną reakcję rozkładu wody do cząsteczkowego wodoru i tlenu:

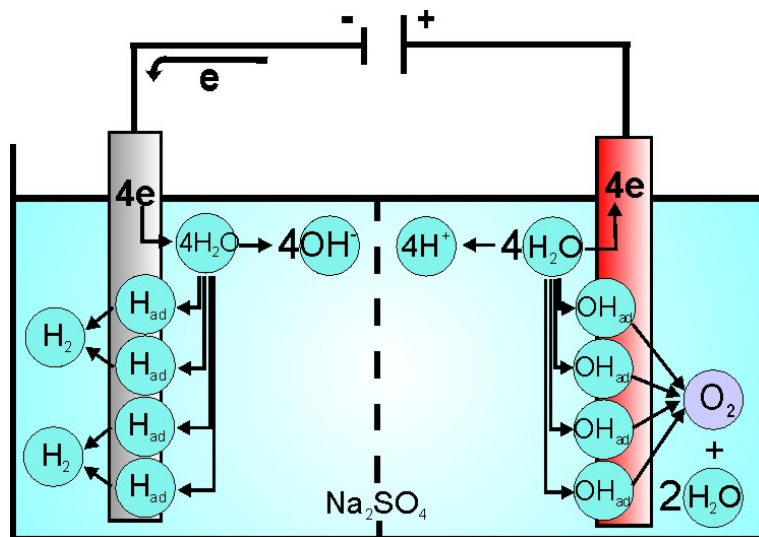


Rys. 4.2. Elektroliza wody na elektrodach Pt w roztworze kwaśnym.

Wydajność elektrolizy wynosi 100% jeżeli elektrody wykonane są z Pt. Mówi się wtedy o kulomierzu wodorowo – tlenowym i na podstawie objętości wydzielonego wodoru można obliczyć liczbę moli elektronów jakie przepłynęły przez elektrolizer. Należy zauważyć, że zgodnie z równaniem reakcji zachodzącej na katodzie, do wydzielienia 1 mola wodoru niezbędne są 2 mole elektronów. Zatem jeżeli wydzieli się na katodzie $n_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2} / RT$ moli wodoru to znaczy, że przez elektrolizer przepłynęła dwa razy większa liczba moli elektronów $n_e = 2 n_{\text{H}_2} = 2p_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2} / RT$.

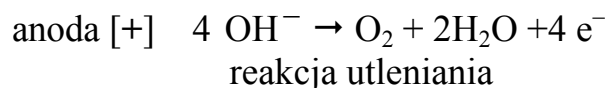
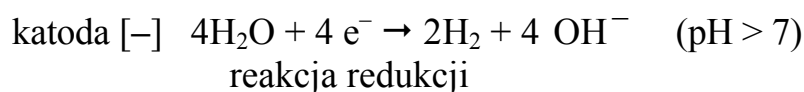
W przypadku roztworu elektrolitu o $\text{pH} = 7$ źródłem protonów w reakcji wydzielania wodoru jest woda, a tlen wydzielą się w wyniku utleniania wody. Wtedy reakcje elektrolizy na anodzie i katodzie opisują równania:



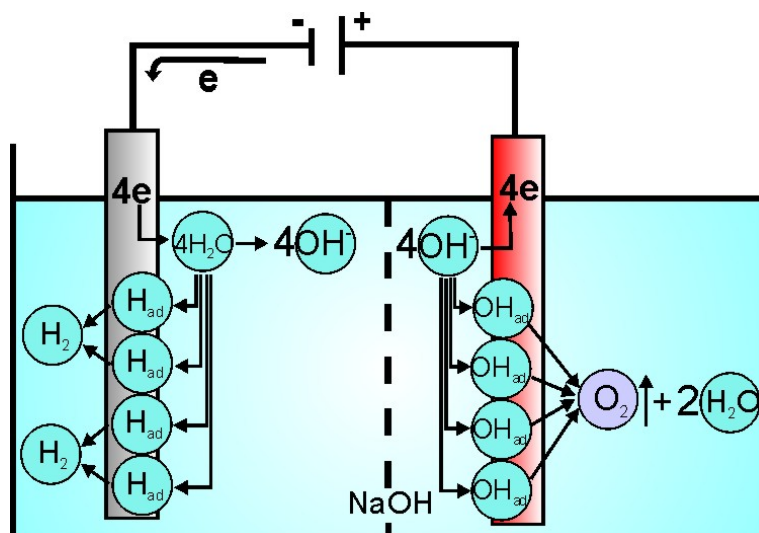
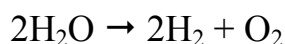


Rys. 4.3. Elektroliza wody na elektrodach Pt w roztworze o pH = 7.

Z kolei w roztworze zasadowym źródłem tlenu są jony hydroksylowe, a protony pochodzą z wody i reakcje na anodzie i katodzie opisują równania



Jak widać, chociaż mechanizm reakcji i utleniania na elektrodach zależny jest od pH, nie ma to wpływu na sumaryczną reakcję elektrolizy:



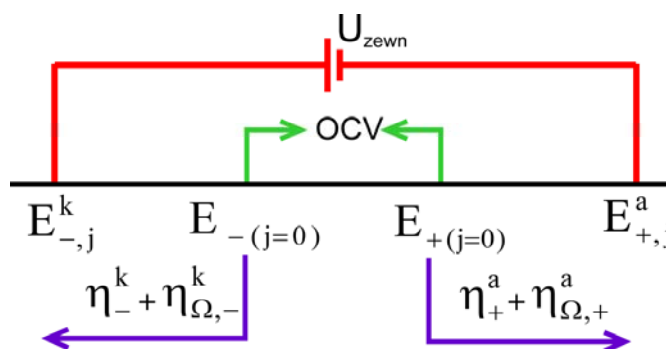
Rys. 4.4. Elektroliza wody na elektrodach Pt w roztworze zasadowym.

Miarą szybkości procesów elektrodowych (r [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]) jest gęstość prądu [A m^{-2} lub A cm^{-2}], rozumiana jako natężenie prądu (I) przepływającego przez jednostkową powierzchnię elektrody:

$$j = \frac{I}{A} = v_e F r \quad 4-1$$

Zgodnie z przyjętą konwencją **prąd anodowy jest traktowany jako dodatni, natomiast ujemny znak przypisywany jest prądowi katodowemu**.

Jak widać na rys. 4.5a, w celu przeprowadzenia elektrolizy z pożądaną szybkością (przy przepływie określonego natężenia prądu) konieczne jest przyłożenie do elektrod napięcia zewnętrznego (U_{zewn}) odpowiednio większego od różnicy równowagowych potencjałów zastosowanych elektrod ($E_{+(j=0)} - E_{-(j=0)}$) o wartość 1) nadpotencjału warunkowanego ograniczeniami kinetycznymi w procesie utleniania na elektrodzie dodatniej, anodzie elektrolizera (η_+^a) i w procesie redukcji na elektrodzie ujemnej, katodzie (η_-^k) oraz 2) nadpotencjału omowego ($\eta_\Omega = IR_W$) równego sumie omowego spadku napięcia w przestrzeni anodowej i katodowej: $\eta_\Omega = \eta_{\Omega,+}^a + \eta_{\Omega,-}^k$. W niektórych układach nadpotencjał omowy związany jest z oporem elektrycznym powierzchni elektrody.



4.5a. Relacja między napięciem zewnętrznym na zaciskach elektrolizera podczas przepływu prądu elektrycznego i OCV (SEM) przy obwodzie otwartym.

Zatem wartość U_{zewn} opisuje wyrażenie:

$$\begin{aligned} U_{zewn} &= E_{+,j}^a - E_{-,j}^k = (E_{+,j=0} - E_{-,j=0}) + (\eta_+^a - \eta_-^k) + \eta_\Omega = \\ &= (E_{+,j=0} + \eta_+^a) - (E_{-,j=0} + \eta_-^k) + \eta_\Omega \end{aligned} \quad 4-2$$

Zgodnie z powszechnie przyjętą konwencją, nadpotencjałowi związanemu z procesem utleniania (anodowym), przypisywany jest znak dodatni $\eta_+^a > 0$. Natomiast nadpotencjałowi, związanemu z procesem redukcji (katodowym), przypisywany jest znak ujemny $\eta_-^k < 0$. Odpowiednio potencjał elektrody dodatniej ($E_{+,j}^a$) i elektrody ujemnej ($E_{-,j}^k$) przy przepływie prądu przez elektrolizer jest określony przez sumę potencjału równowagowego danej elektrody i nadpotencjału związanego z ograniczeniami kinetycznymi, a w tym głównie nadpotencjału stężeniowego związanego z ograniczeniami w szybkości transportu reagentów i nadpotencjału aktywacyjnego określonego przez barierę energetyczną przeniesienia ładunku, obok nadpotencjału omowego:

$$E_{+,j}^a = E_{+,j=0} + \eta_+^a + \eta_{\Omega,+}^a > 0 \quad 4-3$$

$$E_{-,j}^k = E_{-,j=0} + \eta_-^k + \eta_{\Omega,-}^k < 0 \quad 4-4$$

W niektórych procesach występuje dodatkowo nadpotencjał związany z barierą energetyczną reakcji chemicznej poprzedzającej lub następującej po przeniesieniu ładunku, bądź nadpotencjał określony przez barierę energetyczną w procesie krystalizacji.

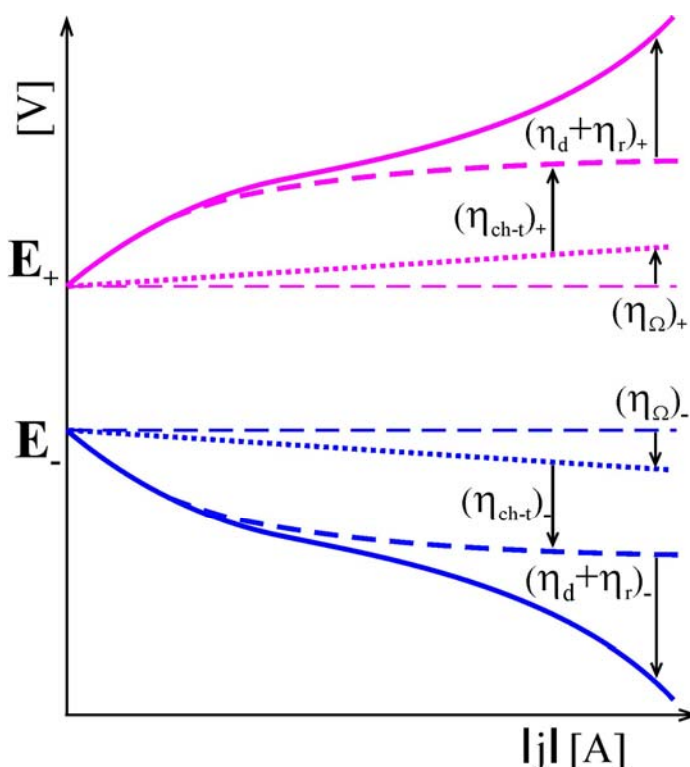
Całkowity nadpotencjał może być sumą wszystkich wymienionych składowych:

$$\eta_{+}^a = (\eta_d)_{+} + (\eta_{ch-t})_{+} + (\eta_r)_{+} + (\eta_{kryst})_{+} + \eta_{\Omega,+}^a \quad 4-5$$

$$\eta_{-}^k = (\eta_d)_{-} + (\eta_{ch-t})_{-} + (\eta_r)_{-} + (\eta_{kryst})_{-} + \eta_{\Omega,-}^k \quad 4-6$$

jakkolwiek zwykle o jego rodzaju i wielkości u decyduje najwolniejszy z etapów danego procesu elektrodowego.

Generalnie, nadpotencjał stanowi miarę odchylenia elektrody od stanu równowagi przy przepływie prądu o określonej gęstości. Wartości nadpotencjałów mogą się znacznie różnić dla elektrody dodatniej i ujemnej, toteż wyznacza się je na podstawie pomiarów zależności między gęstością prądu płynącego przez poszczególne elektrody a ich potencjałem mierzonym względem półogniwa odniesienia (rys. 4.5b). Tego typu charakterystykę ilustruje rys. 4.5b.



Rys. 4.5b. Zależność między potencjałem elektrody dodatniej i ujemnej a gęstością prądu podczas elektrolizy.

Niekiedy stosowane jest określenie napięcia rozkładu (U_r) dla minimalnego napięcia zewnętrznego niezbędnego dla rozpoczęcia procesu elektrolizy. Gdy niezależnie rozpatrywane są procesy redukcji i utleniania na poszczególnych elektrodach, to odpowiednikiem napięcia rozkładu jest potencjał wydzielania (rozkładu), E^W .

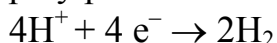
Charakterystyka wydzielania wodoru.

- Potencjał wydzielania wodoru ($E_{H_2}^w$) na poszczególnych elektrodach, przy zaniedbaniu spadku omowego, określa suma potencjału równowagowego półogniwa wodorowego (E_{H^+/H_2}) i charakterystycznego dla danej elektrody nadpotencjału (kinetycznego) wydzielania wodoru (η_{H_2}):

$$E_{H_2}^w = E_{H^+/H_2} + \eta_{H_2} \quad 4-7$$

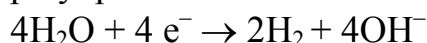
Na proces wydzielania wodoru

przy $pH < 7$



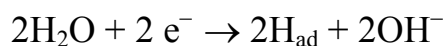
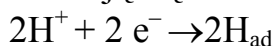
i

przy $pH \geq 7$

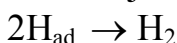


składają się:

① reakcja Volmera

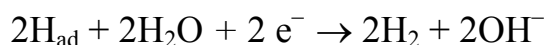
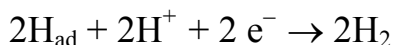


② reakcja Tafela



i/lub

②' reakcja Heyrovskiego



Różnice bariery energetycznej w wymienionych reakcjach na różnych granicach faz elektroda/roztwór powodują występowanie różnych wartości nadpotencjału w reakcji wydzielania wodoru. Najmniejszy jest nadpotencjał w reakcji wydzielania wodoru na Pt ($\eta_{H_2} = -0,05$ V), a największy na Hg ($\eta_{H_2} = -1,2$ V)

Korzystnym jest to, że *regulując pH roztworu i zmieniając w ten sposób potencjał równowagowy elektrody wodorowej można wpływać na wartość potencjału wydzielania wodoru* $E_{H_2}^w$ na danej elektrodzie (tab.4.1).

$$\text{Odpowiednio przy } pH=0 \quad E_{H_2}^w = 0 + \eta_{H_2} \text{ (V)} \quad 4-8a$$

$$\text{przy } pH=7 \quad E_{H_2}^w = -0,41 + \eta_{H_2} \text{ (V)} \quad 4-8b$$

$$\text{przy } pH=14 \quad E_{H_2}^w = -0,82 + \eta_{H_2} \text{ (V)} \quad 4-8c$$

Dzięki wysokiemu nadpotencjałowi wydzielania wodoru na elektrodzie Hg można na tym metalu wydzielić np. Zn, Ni, Fe. W tabeli poniżej zestawione są przykładowe wartości nadpotencjału wydzielania wodoru na różnych metalach z roztworów elektrolitu o pH od 0 do 14.

Tab.4.1 Wartości potencjału wydzielania wodoru na wybranych elektrodach przy różnym pH

elektroda	pH=0 $\eta_{H_2} = E_{H_2}^w$	pH=7 $E_{H^+/H_2} + \eta_{H_2} = E_{H_2}^w$	pH=14 $E_{H^+/H_2} + \eta_{H_2} = E_{H_2}^w$
Hg	-1,2V	-0,41 - 1,2 = -1,6V	-0,82 - 1,2 = -2V
Al.	-0,8V	-0,41 - 0,8 = -1,2V	-0,82 - 0,8 = -1,6V
Cu	-0,6V	-0,41 - 0,6 = -1V	-0,82 - 0,6 = -1,4V
Ag	-0,4V	-0,41 - 0,4 = -0,8V	-0,82 - 0,4 = -1,2V
Pt	-0,05V	-0,41 - 0,05 = -0,46V	-0,82 - 0,05 = -0,87V

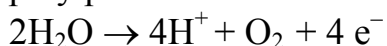
Charakterystyka wydzielania tlenu.

- Potencjał wydzielania tlenu ($E_{O_2}^w$) na danej elektrodzie, przy braku omowego spadku potencjału, określa suma potencjału równowagowego półogniwa tlenowego (E_{H_2O/O_2}) i nadpotencjału wydzielania tlenu (η_{O_2}):

$$E_{O_2}^w = E_{H_2O/O_2} + \eta_{O_2} \quad 4-9$$

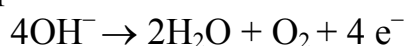
Na proces wydzielania tlenu

przy pH < 7

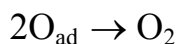


i

przy pH ≥ 7



składają się reakcje



Różnice bariery energetycznej w wymienionych reakcjach na różnych granicach faz elektroda/roztwór powodują występowanie różnych wartości nadpotencjału dla reakcji wydzielania tlenu. Podobnie, jak w przypadku procesu wydzielania wodoru regulując pH roztworu i zmieniając w ten sposób potencjał równowagowy elektrody tlenowej można wpływać na wartość potencjału wydzielania tlenu $E_{O_2}^w$ na danej elektrodzie.

Odpowiednio przy pH=0 $E_{O_2}^w = 1,23 + \eta_{O_2} \text{ (V)}$ 4-10a

 przy pH=7 $E_{O_2}^w = -0,82 + \eta_{O_2} \text{ (V)}$ 4-10b

 przy pH=14 $E_{O_2}^w = -0,41 + \eta_{O_2} \text{ (V)}$ 4-10c

. W tabeli poniżej zestawione są przykładowe wartości nadpotencjału wydzielania tlenu na złocie i platynie z roztworów elektrolitu o pH od 0 do 14.

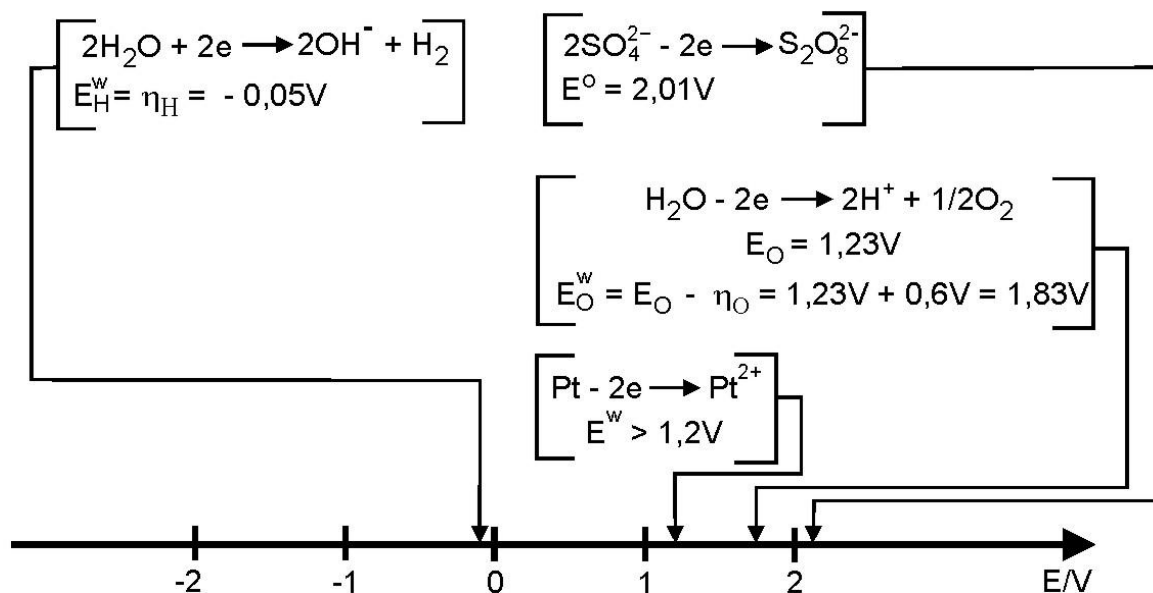
Tab. 4.2. Wartości potencjału wydzielania tlenu na wybranych elektrodach przy różnym pH

metal	η_{O_2}	pH=0 $E_{O_2} + \eta_{O_2} = E_{O_2}^w$	pH=7 $E_{O_2} + \eta_{O_2} = E_{O_2}^w$	pH=14 $E_{O_2} + \eta_{O_2} = E_{O_2}^w$
Pt	1,6V	1,23 + 0,6 = 1,8V	0,82 + 0,6 = 1,4V	0,41 + 0,6 = 1V
Au	1,3V	1,23 + 1,3 = 2,5V	0,82 + 1,3 = 2,1V	0,41 + 1,3 = 1,7V

Zauważamy, że, *na podstawie wartości potencjałów równowagowych reakcji elektrodowych przy uwzględnieniu wzoru Nernsta oraz wartości nadpotencjału można wnioskować o kolejności reakcji zachodzących na danej elektrodzie podczas elektrolizy*. Podane poniżej schematy pokazują, że jeżeli w układzie elektrolizera znajduje się kilka form zredukowanych to w pierwszej kolejności utleniana jest ta forma, którą w danych warunkach charakteryzuje najniższy (mniej dodatni lub bardziej ujemny) potencjał utleniania. Natomiast w układzie zawierającym różne formy utlenione w pierwszej kolejności uczestniczy w procesie redukcji forma charakteryzująca się najwyższym (mniej ujemnym lub bardziej dodatnim) potencjałem redukcji.

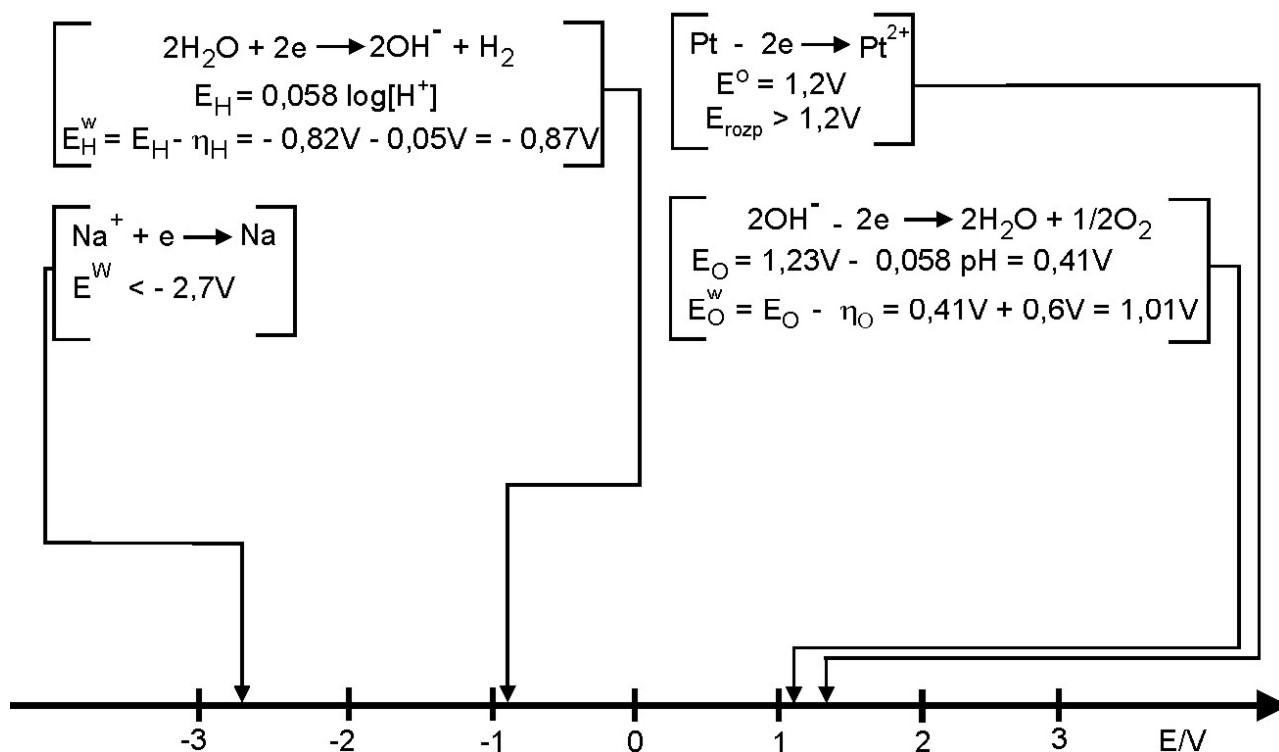
ELEKTROLIZA

[−] Pt | H₂ SO₄ (1M), pH = 0 | Pt [+]



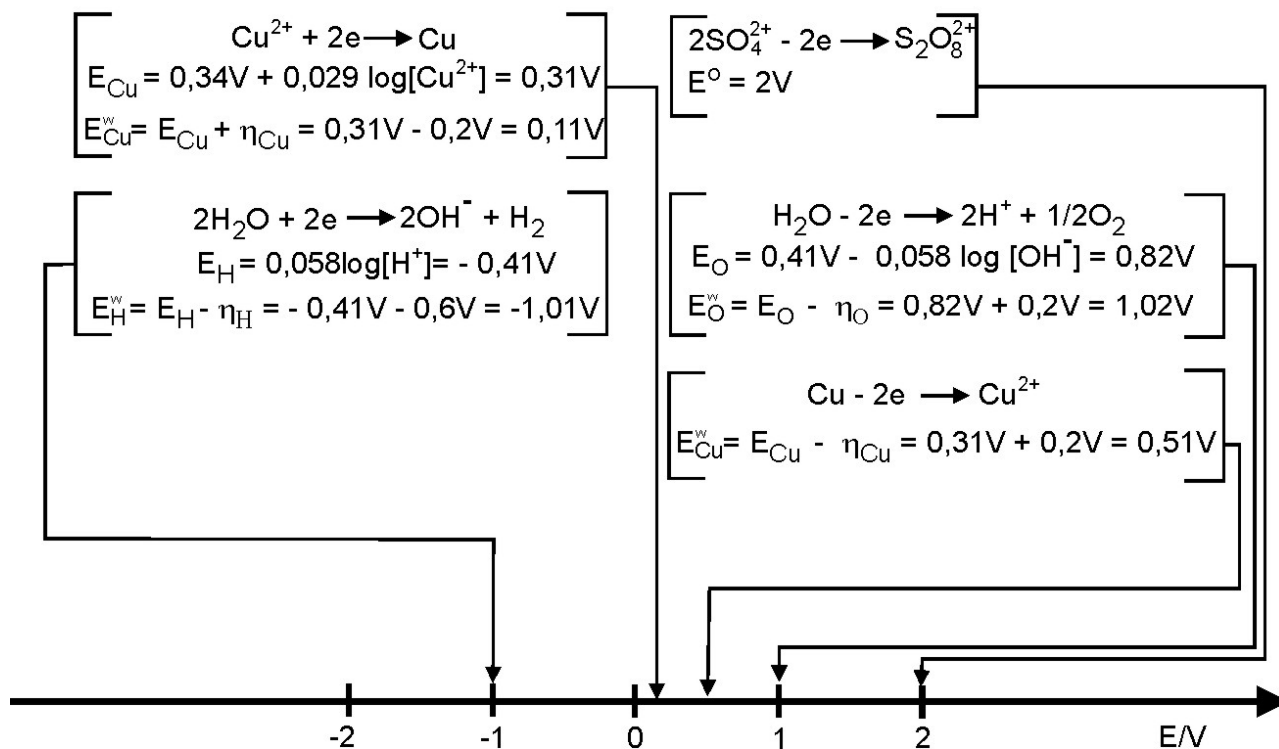
ELEKTROLIZA

[-] Pt | Na⁺ OH⁻, pH = 14 | Pt [+]



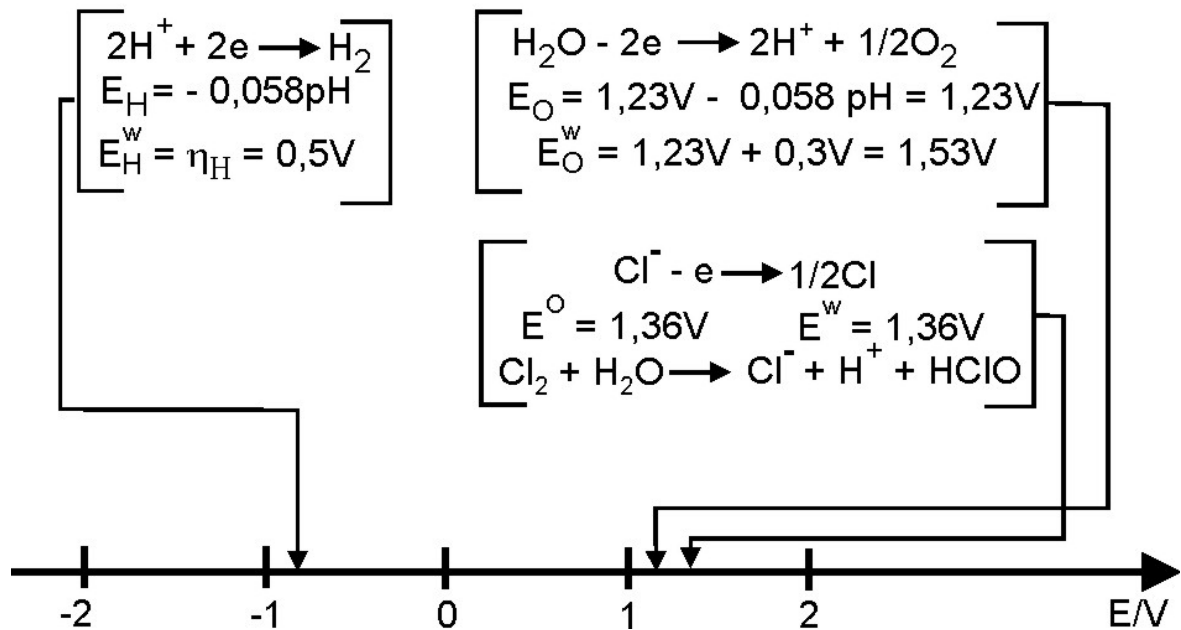
ELEKTROLIZA

[-] Cu | Cu²⁺ SO₄²⁻ (0,1M), pH = 7 | Cu [+]



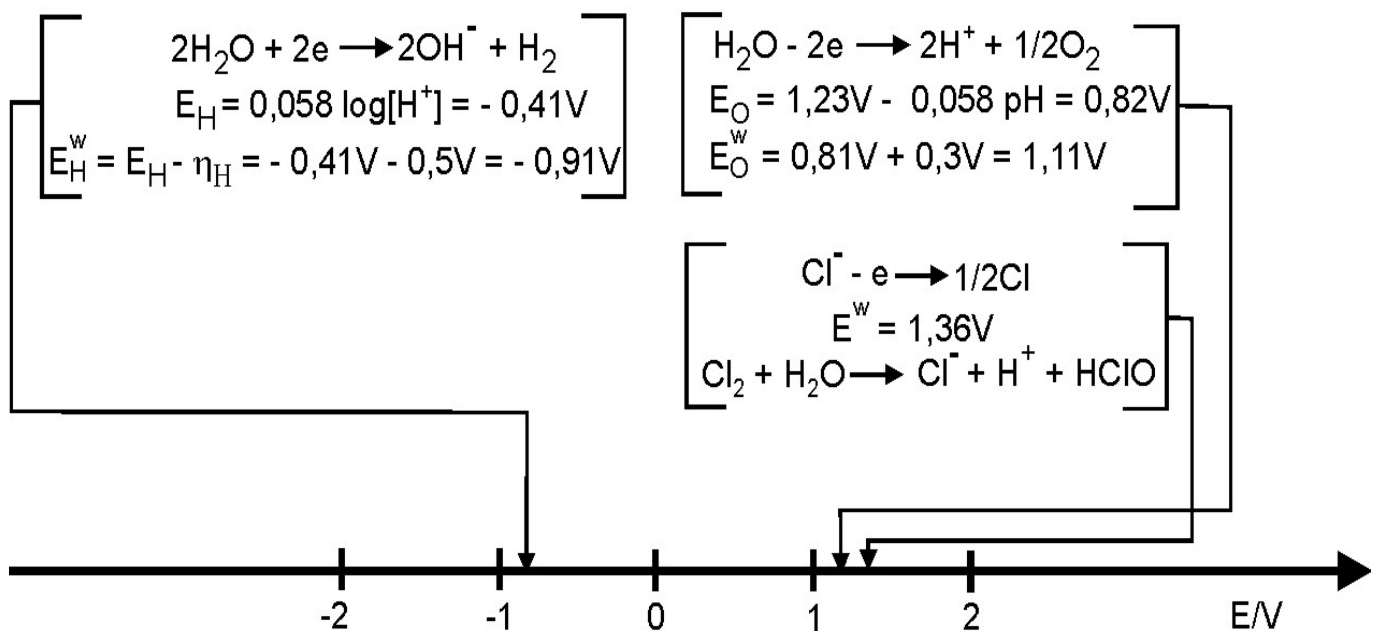
ELEKTROLIZA

[-] C | HCl (1M), pH = 0 | C [+]



ELEKTROLIZA

[-] C | NaCl (1M), pH = 7 | C [+]



4.2. Szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit.

Teoretyczny opis kinetyki procesów elektrodowych, w których przeniesienie ładunku przez granicę faz elektroda/roztwór jest etapem najwolniejszym i decyduje o wystąpieniu nadpotencjału aktywacyjnego opracowali T. Erdey Gruz i M. Volmer (1932) oraz J. Butler (1930). Postulując tworzenie się kompleksu aktywnego jako konfiguracji pośredniej między substratami i produktami wykorzystano równanie Eyringa (wynikające z teorii absolutnych szybkości reakcji chemicznych) do wyrażenia związku między stałymi szybkości i tym samym szybkości reakcji elektrochemicznego utleniania (v_a) i elektroredukcji (v_k) a entalpią swobodną aktywacji w tych reakcjach ($\Delta G_O^{0\neq}$) i ($\Delta G_R^{0\neq}$). Dla prostych elektrochemicznych reakcji utleniania i redukcji pierwszego rzędu względem formy utlenionej i zredukowanej:



zależności te wyrażają wzory:

$$v_a = \frac{k_B T}{h} c_R \exp \frac{-\Delta G_O^{0\neq}}{RT} \quad 4-11a$$

$$v_k = \frac{k_B T}{h} c_O \exp \frac{-\Delta G_R^{0\neq}}{RT} \quad 4-11b$$

w których c_R i c_O to stężenie formy utlenionej i zredukowanej.

Uwzględniono przy tym fakt występowania zależności ($\Delta G_O^{0\neq}$) i ($\Delta G_R^{0\neq}$) od różnicy potencjałów wewnętrznych między elektrodą a roztworem ($\Delta\phi$). Jak bowiem wykazało doświadczenie, szybkość anodowej reakcji przejścia (utleniania) zwiększa się przy nakładaniu na elektrodę coraz wyższego potencjału względem elektrody odniesienia (przy wzroście $\Delta\phi$). Z kolei szybkość katodowej reakcji przejścia (redukcji) rośnie w miarę nakładania na elektrodę coraz niższego potencjału, w kierunku wartości ujemnych (przy obniżaniu $\Delta\phi$). Ten fakt znalazł odzwierciedlenie w równaniach stwierdzających, że swobodna entalpia aktywacji reakcji elektrochemicznej różni się od swobodnej entalpii aktywacji reakcji chemicznej o wartość pracy elektrycznej związanej z obecnością pola elektrycznego na granicy faz elektroda/elektrolit:

$$\Delta G_a^{\neq 0} = (\Delta G_a^{\neq 0})_{\text{ch}} - v_e(1 - \alpha)F \Delta\phi \quad 4-12a$$

$$\Delta G_k^{\neq 0} = (\Delta G_k^{\neq 0})_{\text{ch}} + v_e \alpha F \Delta\phi \quad 4-12b$$

gdzie: $0 < \alpha < 1$ to współczynnik przejścia elektronu określający ułamek całkowitej różnicy potencjałów wewnętrznych między fazą stałą i roztworem ($\Delta\phi$) wywierający wpływ na wartość energii aktywacji reakcji katodowej i anodowej.

W przypadku dodatniej różnicy potencjałów między elektrodą i roztworem działanie pracy elektrycznej o wartości $v_e(1 - \alpha)F \Delta\phi$ powoduje obniżenie bariery aktywacji w reakcji elektROUTLENIANIA, podczas gdy jednocześnie działanie pracy elektrycznej o wartości $v_e(\alpha)F \Delta\phi$ powoduje zwiększenie bariery aktywacji dla reakcji elektroredukcji. Odwrotna sytuacja ma miejsce przy ujemnych wartościach $\Delta\phi$.

Z połączenia równań 4-1, 4-11 i 4-12 powstają wyrażenia opisujące wpływ różnicy potencjałów wewnętrznych między fazą stałą i roztworem na gęstość prądu związanego z elektrochemiczną reakcją utleniania i redukcji pierwszego rzędu w postaci:

$$j_a = v_e F k_a^0 c_R \exp \frac{(1-\alpha)v_e F}{RT} \Delta\varphi \quad 4-13a$$

$$j_k = -v_e F k_k^0 c_O \exp \frac{-\alpha v_e F}{RT} \Delta\varphi \quad 4-13b$$

gdzie k_a^0 i k_k^0 to stałe szybkości określone przez chemiczną entalpię swobodną danej reakcji, o wymiarze cm/s lub m/s:

$$k_a^0 = \frac{k_B T}{h} \exp \frac{-(\Delta G_a^{\neq 0})_{ch}}{RT} \quad 4-14a$$

$$k_k^0 = \frac{k_B T}{h} \exp \frac{-(\Delta G_k^{\neq 0})_{ch}}{RT} \quad 4-14b$$

Jest oczywistym, że całkowita gęstość prądu płynącego przez jednostkę powierzchni elektrody jest równa algebraicznej sumie gęstości prądu anodowego i katodowego:

$$j = j_a + j_k = v_e F k_a^0 c_R \exp \left[\frac{(1-\alpha)v_e F}{RT} \Delta\varphi \right] - v_e F k_k^0 c_O \exp \frac{-\alpha v_e F}{RT} \Delta\varphi \quad 4-15$$

Po wyodrębnieniu z napięcia Galvaniego składowej odnoszącego się do stanu równowagi i nadpotencjału aktywacyjnego, $\Delta\varphi = \Delta\varphi_r + \eta_{ch-t}$, bez rozstrzygania o znaku tych wielkości, równanie 4-15 zostaje zapisane w postaci:

$$j = v_e F k_a^0 c_R \exp \frac{(1-\alpha)v_e F}{RT} (\Delta\varphi_r + \eta_{ch-t}) - v_e F k_k^0 c_O \exp \frac{-\alpha v_e F}{RT} (\Delta\varphi_r + \eta_{ch-t}) \quad 4-16$$

W stanie równowagi dynamicznej, a więc przy $\eta = 0$, przez elektrodę nie płynie żaden prąd wypadkowy prąd ($j = 0$). W takich warunkach, jak widać na podstawie równania 4-16 szybkości procesu utleniania i redukcji są jednakowe, a odpowiadająca im gęstość prądu określana jest mianem gęstości prądu wymiany (j_0):

$$j_0 = v_e F k_a^0 c_R \exp \frac{(1-\alpha)v_e F}{RT} (\Delta\varphi_r) = v_e F k_k^0 c_O \exp \frac{-\alpha v_e F}{RT} (\Delta\varphi_r) \quad 4-17$$

Stosując jednostkowe stężenie formy utlenionej i zredukowanej ($c_O = c_R$) można wyznaczyć standardową stałą szybkości przejścia elektronu (k_s) powiązaną z k_a^0 i k_k^0 następującymi wzorami:

$$k_a^0 \exp \frac{(1-\alpha)v_e F}{RT} (\Delta\varphi_r) = k_k^0 \exp \frac{-\alpha v_e F}{RT} (\Delta\varphi_r) = k_s \quad 4-18$$

Z kombinacji równania 4-15 i 4-17 wynika **podstawowe równanie kinetyki elektrochemicznej reakcji przeniesienia elektronu, nazwane równaniem Butlera-Volmera**:

$$j = j_0 \left\{ \exp \frac{(1-\alpha)v_e F}{RT} \eta_{ch-t} - \exp \frac{-\alpha v_e F}{RT} \eta_{ch-t} \right\} \quad 4-19$$

gdzie $j_0 = v_e F k_s c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha$

Korzystając z powyższych zależności łatwo można wyznaczyć prąd wymiany oraz współczynnik przeniesienia elektronu jak również standardową stałą szybkości reakcji elektrodowej na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych zależności j od E lub I od E , oczywiście pod warunkiem, że etap związany z przeniesieniem elektronu określa szybkość całego procesu elektrodowego.

Rozważając niewielki przedział nadpotencjałów ($\eta \ll RT/v_e F$), po rozwinięciu funkcji wykładniczych w szereg Maclaurina można pominąć wszystkie wyrazy za wyjątkiem dwóch pierwszych. Otrzymuje się wówczas liniową zależność między gęstością prądu a nadpotencjałem:

$$j = j_0 \frac{v_e F \eta_{ch-t}}{RT} \quad 4-20$$

Pozwala to nie tylko na proste określenie wartości j_0 ale i tak zwanego oporu aktywacyjnego podającego informację o zależności między nadpotencjałem aktywacyjnym a gęstością prądu płynącego przez elektrodę:

$$R_{akt} = \left(\frac{\partial \eta_{ch-t}}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{v_e F j_0} \quad 4-21$$

Z kolei przy wystarczająco dużych dodatnich lub ujemnych wartościach nadpotencjału jeden z członów równania Butlera-Volmera (4-19) jest na tyle mały, że można go pominąć. Wtedy odpowiednio dla procesu utleniania przy $\eta_a > \frac{RT}{v_e F} V$ i

dla procesu redukcji przy $\eta_k < -\frac{RT}{v_e F} V$ zależność między gęstością prądu i nadpotencjałem opisują równania:

$$j_a = j_0 \exp \frac{(1-\alpha)v_e F}{RT} \eta_{ch-t(a)} \quad 4-22a$$

$$j_k = j_0 \exp \frac{-\alpha v_e F}{RT} \eta_{ch-t(k)} \quad 4-22b$$

Po obustronnym logarytmowaniu i przekształceniu otrzymujemy tak zwane **równania Tafela**, wykazujące występowanie liniowej zależności między nadpotencjałem anodowym i/lub katodowym a logarytmem z gęstości prądu płynącego przez elektrodę (rys.4.6):

$$\eta_{ch-t(a)} = \frac{-2,303RT}{(1-\alpha)v_e F} \lg j_0 + \frac{2,303RT}{(1-\alpha)v_e F} \lg j_a \quad 4-23a$$

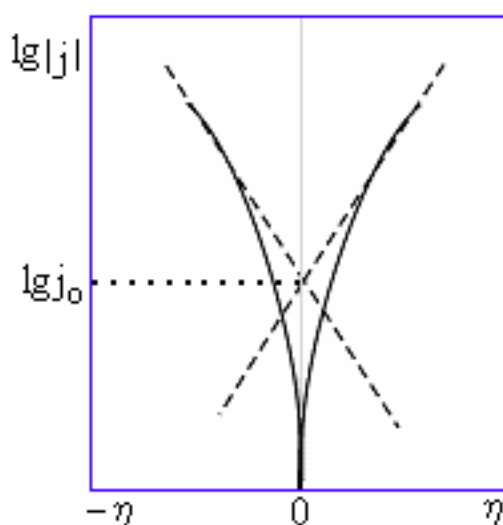
$$\eta_{ch-t(k)} = \frac{2,303RT}{\alpha v_e F} \lg j_0 - \frac{2,303RT}{\alpha v_e F} \lg |j_k| \quad 4-23b$$

Z równań tych korzysta się do wyznaczenia iloczynu $(1-\alpha)v_e$ lub αv_e , względnie do wyznaczenia współczynnika α jeżeli znana jest liczba elektronów uczestniczących w danym procesie. Można też obliczyć wartość prądu wymiany. Wartość j_0 wyznacza ponadto punkt przecięcia stycznych do logarytmicznej części gałęzi katodowej i anodowej przy $\eta = 0$ (rys.4.6). Obok wartości j_0 określa się też standardową stałą szybkości reakcji elektrodowej k_s , która wskazuje bezpośrednio jak szybki jest proces elektrodowy.

Równania Tafela niekiedy zapisywane są w ogólnej postaci, odpowiednio dla procesu elektrootleniania i elektroredukcji:

$$\eta_a = a_a + b_a \lg j_a \quad 4-24a$$

$$\eta_k = a_k - b_k \lg |j| \quad 4-24b$$



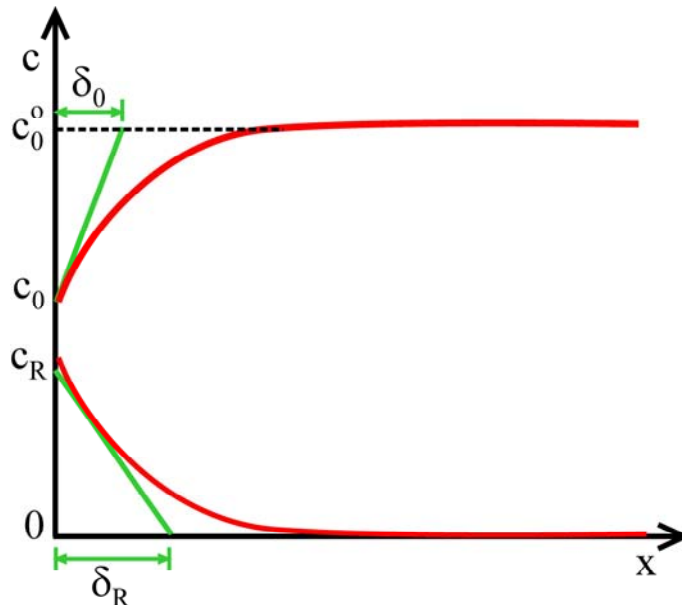
Rys. 4.6. Wykres Tafela dla $|\eta| > RT/v_e F$.

4.3. Transport masy w procesach elektrodowych.

W układach elektrochemicznych pozostających w warunkach obwodu otwartego, stężenie reagentów w całym roztworze jest jednakowe, niezależnie od odległości od powierzchni elektrody. Natomiast podczas przebiegu reakcji utleniania na anodzie i redukcji na katodzie, przy szybkości transportu elektroaktywnych jonów lub cząsteczek mniejszej od szybkości przenoszenia ładunku, w obszarze granicy faz następuje zmiana stężenia reagentów w stosunku do stężenia równowagowego, przewidzianego dla danego układu na podstawie równania Nernsta. Jest to powodem wystąpienia gradientu stężenia w warstwie przyelektrodowej nazywanej warstwą dyfuzyjną, o grubości δ . W najprostszym przypadku, kiedy transport masy następuje wyłącznie na drodze dyfuzji to rozmiar tej warstwy zależny jest od współczynnika dyfuzji reagentów (D_i) i czasu (t) jaki upływa od rozpoczęcia reakcji red-oks, $\delta = (\pi D_i t)^{1/2}$, zwykle rzędu 10 do 100 μm . Migrację elektroaktywnych reagentów w polu elektrycznym zwykle eliminuje się przez obecność elektrolitu obojętnego o znacznym stężeniu w środowisku reakcyjnym.

Zależnie od rodzaju przemian dokonujących się na danej elektrodzie, może nastąpić spadek lub wzrost stężenia substancji elektroaktywnej na powierzchni elektrody (c) w stosunku do odpowiedniego stężenia w głębi roztworu (c^0), co ilustruje rys.4.7. Staje się to przyczyną wystąpienia nadpotencjału stężeniowego (η_d):

$$\eta_d = \frac{2,303RT}{v_e F} \lg \frac{c}{c^0} \quad 4-25$$



Rys 4.7. Schemat rozkładu stężenia formy zredukowanej i utlenionej na granicy faz elektroda/roztwór podczas procesu elektrodowego z wolnym etapem dyfuzji [5].

Zgodnie z I prawem Ficka, szybkość dyfuzji (v_{dyf}) w obszarze granicy faz elektroda/elektrolit, czyli liczba moli dn_i substancji (i) dochodzącej w czasie dt do jednostkowej powierzchni elektrody jest wprost proporcjonalna do gradientu stężenia ($dc = c^0 - c$) w warstwie dyfuzyjnej ($dx = \delta$),

$$v_{dyf} = \frac{dn_i}{dt} = -D_i \frac{dc_i}{dx} = D_i \frac{|c^0 - c|}{\delta} \quad 4-26$$

Szybkość ta w warunkach stacjonarnego roztworu określa gęstość prądu płynącego przez elektrodę:

$$j = v_e F D_i \frac{|c^0 - c|}{\delta} \quad 4-27$$

Na podstawie równania 4-27 można stwierdzić, że gdy stężenie substancji elektroaktywnej na powierzchni elektrody spadnie do zera ($c_e = 0$), to gęstość prądu osiąga wartość graniczną j_{gr} , proporcjonalną do stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu:

$$j_{gr} = v_e F D_i \frac{c^0}{\delta} \quad 4-28$$

Wtedy na doświadczalnie wyznaczanej zależności j od E występuje dyfuzyjny prąd graniczny o wartości niezależnej od potencjału elektrody (rys.4.8).

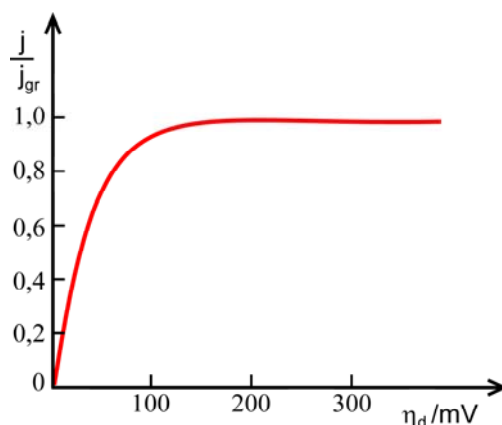
Z kombinacji równań 4-25 i 4-27 wynika wyrażenie wiążące gęstość prądu płynącego przez elektrodę i nadpotencjał dyfuzyjny:

$$j = v_e F D_i \frac{c^0}{\delta} [1 - \exp\left(\frac{\eta_d F}{RT}\right)] \quad 4-29$$

i po uwzględnieniu równania 4-28:

$$\eta_d = \frac{2,303RT}{v_e F} \lg\left(1 - \frac{j}{j_{gr}}\right) \quad 4-30$$

Na podstawie równania 4-30 można zauważyć, że gęstość prądu rośnie początkowo w przybliżeniu proporcjonalnie do nadpotencjału dyfuzyjnego a następnie dąży do stałej wartości granicznej, niezależnej od potencjału elektrody.



Rys 4.8. Gęstość prądu jako funkcja nadpotencjału dyfuzyjnego w procesie utleniania jednowartościowych anionów.

Przy uwzględnieniu łącznie nadpotencjału aktywacyjnego i dyfuzyjnego kinetykę procesu elektrodowego opisuje następująca zależność:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\alpha)v_e F \eta}{RT}\right) \frac{c_{R,x=0}}{c_R^0} - \exp\left(-\frac{\alpha v_e F \eta}{RT}\right) \frac{c_{O,x=0}}{c_O^0} \right\} \quad 4-31$$

4.4. Prawa Faradaya.

Dla każdej elektrody i dla każdego procesu elektrolizy spełnione jest I i II prawo Faradaya (1834).

I prawo Faradaya

Wiadomo, że liczba moli elektronów przepływających przez obwód zewnętrzny i uczestniczących w reakcjach elektrodowych utleniania i redukcji jest proporcjonalna do ładunku ($q = It$) przepływającego przez układ:

$$n_e = \frac{q}{F} \quad 4-32$$

(F to ładunek 1 mola elektronów (e^-); $F = N_A e^- = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96494 \text{ C mol}^{-1}$)

Także liczba moli jonów lub cząsteczek, które biorą udział w tych reakcjach jest proporcjonalna do ładunku przepływającego przez układ

$$\Delta n_i = \frac{q}{v_e F} \quad 4-33$$

gdzie v_e to liczba elektronów uczestniczących w elementarnym akcie redukcji lub utlenienia 1 mola substancji elektroaktywnej (często równa ładunkowi jonu dodatniego lub ujemnego, $v_e = |z_i|$)

Jest więc oczywiste, że liczba moli elektronów które przepłynęły przez elektrolizer przy danej wartości q jest równa iloczynowi liczby moli jonów lub cząsteczek które wzięły udział w reakcji elektrodowej i liczby elektronów wymienianych w elementarnym akcie redukcji lub utleniania przez 1 mol odpowiednich indywiduów:

$$\frac{q}{F} = n_e = v_e \Delta n_i \quad 4-34$$

A ponieważ $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ to

$$\frac{q}{F} = v_e \frac{\Delta m_i}{M_i} \quad 4-35$$

Stąd
$$\Delta m_i = \frac{M_i}{v_e} \frac{q}{F} = \frac{M_i}{v_e} \frac{It}{F} \quad 4-36$$

Równanie 4-36 nazywane I prawem Faradaya mówi, że masa jonu lub cząsteczki obojętnej, które uległy utlenieniu lub redukcji jest wprost proporcjonalna do ładunku jaki przepłynął przez układ i odwrotnie proporcjonalna do liczby elektronów uczestniczących w danej reakcji elektrodowej.

Zależności 4-35 i 4-36 można też zapisać w postaci :

$$q = n_e F = v_e \Delta n_i F = v_e \frac{\Delta m_i}{M_i} F \quad 4-37$$

W szczególnym przypadku reakcji wydzielania lub rozpuszczania metalu ($v_e = |z_i|$)

$$q = n_e F = |z_i| \Delta n_i F = |z_i| \frac{\Delta m_i}{M_i} F \quad 4-38$$

i przy $q = F$
$$\Delta m_i = \frac{M_i}{|z_i|}$$

II prawo Faradaya.

Założmy, że podczas elektrolizy roztworów dwóch substancji (jonów lub cząsteczek obojętnych) o różnej masie molowej i różnym stopniu utlenienia przepłynął przez układ taki sam ładunek elektryczny. Z pierwszego prawa Faradaya wynika wtedy odpowiednio dla obu układów:

$$q = v_{i,1} \frac{\Delta m_{i,1}}{M_{i,1}} F \quad \text{ i } \quad q = v_{i,2} \frac{\Delta m_{i,2}}{M_{i,2}} F$$

Po podzieleniu stronami otrzymujemy matematyczne sformułowanie II prawa Faradaya:

$$\frac{\Delta m_{i,1}}{\Delta m_{i,2}} = \frac{M_{i,1}}{M_{i,2}} \frac{v_{i,2}}{v_{i,1}} \quad 4-39a$$

lub
$$\frac{\Delta n_{i,1}}{\Delta n_{i,2}} = \frac{v_{i,2}}{v_{i,1}} \quad 4-39b$$

i dla przypadku reakcji wydzielania lub rozpuszczania metalu ($v_e = |z_i|$)

$$\frac{\Delta m_{i,1}}{\Delta m_{i,2}} = \frac{M_{i,1}}{M_{i,2}} \frac{|z_{i,2}|}{|z_{i,1}|} \quad 4-40a$$

lub
$$\frac{\Delta n_{i,1}}{\Delta n_{i,2}} = \frac{|z_{i,2}|}{|z_{i,1}|} \quad 4-40b$$

4.5. Migracja jonów w polu elektrycznym. Wyznaczanie liczb przenoszenia.

Podczas gdy całkowity ładunek elektryczny w obwodzie zewnętrznym elektrolizera jest przenoszony przez elektrony i jego wielkość jest równa iloczynowi liczby moli elektronów i stałej Faradaya, $q = n_e F$, to przenoszenie ładunku przez elektrolit związane jest z transportem naładowanych cząstek, kationów i anionów. Na całkowity ładunek elektryczny q , jaki przepływa przez roztwór elektrolitu, o takiej samej wartości jak obwodzie zewnętrznym, składa się ładunek przeniesiony przez kationy (q_+) i ładunek przeniesiony przez aniony (q_-):

$$q = q_+ + |q_-|. \quad 4-41$$

Wielkość tych ładunków jest określona przez liczbę moli danego rodzaju jonów, które niosąc ładunek równy stopniowi ich utlenienia (z_+ lub z_-) przewędrują w czasie elektrolizy do odpowiedniej przestrzeni przyelektrodowej (kationy do elektrody ujemnej, a aniony do elektrody dodatniej):

$$q_+ = z_+ \Delta n_+ F \quad 4-42$$

$$|q_-| = |z_-| \Delta n_- F \quad 4-43$$

$$q = (z_+ \Delta n_+ + |z_-| \Delta n_-) F = n_e F \quad 4-44$$

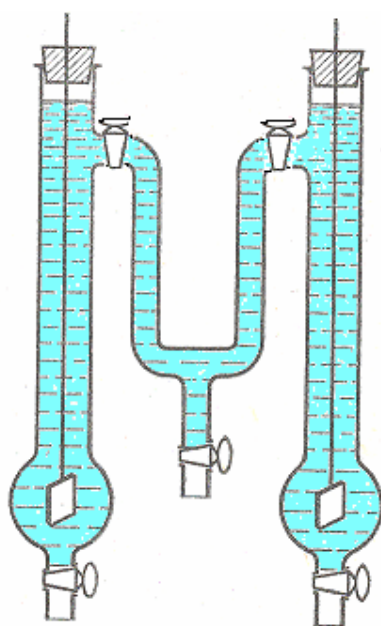
Jak wiemy, różnice w udziale anionów i kationów w przenoszeniu ładunku przez roztwór elektrolitu, wynikające z różnej ruchliwości poszczególnych jonów. Wyraża się je ilościowo przez tak zwane liczby przenoszenia równe stosunkowi ładunku przeniesionego przez dany rodzaj jonów do całkowitego ładunku q przeniesionego przez wszystkie jony, wzór 2-28). Przy uwzględnieniu zależności 4-42 do 4-44 wyrażenia definiujące liczby przenoszenia przyjmują postać stanowiącą podstawę dla wyznaczenia liczby przenoszenia jonów metodą Hittorfa.:

$$t_+ = \frac{q_+}{q} = \frac{z_+ \Delta n_+}{z_+ \Delta n_+ + |z_-| \Delta n_-} = \frac{z_+ \Delta n_+}{n_e F} \quad 4-45a$$

$$t_- = \frac{q_-}{q} = \frac{|z_-| \Delta n_-}{z_+ \Delta n_+ + |z_-| \Delta n_-} = \frac{|z_-| \Delta n_-}{n_e F} \quad 4-45b$$

Jak widać, do wyznaczenia liczb przenoszenia wystarczy znajomość całkowitego ładunku, który przepłynął przez układ i zmiany liczby moli jednego rodzaju jonów przy jednej z elektrod. Zauważamy przy tym, że znając całkowity ładunek q i liczby przenoszenia łatwo można określić ładunek transportowany przez aniony i kationy w roztworze elektrolitu $q_+ = t_+ q$ $|q_-| = t_- q$;

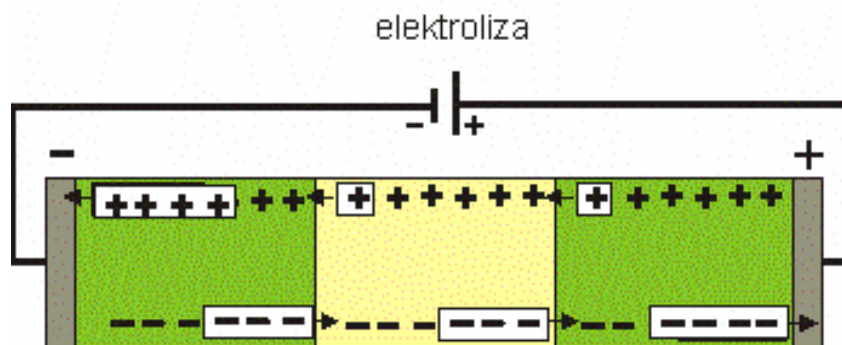
W metodzie Hittorfa przeprowadza się elektrolizę w trójkomorowym naczyniu (elektrolizer Hittorfa, rys. 4.9) połączonym szeregowo z innym elektrolizerem działającym jako kulomierz, przy pomocy którego wyznacza się całkowitą liczbę moli elektronów n_e a więc całkowity ładunek $q = n_e F$, jaki przepływa przez obwód zewnętrzny i przez elektrolit w czasie elektrolizy. W przypadku kulomierza wodorowo-tlenowego (rys 4.1) dokonuje się tego mierząc objętość wydzielonego wodoru ($n_e = 2p_{H_2} V_{H_2} / RT$).



Rys 4.9. Elektrolizer Hittorfa.

Po zakończeniu elektrolizy w drugim elektrolizerze (Hittorfa) określa się zmianę stężenia molowego (np. na podstawie miareczkowania) i tym samym sumaryczną zmianę liczby moli anionów i kationów Δn_+ i Δn_- w roztworze elektrolitu, w przestrzeniach anody i katody. Jak widać na rys. 4.10, są one wynikiem jednoczesnego przebiegu reakcji elektrodowych i migracji jonów trakcie elektrolizy:

Najprostszy jest sposób postępowania wtedy, kiedy następują zmiany liczby moli elektrolitu binarnego KA , zachodzące w wyniku reakcji utleniania anionów A^- na anodzie i redukcji kationów K^+ na katodzie oraz migracji kationów oraz anionów w polu elektrycznym. Łatwo można stwierdzić, przy przepływie całkowitego ładunku $q = 4F$ i założeniu trzykrotnie większej ruchliwości anionów w stosunku do ruchliwości kationów ($u_{A^-} = 3u_{K^+}$) ubędą trzy mole elektrolitu z przestrzeni katodowej i jeden mol elektrolitu z przestrzeni anodowej [1].



Rys. 4.10. Procesy elektrodowe i wędrówka jonów podczas elektrolizy roztworu KA [1].

Przykład: Bilans masy po elektrolizie HCl

Na elektrodzie ujemnej (katodzie) w czasie elektrolizy ulegają redukcji protony do wodoru, przy czym przy przepływie każdego mola elektronów ubywa z roztworu 1 mol protonów. W tym samym czasie na elektrodzie dodatniej (anodzie) aniony chlorkowe zużywane są w reakcji wydzielania chloru i przy przepływie każdego mola elektronów ubywa z roztworu 1 mol tych anionów. Równolegle, protony migrują w kierunku elektrody ujemnej a jony chlorkowe podlegają migracji w polu elektrycznym w kierunku elektrody dodatniej. Jak pokazują dane w tabeli, sumarycznie po przepłynięciu przez obwód elektrolizera ładunku q/F , z przestrzeni

katodowej ubędzie $|\Delta n_{\text{HCl}}|_k = t_- \frac{q}{F}$ moli HCl a z przestrzeni anodowej ubędzie -

$$|\Delta n_{\text{HCl}}|_a = -t_+ \frac{q}{F} \text{ moli HCl.}$$

Elektroliza HCl; elektrody Pt – bilans masy

	[-] $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ zmiana stężenia w przestrzeni katodowej	[+] $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$ zmiana stężenia w przestrzeni anodowej
Reakcja	$\text{H}^+ \quad - \Delta n_+ = -\frac{q}{F}$ $\text{Cl}^- \quad \text{—}$	$\text{H}^+ \quad \text{—}$ $\text{Cl}^- \quad - \Delta n_- = -\frac{q}{F}$
Migracja	$\Delta n_+ = t_+ \frac{q}{F}$ $- \Delta n_- = -t_- \frac{q}{F}$	$- \Delta n_+ = -t_+ \frac{q}{F}$ $\Delta n_- = t_- \frac{q}{F}$
Suma	$- \Delta n_+ = -(1 - t_+) \frac{q}{F} = -t_- \frac{q}{F}$ $- \Delta n_- = -t_- \frac{q}{F}$ stąd $- \Delta n_{\text{HCl}} _k = -t_- \frac{q}{F}$	$- \Delta n_+ = -t_+ \frac{q}{F}$ $- \Delta n_- = -(1 - t_-) \frac{q}{F} = -t_+ \frac{q}{F}$ stąd $- \Delta n_{\text{HCl}} _a = -t_+ \frac{q}{F}$

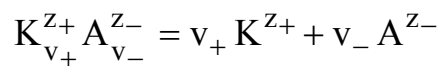
Zatem liczbę przenoszenia anionu określa zmiana stężenia elektrolitu w przestrzeni

$$\text{katodowej: } t_- = |\Delta n_{\text{HCl}}|_k \frac{F}{q} = |\Delta c_{\text{HCl}}|_k V_k \frac{F}{q},$$

a liczbę przenoszenia kationu określa zmiana stężenia elektrolitu w przestrzeni

$$\text{anodowej: } t_+ = |\Delta n_{\text{HCl}}|_a \frac{F}{q} = |\Delta c_{\text{HCl}}|_a V_a \frac{F}{q}$$

W ogólnym przypadku, gdy elektrolit dysocjuje według równania:



wielkości Δn_+ i Δn_- określają wyrażenia

$$\Delta n_+ = v_+ \Delta n_{(\text{elektrolit})} \quad \Delta n_- = v_- \Delta n_{(\text{elektrolit})}$$

i wzory określające t_- i t_+ przybierają postać

$$t_- = v_- |z_-| |\Delta n_{k(\text{elektrolit})}| \frac{F}{q};$$

$$t_+ = v_+ |z_+| |\Delta n_{a(\text{elektrolit})}| \frac{F}{q}$$

Inaczej przedstawia się **bilans masy po elektrolizie NaOH** w elektrolizerze Hittorfa. W tym przypadku na elektrodzie ujemnej (katodzie) ulega redukcji woda, przy czym przy przepływie każdego mola elektronów powstaje jeden mol anionów hydroksylowych i wydzielą się wodór. W tym samym czasie na elektrodzie dodatniej (anodzie) jeden mol anionów hydroksylowych zużywany jest w reakcji wydzielania tlenu. Równolegle, jony hydroksylowe podlegają migracji w polu elektrycznym w kierunku anody, natomiast kationy sodu migrują w kierunku katody. Zatem po przepłynięciu ładunku q/F , w przestrzeni katodowej elektrolizera przybędzie

$$\Delta n_- = \frac{q}{F} \text{ moli jonów } OH^- \text{ w wyniku procesu redukcji a ubędzie w wyniku procesu}$$

$$\text{migracji } -|\Delta n_-| = -t_- \frac{q}{F} \text{ moli jonów } OH^- . \text{ Z kolei z przestrzeni anodowej ubędzie}$$

$$-|\Delta n_-| = -\frac{q}{F} \text{ moli jonów } OH^- \text{ w wyniku procesu utleniania i w wyniku procesu}$$

$$\text{migracji przybędzie } \Delta n_- = t_- \frac{q}{F} \text{ jonów } OH^- .$$

Z bilansu materiałowego procesów zachodzących w naczyniu elektrolitycznym z

NaOH wynika, że zarówno przyrost liczby moli jonów OH^- w przestrzeni katodowej jest taki sam jak ubytek liczby moli jonów OH^- w przestrzeni anodowej są określone

$$\text{przez liczbę przenoszenia kationów: } t_+ \frac{q}{F} = t_+ n_e \text{ i } t_+ = |\Delta n_{\text{NaOH}}|_a \frac{F}{q} = |\Delta c_{\text{NaOH}}|_a V_a$$

Elektroliza NaOH; elektrody Pt – bilans masy

	$[-] \quad 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ zmiana stężenia w przestrzeni katodowej	$[+] \quad 2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zmiana stężenia w przestrzeni anodowej
Reakcja	$\Delta n_- = \frac{q}{F}$	$- \Delta n_+ = -\frac{q}{F}$
Migracja	$- \Delta n_- = -t_- \frac{q}{F}$ $\Delta n_+ = t_+ \frac{q}{F}$	$\Delta n_- = t_- \frac{q}{F}$ $- \Delta n_+ = -t_+ \frac{q}{F}$
Suma	$\Delta n_- = \frac{q}{F} - t_- \frac{q}{F} = t_+ \frac{q}{F}$ $\Delta n_+ = t_+ \frac{q}{F}$	$- \Delta n_- = -\frac{q}{F} + t_- \frac{q}{F} = -t_+ \frac{q}{F}$ $- \Delta n_+ = -t_+ \frac{q}{F}$

Korzystając z definicji stężenia molowego oznaczmy stężenie początkowe NaOH w elektrolizerze przez c^0 , a stężenie po elektrolizie przez c_k i c_a odpowiednio w przestrzeni katody i anody. Wtedy:

$$|\Delta n_-|_k = (c_k - c^0) V_k = t_+ n_e \quad \text{i} \quad -|\Delta n_+|_a = -(c^0 - c_a)$$

$$|V_a| = -t_+ n_e$$

$$\text{Stąd } (c_k - c^0) V_k = (c^0 - c_a) V_a = t_+ n_e$$

$$\text{Zatem } t_+ = \frac{(c_k - c^0)}{V_k} \frac{1}{n_e} = \frac{(c^0 - c_a)}{V_a} \frac{1}{n_e}$$

Po podstawieniu wyrażenia określającego liczbę moli elektronów, które przepłynęły przez układ podczas elektrolizy, $n_e = 2p_H V_H / RT$, otrzymujemy:

$$t_+ = \frac{(c_k - c^0)}{V_k} \frac{RT}{2p_H V_H} = \frac{(c^0 - c_a)}{V_a} \frac{RT}{2p_H V_H}$$

Można też postąpić inaczej, określając sumaryczną objętość elektrolizowanego roztworu $V = V_k + V_a$.

$$V = \frac{t_+ n_e}{(c_k - c^0)} + \frac{t_+ n_e}{(c^0 - c_a)} = \frac{t_+ n_e (c^0 - c_a) + t_+ n_e (c_k - c^0)}{(c_k - c^0)(c^0 - c_a)} = \frac{t_+ n_e (c_k - c_a)}{(c_k - c^0)(c^0 - c_a)}$$

$$\text{Wtedy:} \quad t_+ n_e = \frac{(c_k - c^0)(c^0 - c_a)}{(c_k - c_a)} V$$

i liczba przenoszenia kationów K^+ powiązana jest ze zmianami stężenia w przestrzeni anody i katody następującym wyrażeniem:

$$t_+ = \frac{(c_k - c^0)(c^0 - c_a) V}{c_k - c_a} \frac{1}{n_e} = \frac{(c_k - c^0)(c^0 - c_a) V}{c_k - c_a} \frac{RT}{2p_H V_H}$$

Znając t_+ możemy obliczyć liczbę przenoszenia t_- anionów wodorotlenowych OH^- ,
 $t_- = 1 - t_+$.

Oczywiście warunkiem poprawnych oznaczeń liczb przenoszenia opisywaną metodą jest wykluczenie mieszania się elektrolitu w przestrzeniach elektrodowych. Ponadto materiał elektrody nie powinien wchodzić w reakcję z elektrolitem lub z produktami elektrolizy.

Inne przykłady:

Elektroliza AgNO_3 ; elektrody Ag bilans masy

	$[-] \text{ Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ zmiana stężenia w przestrzeni katodowej	$[+] \text{ Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$ zmiana stężenia w przestrzeni anodowej
Reakcja	$- \Delta n_+ = \frac{-q}{F}$	$\Delta n_+ = \frac{q}{F}$
Migracja	$\Delta n_+ = t_+ \frac{q}{F}$ $- \Delta n_- = -t_- \frac{q}{F}$	$- \Delta n_+ = -t_+ \frac{q}{F}$ $\Delta n_- = t_- \frac{q}{F}$
Suma	$- \Delta n_+ = \frac{-q}{F} + t_+ \frac{q}{F} = -t_- \frac{q}{F}$ $- \Delta n_- = -t_- \frac{q}{F}$ stąd $- \Delta n_{\text{AgNO}_3} _k = -t_- \frac{q}{F}$	$\Delta n_+ = \frac{q}{F} - t_+ \frac{q}{F} = t_- \frac{q}{F}$ $\Delta n_- = t_- \frac{q}{F}$ stąd $- \Delta n_{\text{AgNO}_3} _a = -t_- \frac{q}{F}$

Jak widać w procesie elektrolizy AgNO_3 liczba przenoszenia anionu określa zmianę stężenia elektrolitu w przestrzeni katodowej i anodowej i zatem:

$$t_- = |\Delta n_{\text{AgNO}_3}| \frac{F}{q} = |\Delta c_{\text{AgNO}_3}| V \frac{F}{q}$$

Liczby przenoszenia jonów można też wyznaczyć metodą ruchomej granicy [1,3].

4.6. Zastosowanie elektrolizy.

- otrzymywanie czystych substancji nieorganicznych, np. tlen i wodór
- synteza związków organicznych
- metody elektroanalityczne, np. elektrogravimetria, kulometria, woltamperometria inwersyjna (tzw. strippingowa z zateżaniem)
- określenie kinetyki i mechanizmu procesów elektrochemicznych (woltamperometria, chronoamperometria, chronowoltamperometria)

5. Ogniwa elektrochemiczne jako źródło energii elektrycznej.

Ogniwa galwaniczne znajdują szerokie zastosowanie w praktyce jako źródło energii dla rozmaitych urządzeń przenośnych (auto, telefon komórkowy, stymulator serca, pojazdy kosmiczne). Niektóre ogniwa, w przypadku spełnienia kryterium odwracalności materiałowej i energetycznej, można po rozładowaniu ponownie naładować, to znaczy można przywrócić stan początkowy. Takie odwracalne ogniwa nazywane są akumulatorami, lub ogniwami drugiego rodzaju. Podczas ładowania ogniw odwracalnych, tak jak w procesie elektrolizy, przez przyłożenie zewnętrznego napięcia o wartości większej od SEM ogniwa ($U_{\text{zewn}} > \text{SEM}$, rys. 4.5a i 4.5b) wymuszony zostaje przebieg reakcji odwrotnych do tych, które przebiegają podczas rozładowania ogniwa. Elektronów dostarczanych z zewnątrz do elektrody ujemnej wymuszają przebieg procesu redukcji (katodowego), a niedobór elektronów w elektrodzie dodatniej preferuje przebieg procesu utleniania (anodowego).

Te ogniwa, które po rozładowaniu nie nadają się do ponownego wykorzystania nazywane są ogniwami pierwotnymi lub pierwszego rodzaju. W ogniwach pierwszego rodzaju następuje nieodwracalne przetworzenie reagentów w produkty, toteż po rozładowaniu ogniwa nie jest możliwy powrót do stanu początkowego, ogniw takich nie można naładować.

Dokonując porównania różnych ogniw rozważa się ich pojemność elektryczną (Q w Ah), czyli ładunek jaki przepływnie przez układ do momentu rozładowania. Wartość pojemności właściwej oznacza odniesienie pojemności elektrycznej do jednostki masy lub jednostki objętości reagentów. Ocenia się także pojemność energetyczną układu (w jednostkach energii Wh) jako równą iloczynowi pojemności elektrycznej (Q) i napięcia ogniwa (U) w warunkach obwodu zamkniętego (przy przepływie prądu elektrycznego): $1 \text{ Wh} = 1 \text{ Ah} \cdot 1 \text{ V}$. Przez odniesienie pojemności energetycznej do masy lub objętości reagentów określa energię właściwą ogniwa. Poniżej omówione są najbardziej popularne ogniwa I i II rodzaju.

5.1 Ogniwa pierwszego rodzaju nieodwracalne

Mimo wielorakich możliwości konstrukcji ogniw pierwszego rodzaju (tzw. pierwotnych) najczęściej wykorzystywane są ogniwo cynkowo-manganowe z elektrolitem chlorkowym i z elektrolitem alkalicznym oraz ogniwa cynk - tlenek srebra i metal-powietrze oraz ogniwa litowe.

5.1.1. Ogniwo cynkowo-manganowe z elektrolitem chlorkowym.

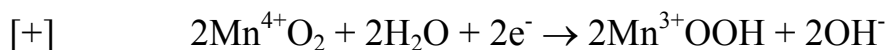
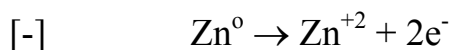
Od roku 1866 r. znane jest ogniwo Zn-MnO_2 z elektrolitem chlorkowym, tzw. ogniwo Leclanche'ego:



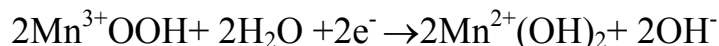
Elektrodą ujemną (anodą) jest cynk o pojemności właściwej 820 Ah/kg a elektrodą dodatnią MnO_2 (braunsztyn) z dodatkiem około 5-10% sproszkowanego grafitu (dla zwiększenia przewodności elektrycznej) i prętem grafitowym jako kolektorem.

Przestrzenie elektrod oddzielone są membraną (separatorem) nasyconą elektrolitem o składzie: 28% NH_4Cl , 16% ZnCl_2 i 56% H_2O z dodatkiem skrobi lub metylocelulozy. Napięcie na zaciskach półogniw przy otwartym obwodzie jest równe $\text{OCV} = 1,5 \text{ V}$.

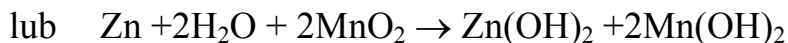
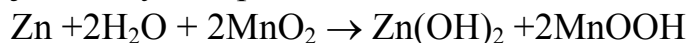
W półogniwie ujemnym i dodatnim podczas rozładowania omawianego ogniwa Zn-MnO₂ zachodzą odpowiednio następujące podstawowe reakcje:



i przy głębokim rozładowaniu



Reakcję sumaryczną przedstawia równanie:

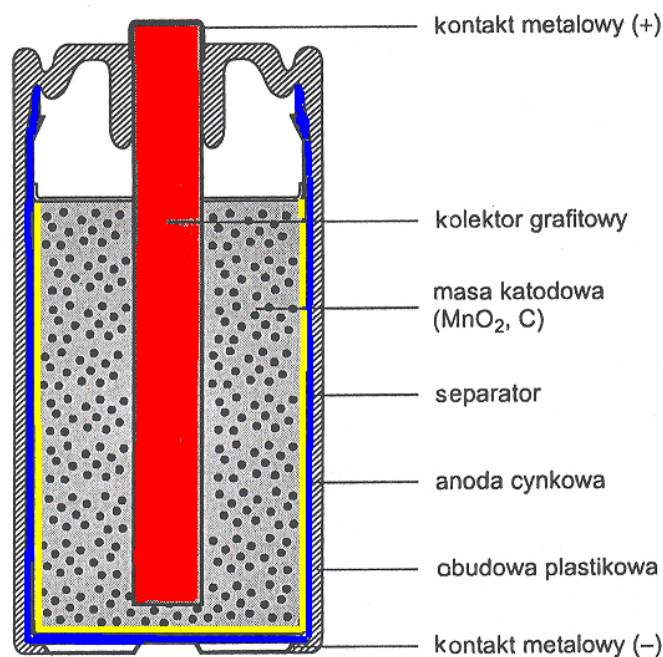


Obecność licznych ubocznych reakcji chemicznych nie tylko przyczynia się do spadku napięcia podczas pracy ogniwa ale i sprzyja samorozładowaniu ogniwa.

Są to reakcje: $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnOOH}$ i $2\text{MnOOH} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, jak również reakcje tworzenia trudno rozpuszczalnych soli $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, które przyspieszają korozję cynku oraz powodują zwiększenie oporu wewnętrznego ogniwa: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,



Procesowi korozji zapobiega się niekiedy przez dodanie niewielkich ilości soli rtęci (mniej niż 0,0005%) do roztworu elektrolitu.



Rys. 5.1 Przekrój typowego ogniwa Zn-MnO₂ [4].

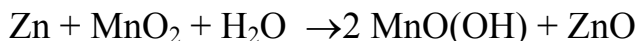
Ogniwa Zn-MnO₂ są zwykle dostępne w postaci baterii płaskich o napięciu 4,5 V, w skład których wchodzi trzy szeregowo połączone ogniwa lub baterii o napięciu 9V, złożonych z sześciu ogniw. Produkowane są także ogniwa Zn-MnO₂ z elektrolitem zawierającym wyłącznie, ZnCl_2 , co pozwala na zmniejszenie blokowania powierzchni elektrody cynkowej przez osady soli. Ogniwo może być więc rozładowywane w warunkach przepływu prądu o większym natężeniu, jakkolwiek w obu przypadkach proces rozładowania ulega zakończeniu po osiągnięciu napięcia około 0,9 V.

5.1.2 Ogniwo cynkowo-manganowe z elektrolitem alkalicznym.

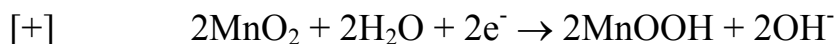
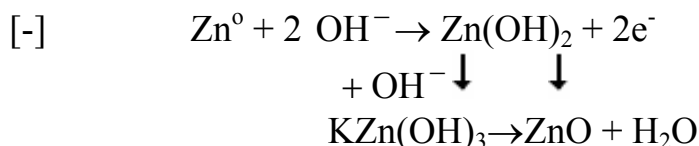
Korozja oraz omowy spadek napięcia podczas rozładowania a także samorozładowanie ogniw Zn-MnO₂ (OCV = 1,5 V) zostały w bardzo znacznym stopniu ograniczone po zastosowaniu elektrolitu alkalicznego, 30% roztworu KOH lub NaOH. Nawet po czterech latach przechowywania alkaliczne ogniwa Zn-MnO₂ zachowują ponad 80% swojej pierwotnej pojemności. Źródłem energii w przypadku alkalicznych ogniw cynkowo-manganowych o schemacie:

[-] Zn | KOH, ZnO | MnO₂, C [+]

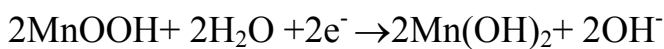
jest sumaryczna reakcja:



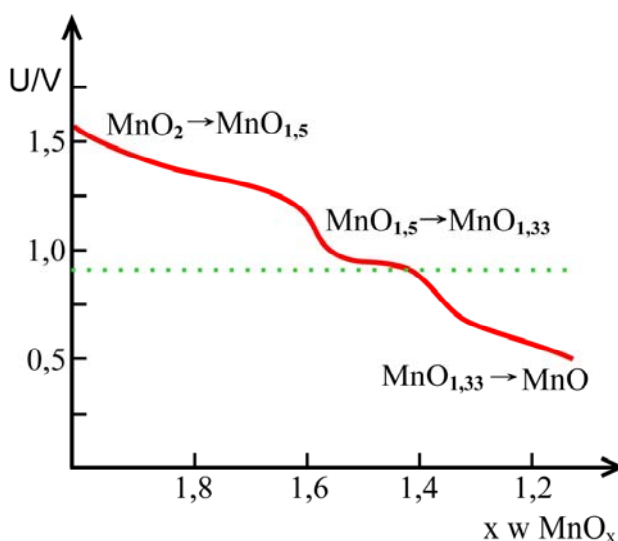
Na tę reakcję składają się redukcja MnO₂ na elektrodzie dodatniej (katodzie) i utlenianie cynku na elektrodzie ujemnej (anodzie), przy czym powstaje wodorotlenek cynku ulegający przekształceniu do ZnO oraz częściowo do cynkanu KZn(OH)₃:



W przypadku głębokiego rozładowania zachodzi reakcja:



Rozładowywane do napięcia około 0,9V ogniwo alkaliczne charakteryzuje się większą efektywną pojemnością w stosunku do ogniw chlorkowych. Zaletą jest też obecność trzech plateau na krzywych rozładowania, odpowiadających przebiegowi procesu redukcji w trzech etapach od Mn(4) do Mn(3), następnie do Mn(2,66) i wreszcie do Mn(2).



Rys. 5.2. Zmiana napięcia alkalicznego ogniwa Zn MnO₂ podczas rozładowania [4]

Istotne jest to, że istnieje możliwość naładowania ogniwa pod warunkiem, że redukcja dwutlenku manganu nie przekroczyła poziomu $\text{MnO}_{1,33}$. Wtedy dostępne w handlu alkaliczne ogniwa Zn-MnO_2 mogą być poddane około 40 cyklom rozładowania-ładowania.

5.1.3. Ogniwa cynk-tlenek srebra i metal-powietrze.

Cynk jako elektroda ujemna w roztworze alkalicznym (25-40% roztwór KOH lub NaOH) wykorzystywany jest też w ogniwach cynk-tlenek srebra ($\text{Zn-Ag}_2\text{O}$) oraz cynk-powietrze (Zn-O_2) odpowiednio o schematach:

$[-] \text{Zn, ZnO} \mid \text{KOH} \mid \text{Ag}_2\text{O, C} [+]$ i $[-] \text{Zn} \mid \text{NaOH} \mid \text{O}_2, \text{C lub Ni} [+]$

Napięcie obu ogniw przy obwodzie otwartym wynosi $\text{OCV} = 1,6\text{V}$.

W pierwszym typie ogniw ($\text{Zn-Ag}_2\text{O}$), utlenianiu cynku towarzyszy redukcja Ag_2O i reakcję sumaryczną opisuje równanie: $\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Ag}$

Przeznaczone są one głównie do zasilania urządzeń z wyświetlaczami LCD (np. elektronicznych zegarków), gdzie przepływają prądy rzędu 3 do 10 μA , ale mogą być wykorzystane również w warunkach przepływu prądu o natężeniu kilkudziesięciu mA. Pojemność guzikowych ogniw $\text{Zn-Ag}_2\text{O}$ wynosi 40 mAh, co oznacza około 400h pracy przy obciążeniu $R = 15 \text{ k}\Omega$ (0,1 mA). Charakterystyczne jest stabilne napięcie, około 1,5 V podczas całego okresu rozładowania

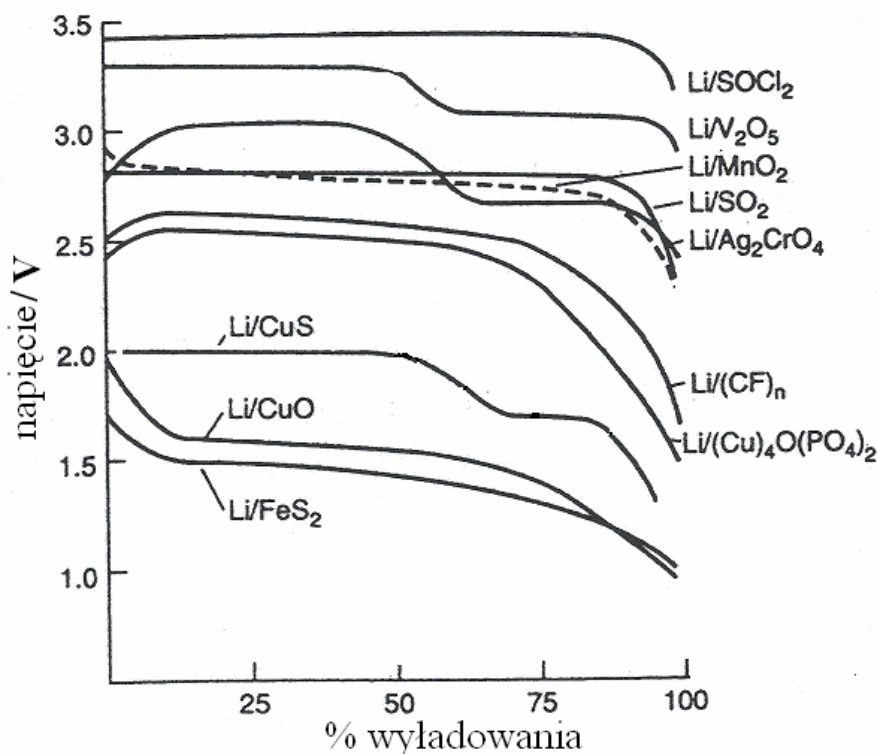
Z kolei sumaryczną reakcję w ogniwach cynk-powietrze opisuje równanie:

$2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$. Zgodnie z tym równaniem, na uzyskanie 1F (96485 C = 26,8 Ah) zużywane jest 5,6 dm^3 tlenu, czyli około 28 dm^3 powietrza. Dopływ powietrza do materiału elektrody dodatniej (węgiel lub porowaty nikiel z naniesionymi tlenkami metali przejściowych, często MnO_2) następuje przez teflonową membranę. Ogniwa cynk-powietrze dostarczają energię właściwą około 200 Wh/kg, przy czym charakteryzuje je pojemność 150 Ah dm^{-3} o około 30% większa pojemność porównaniu z ogniwem $\text{Zn-Ag}_2\text{O}$ i około 200% większa w porównaniu z ogniwem Zn-MnO_2 , przy przepływie prądu o takim samym natężeniu. Zastosowanie: jako źródła energii o pojemności od 100 do 2000 Ah, przy przepływie prądu o stałym natężeniu rzędu amperów, kilkakrotnie większym niż w przypadku innych ogniw. Używane są do zasilania przenośnych urządzeń telekomunikacyjnych, obwodów alarmowo-sygnalizacyjnych i medycznych (np. aparaty słuchowe), w sygnalizacji świetlnej.

5.1.4. Ogniwa litowe

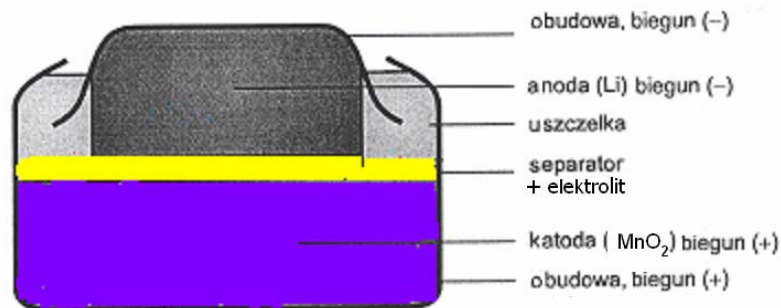
Konkurencyjność pierwotnych ogniw litowych związana jest z ujemnym potencjałem standardowym litu: -3V względem SEW, przy małej jego masie molowej litu gwarantującej dużą elektryczną pojemność właściwą (3,86 Ah/g) i energią właściwą (ponad 11 Wh/g). Do najbardziej popularnych komercyjnych pierwotnych ogniw litowych należą ogniwa z anodą litową i ulegającymi redukcji związkami interkalacyjnymi (rozdz. 5.5.1) jako katodą, takimi jak tlenki MnO_2 , V_2O_5 , CuO , lub siarczki, FeS , CuS względnie chromian(VI) potasu, fluorografit $(\text{CF})_n$ jako materiałem katodowym oraz solami litu (LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6) w mieszaninach aprotycznych rozpuszczalników organicznych takich jak cykliczne estry (węglany etylenu i propylenu, 1,2-dimetoksyetan), amidy i sulfotlenki.

W niektórych ogniwach litowych z katodą PbI_2 i PbS stosowany jest stały polimerowy elektrolit. Wymienić też trzeba ogniwa litowe z ciekłymi reagentami katodowymi (chlorek tionylu SOCl_2 , chlorek surfurylu SO_2Cl_2 , chlorek fosforylu POCl_3). Wobec szerokiej gamy napięcia rozładowania (rys. 5.3) i dużej pojemności energetycznej coraz częściej ogniwa litowe zastępują konwencjonalne ogniwa z wodnym elektrolitem w aparatach słuchowych, laptopach, zegarkach, w przenośnych telefonach itd.



Rys. 5.3 Typowe krzywe rozładowania pierwotnych ogniw litowych [6]

Dla rozruszników serca szczególnie przydatne okazały się ogniwa z katodą CuS lub AgCrO_4 względnie V_2O_5 , bowiem na krzywych rozładowania występują dwa plateau. Mimo spadku napięcia po zakończeniu pierwszego etapu, sygnalizującego konieczność wymiany baterii, ogniwo może jeszcze jakiś czas pracować. Na uwagę zasługuje też układ Li-CuO , charakteryzujący ponad 2-3 razy większą pojemnością w stosunku do pojemności alkalicznego ogniwa Zn-MnO_2 . Z kolei najniższy jest koszt wytwarzania ogniw litowych z katodą z MnO_2 . OCV ogniwa Li-MnO_2 wynosi 3,5V, a podczas pracy około 3V. Produkowane są ogniwa litowe o różnych rozmiarach, płaskie (F-flat) - guzikowe i w postaci cienkiej monety oraz cylindryczne (R-round).



Rys 5.4. Przekrój baterii guzikowej Li-MnO_2 [4].

Mechanizm reakcji zachodzących podczas rozładowania w ogniwach litowych zawierających interkalacyjne elektrody dodatnie (np. MnO_2) omówiony jest poniżej, w rozdz.5.2. Istotne jest to, że reakcje samo-rozładowania są w ogniwach litowych praktycznie do zaniedbania i stąd mogą być one przechowywane bez zmian przez 5 do 10 lat, a nawet dłużej. Tymczasem maksymalny okres przechowywania ogniw Zn-Ag to około 1,5 roku.

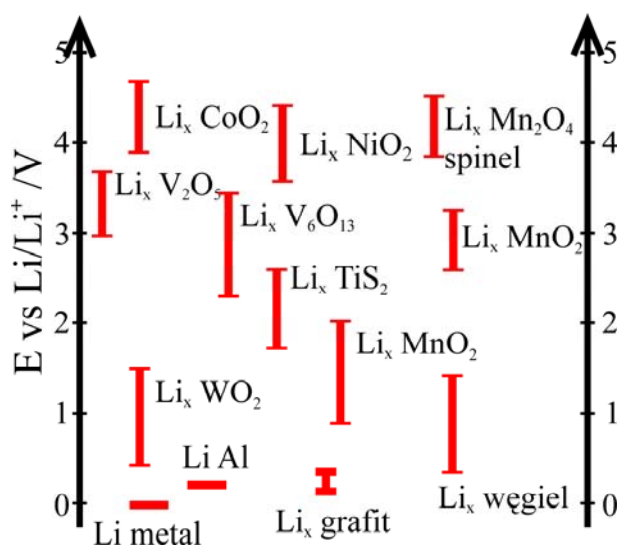
5.2 Ogniwa odwracalne

5.2.1. Ogniwa litowe-

Przełomem w rozwoju ogniw litowych było stwierdzenie, że anodę litową można cyklicznie rozładowywać i ładować pod warunkiem zastosowania takiego roztworu, który sprzyja powstawaniu warstewki pasywnej na powierzchni elektrody ujemnej będącej przewodnikiem dla kationów litowych. Stało się to np. możliwe po zastosowaniu roztworu LiAsF_6 w 2-metylotetrahydrofuranie lub LiClO_4 w mieszaninie dimetoksyetanu (DME) i węglanu propylenu (PC). Okazało się też, że w warstwową strukturę szeregu związków metali przejściowych, jak również grafitu można nie tylko wprowadzać jony litu (proces interkalacji) ale także następnie je odzyskiwać (proces deinterkalacji) bez znaczącej modyfikacji struktury interkalowanego związku.

Obecnie produkowana jest cała gama ogniw litowych, w których elektrodą ujemną (anodą) jest lit metaliczny a związek metalu przejściowego zdolny do interkalacji jonów litu ($\text{M}_y^{z+}\text{X}_z^{y-}$ lub $\text{Li}_x[\text{M}_y^{(z-x)+}\text{X}_z^{y-}]$) pełni rolę elektrody dodatniej(katody). Najpowszechniej stosowane są takie związki jak MnO_2 , TiS_2 , V_6O_{13} , LiMnO_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 i LiV_3O_8 oraz grafit, które mają z jednej strony kontakt z siatką niklową lub platynową pośredniczącą w doprowadzeniu lub odprowadzeniu elektronów, a z drugiej umieszczone są w roztworze elektrolitu zawierającym sól metalu alkalicznego w niewodnym rozpuszczalniku.

Wartość potencjału półogniw interkalacyjnych z niewodnym roztworem soli litu względem półogniwa litowego ilustruje rys. 5.5.

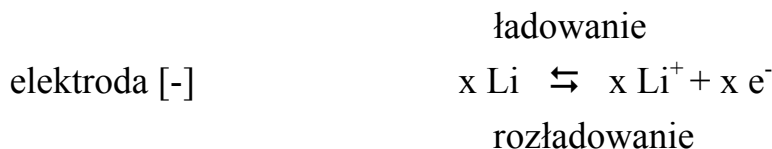


Rys 5.5. Potencjały półogniw ze związkami zdolnymi do interkalacji litu jako materiałem elektrody w aprotycznym roztworze soli litu, mierzone względem potencjału elektrody litowej [6].

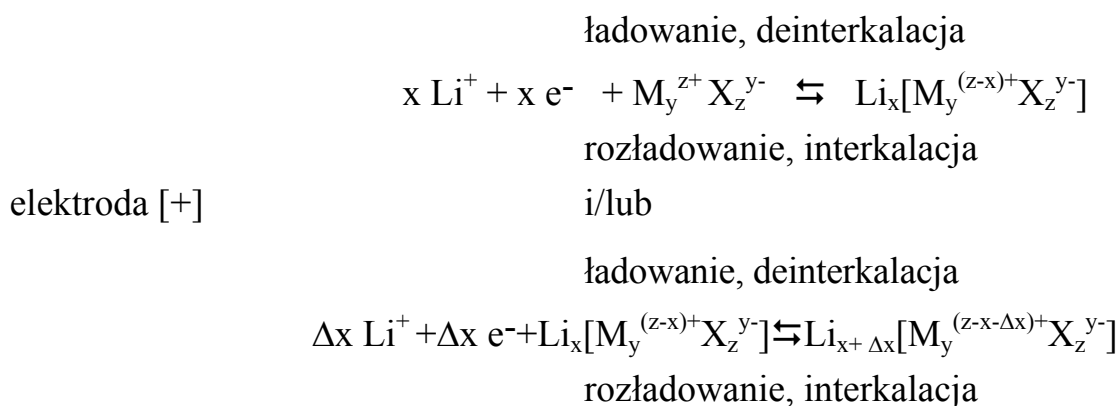
Podczas rozładowania odwracalnych ogniw litowych o ogólnym schemacie:



na elektrodzie ujemnej jony litu przechodzą do roztworu, a podczas ładowania następuje osadzanie litu na elektrodzie:

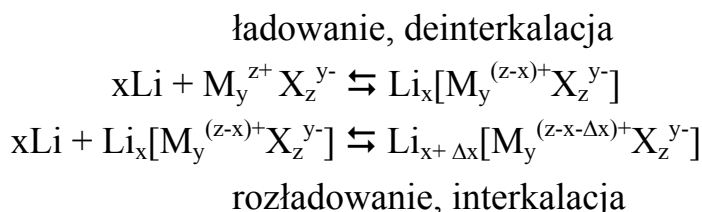


Z kolei w elektrodzie dodatniej podczas rozładowania ma miejsce elektroredukcja kationów metalu przejściowego przy jednoczesnym wprowadzeniu równoważnej ilości kationów litu w przestrzenie międzywarstwowe i/lub luki sieci krystalicznej tworzącego ją związku. Natomiast w trakcie ładowania następuje elektROUTLENIANIE metalu przejściowego i kationy litu przechodzą ponownie do roztworu.

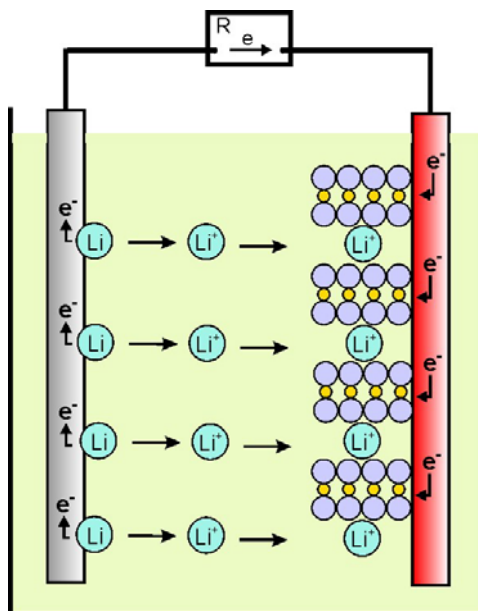


W każdym z procesów, elektrochemicznej interkalacji i deinterkalacji, reakcji przeniesienia ładunku na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu towarzyszy transport elektronów i jonów Li^+ w fazie stałej (w głąb fazy przy interkalacji zaś w kierunku odwrotnym w trakcie deinterkalacji), a ponadto transport jonów Li^+ w roztworze elektrolitu w porach elektrody oraz w przestrzeni pomiędzy elektrodą dodatnią i ujemną. Stopień interkalacji (x) odzwierciedla aktualną liczbę moli jonów Li^+ w 1 molu związku stanowiącego gąbkę litową.

Sumaryczną reakcję w ogniwie litowym opisują równania:



Na rys.5.6 zilustrowana jest zasada działania ogniwa litowego podczas rozładowania.

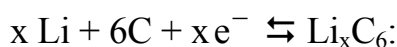


Rys.5.6. Ogniwo litowe z elektrodą interkalacyjną podczas rozładowania.

Na świecie produkowane są obecnie powszechnie ogniwa litowe w szczególności jako źródło zasilania urządzeń elektronicznych, ale też samochodów elektrycznych (Nissan) i hybrydowych (Honda). Do zasilania pojazdów elektrycznych stosowane są baterie ogniw litowych o wadze około 15kg, pojemności 120 Ah i napięciu 20V. Zestaw 16 takich baterii ma moc 320W/kg i pozwala na uzyskanie zasięgu około 300 km między kolejnym ładowaniem. Jednak niektóre ogniwa litowe, np. ogniwo lit-dwutlenek manganu Li-MnO₂ (3V, energia właściwa 140 Wh/kg i 270 Wh dm⁻³, pojemność 0,8 do 0,17 Ah/g) pracują odwracalnie pod warunkiem wykorzystania tylko pewnej części ich pojemności podczas rozładowania. Przyczyną takiego ograniczenia są zmiany strukturalne występujące w MnO₂ przy stopniu interkalacji jonami litu większym niż $x = 0,4$. Sumaryczną reakcję w tego typu ogniwie opisuje równanie: $\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}^+\text{Mn}^{+3}\text{O}_2$.

Przez kombinację elektrod interkalacyjnych różniących się zakresem potencjałów reakcji red-oks tworzone są ogniwa określane mianem litowo-jonowych („Li-ion”, „rocking chair”) o napięciu około 3,6 V w warunkach obwodu otwartego. W ogniwach tego typu kationy litu przenoszone są wahadłowo pomiędzy fazą stałą elektrody dodatniej i ujemnej. Wprowadzenie jonów Li⁺ do materiału ujemnej elektrody interkalacyjnej i ich ponowne przejście do roztworu następuje kolejno podczas ładowania i rozładowania ogniwa. Jako materiał dla elektrody ujemnej zastosowanie znalazł grafit, który w swoją strukturę warstwową może interkalować do 1 mola jonów litu na każde 6 moli węgla i zatem charakteryzuje się pojemnością 0,372 Ah/g. Reakcję redukcji i utleniania grafitu połączonych z interkalacją i deinterkalacją jonów litu opisuje równanie:

rozładowanie, deinterkalacja



ładowanie, interkalacja

Akumulatory Li-ion, w przeciwieństwie do omawianych poniżej akumulatorów Ni-Cd czy Ni-MH, powinny być ładowane często i jak najszybciej po rozładowaniu. Wiadomo, że przed dłuższą przerwą w użytkowaniu powinny zostać rozładowane do około 40%, co wydłuża ich żywotność. Baterie litowo-jonowe ładowane są zwykle do napięcia 4,20 V, przy przepływie prądu o stałym natężeniu o wartości odpowiedniej dla danego ogniwa. Niekiedy są dalej ładowane przy stałym napięciu 4,2 V do momentu, kiedy natężenie prądu spadnie do zera, lub do założonego ułamka wartości (np. 20%) prądu płynącego w pierwszym etapie. Ważnym jest, aby nie rozładować ogniwa Li-ion do napięcia niższego niż 2,8 V.

Tak jak w innych typach ogniw miniaturyzację ogniw litowych osiąga się przez zastosowanie stałego elektrolitu polimerowego (np. politlenek etylenu z wbudowanymi jonami litu), służącego jednocześnie jako separator.

5.2.2. Akumulator ołowiowy z kwaśnym elektrolitem.

Do zasilania szeregu urządzeń niezbędne są źródła energii zarówno o dużej trwałości (czasie życia), jak i o dużej mocy. Warunki te spełnia akumulator ołowiowy z kwaśnym elektrolitem, oraz akumulator niklowo-kadmowy z elektrolitem alkalicznym. Akumulator ołowiowy wynaleziony w 1859 r. przez G.Plante'go, mimo pewnych wad (duży ciężar, toksyczność) w dalszym ciągu znajduje szerokie zastosowanie jako źródło energii w narzędziach elektrycznych, w rozmaitych pojazdach i innych bezprzewodowych urządzeniach.



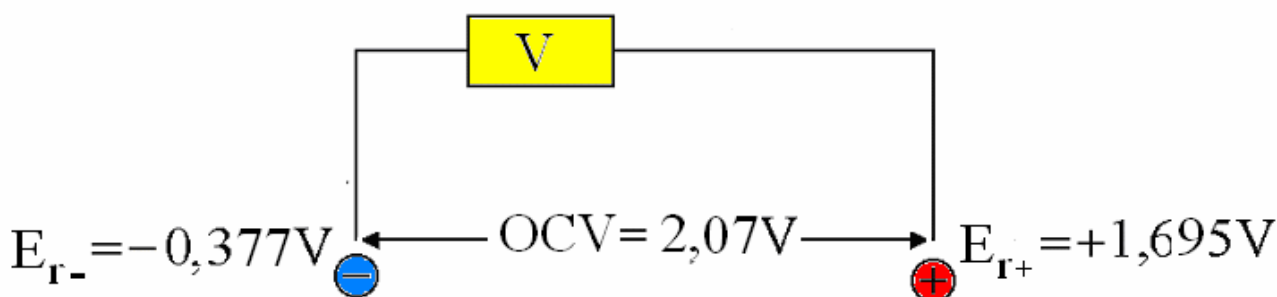
Rys 5.7. Akumulator ołowiowy stosowany w samochodach

Elektrodą ujemną w ogniwie (akumulatorze) ołowiowym jest metaliczny ołów, a dodatnią ołów pokryty tlenkiem ołowiu IV (PbO_2):



Elektrolitem jest 36-40% roztwór kwasu siarkowego(VI). Przestrzeń anody i katody oddzielone są porowatą przegrodą (często w formie kieszeni) z porowatego chlorku winylu lub polietylenu, co zabezpiecza przed ewentualnym zwarcieniem, przeciwdziała powstawaniu dendrytów w cyklach rozładowania-ładowania oraz mechanicznie utrzymuje masę aktywną elektrod.

Różnica między potencjałami elektrod Pb i PbO₂ w stężonym kwasie siarkowym, mierzona w warunkach obwodu otwartego jest bliska 2,1 V.



Rys. 5.8. Napięcie akumulatora ołowiowego i potencjały elektrod Pb i PbO₂ w stężonym kwasie siarkowym przy obwodzie otwartym.

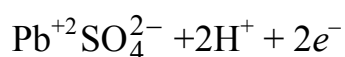
Dla zastosowań praktycznych łączy się szeregowo kilka ogniw ołowiowych w ilości zależnej od pożądanego napięcia wyjściowego. Do roztworu elektrolitu w takim przypadku wprowadza się dwa zespoły płyt, z czego w jednym zespole znajdują się płyty PbO₂ naniesione na Pb pełniące rolę bieguna dodatniego, a drugi składa się z płyt Pb (biegun ujemny). Płyty dodatnie umieszczane są pomiędzy płytami ujemnymi, przy czym zawsze oddziela się je separatorem.

Reakcje elektrodowe i tym samym sumaryczna reakcja ogniwa podczas rozładowania (pracy) i podczas ładowania przebiegają odwracalnie, co opisują równania:

elektroda [-]



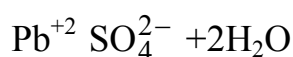
rozładowanie ↓↑ ładowanie



elektroda [+]



rozładowanie ↓↑ ładowanie



ładowanie

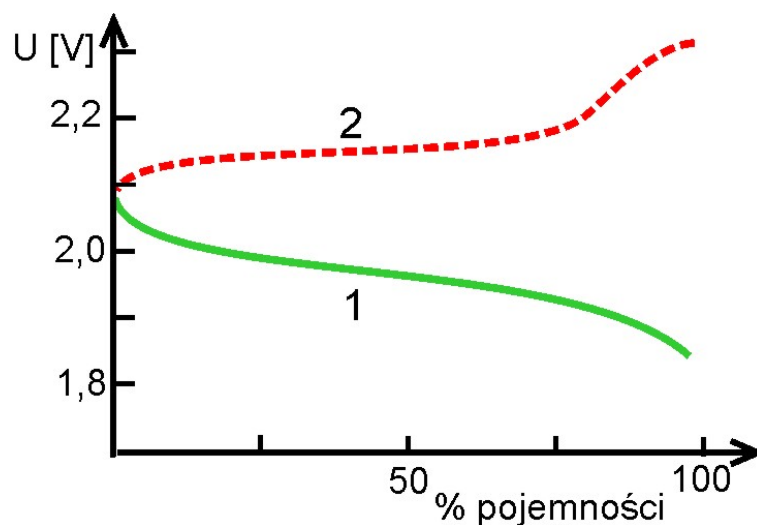


rozładowanie

Jak widać z powyższych równań, podczas rozładowania akumulatora na każdy 1F (Faraday) płynącego ładunku elektrycznego ubywa z elektrolitu 1 mol kwasu siarkowego (VI) i powstaje 1 mol wody oraz 1 mol PbSO₄. W konsekwencji skład i gęstość roztworu kwasu zmienia się z 40% wagowych ($d = 1,3 \text{ kg dm}^{-3}$) przy pełnym naładowaniu (2,1 V) do 16% ($d = 1,1 \text{ kg dm}^{-3}$) w akumulatorze rozładowanym (1,98V). Zmiana gęstości elektrolitu wykorzystywana jest do oszacowania stopnia rozładowania (np. przy zastosowaniu areometru). Nie należy dopuszczać do głębokiego rozładowania akumulatora ołowiowego, ponieważ warstewka trudno rozpuszczalnego PbSO₄ o znacznej grubości na obu elektrodach może spowodować drastyczny wzrost oporu wewnętrznego oraz zmniejszenie pojemności ogniwa w stosunku do pojemności teoretycznej.

Podczas ładowania akumulatora zachodzi proces odwrotny, ołów ponownie tworzy się na płycie ujemnej a PbO_2 na płycie dodatniej. Trzeba pamiętać, że wydajność cykli rozładowania-ładowania dla każdego akumulatora zależna jest w znacznym stopniu od szybkości obu procesów. Typowe rozładowanie podczas startu samochodu następuje przy natężeniu $I = C/5$, gdzie C oznacza pojemność akumulatora. Np. gdy pojemność akumulatora wynosi 45Ah, to $C/5 = 9A$. Natomiast baterie zasilające pojazdy elektryczne rozładowywane są przy $I = C$.

Krzywe rozładowania i ładowania akumulatora kwasowo-ołowiowego ilustruje rys. 5.9. Jak widać zaletą akumulatora kwasowo-ołowiowego jest względnie stałe napięcie w trakcie jego pracy.



Rys. 5.9. Zmiana napięcia akumulatora kwasowo-ołowiowego podczas rozładowania i ładowania przy $I=C/20$ [4]

Spadek napięcia akumulatora, tak jak każdego ogniwa, podczas rozładowania przy przepływie prądu o określonej gęstości jest warunkowany przez spadek omowy na oporze wewnętrznym (η_{Ω}) oraz ograniczenia kinetyczne występujące na obu elektrodach, a w tym przede wszystkim związane z przeniesieniem ładunku (η_{ch-t}) przez granice faz elektroda/elektrolit i z transportem reagentów (η_d). Możliwy jest także udział zmiany bariery energetycznej w reakcji chemicznej sprzężonej z reakcją przeniesieniem ładunku (η_r), bądź związanej ze zmianą struktury krystalograficznej (rozdz.3.8, rys.3.22). Różnica potencjałów elektrody dodatniej i ujemnej akumulatora przy danej gęstości prądu (j) sukcesywnie maleje w stosunku do OCV w miarę wzrostu wszystkich spadków napięcia spowodowanych oporem wewnętrznym, wzrostem energii aktywacji w etapie przeniesienia ładunku i zmian stężenia reagentów w związku z ograniczeniem dyfuzyjnym:

$$E_{+(j)} - E_{-(j)} = OCV - (|\eta_{+(kin)}| + |\eta_{-(kin)}| + \eta_{\Omega})$$

Odwrotna sytuacja ma miejsce podczas ładowania ogniwa (akumulatora), kiedy to tak jak w procesach elektrolizy przyłożone z zewnątrz pole elektryczne o napięciu większym od OCV o wartość sumy wszystkich nadpotencjałów występujących w układzie wymusza przebieg reakcji odwrotnych do tych, które zachodzą podczas wyładowania ogniwa. (rozdz. 4.1 rys. 4.5a i 4.5b) Elektrony dostarczane do elektrody ujemnej wymuszają przebieg procesu redukcji (katodowego), a niedobór elektronów w elektrodzie dodatniej wymusza przebieg procesu utleniania (anodowego).

Szczęśliwie suma nadpotencjału wydzielania wodoru i wydzielania tlenu jest równa 2,2 V. Dzięki temu w akumulatorze ołowiowym nie zachodzi rozkład wody. Wodór na katodzie i tlen na anodzie może się jednak wydzielać w przypadku przeładowania akumulatora w szczególności wtedy, kiedy płyty ołowiowe zawierają nawet niewielkie ilości As, Co, Mn, Fe, Ni lub Pt. Na obniżenie nadpotencjału wydzielania wodoru wpływa także obecność Sb dodawanego do materiału elektrod w ilości 1-5% dla poprawienia mechanicznych właściwości elektrod. Korzystne okazało się zastąpienie antymonu przez selen, wapń, stront, cynę aluminium lub srebro. Dzięki temu uzyskano tzw. akumulatory bezobsługowe.

Baterie akumulatorowe charakteryzuje moc właściwa około 1000W/kg i pojemność energetyczna (energia właściwa) około 20-35 Wh/kg (50-90 Wh dm⁻³) w 1000 - 1500 cyklach rozładowania-ładowania przy przepływie prądu $I_w = 50 \div 200$ mA do maksymalnie $I_{maks} = 3 \div 8$ A. Na przykład akumulator samochodowy o pojemności 45 Ah magazynuje energię rzędu 540 Wh, a baterie akumulatorów w łodziach podwodnych posiadają pojemność energetyczną około 3 MWh, ale też ważą około 300 ton. Ford, Mazda i Toyota zastosowali akumulatory ołowiowe do napędzania samochodów osobowych – średni zasięg 100 km bez ładowania baterii, jakkolwiek o masie 400 kg. Także drezyny ważące około 200 ton jadące z szybkością do 100 km/h na trasie około 300 km zasilane są akumulatorami kwasowo-ołowiowymi o energii 600-700 kWh. Akumulatory ołowiowe mogą być stosowane w zakresie temperatur od -40°C do 60°C, jakkolwiek np. w temperaturze -20°C można wykorzystać już tylko 60% ich pojemności. W handlu znajdują się też akumulatory typu VRLA (valve regulated lead-acid bartery) z elektrolitem unieruchomionym w postaci żelu.

Problem 1: Zakładając, że elektrolitem jest 1 dm³ kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 40 % wagowych (o gęstości 1,30 g/cm³) i w trakcie rozładowania nie zmienia się jego objętość obliczamy końcowe stężenie kwasu siarkowego(VI) po rozładowaniu akumulatora o pojemności 40 Ah. Ładunek 1 mola elektronów to $1F = 9,65 \cdot 10^4$ C.

Rozwiązanie: Przed rozpoczęciem rozładowania 1 dm³ 40 % kwasu siarkowego waży 1300 g i zawiera $0,4 \cdot 1300 = 520$ g czystego kwasu siarkowego(VI) czyli $520g/98g = 5,3$ moli H₂SO₄ oraz $1300g - 520g = 780$ g H₂O = 43,33 moli H₂O.

Stwierdzamy, że stężenie molowe H₂SO₄ w akumulatorze przed rozładowaniem wynosi 5,3 mol dm⁻³.

Jeżeli przez akumulator przepłynął ładunek $40 \text{ Ah} = 40 \times 3600 \text{ As} = 1,44 \cdot 10^5 \text{ C}$ (kulombów) to znaczy, że liczba moli elektronów które przepłynęły przez układ wyniosła $n_e = 1,44 \cdot 10^5 \text{ C} / 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1} = 1,5 \text{ mol}$ (przepłynął ładunek 1,5 F (faradaya). Ponieważ podczas rozładowania akumulatora, zgodnie z sumarycznym równaniem reakcji, na każdy 1 faraday płynącej elektryczności ubywa z elektrolitu 1 mol kwasu siarkowego (VI) i powstaje 1 mol wody to zatem przy przepływie ładunku 1,5 F ubywa z elektrolitu 1,5 mola kwasu siarkowego (VI) i powstaje 1,5 mola wody. Po takim rozładowaniu w 1 dm^{-3} roztworu kwasu mamy $5,3 - 1,5 = 3,8 \text{ moli} = 372,4 \text{ g}$ czystego kwasu oraz $43,33 + 1,5 = 44,83 \text{ moli H}_2\text{O} = 807 \text{ g H}_2\text{O}$.

Stężenie molowe H_2SO_4 w akumulatorze po rozpatrywanym rozładowaniu wynosi $3,8 \text{ mol dm}^{-3}$. Zauważamy, że zmalała gęstość elektrolitu.

Problem 2. Z utylizacją zużytych akumulatorów związane jest niebezpieczeństwo przedostania się do środowiska toksycznych związków ołowiu. Powstaje pytanie ile razy będzie przekroczona dopuszczalna zawartość ołowiu, jeżeli PbSO_4 z akumulatora przedostanie się do zbiornika wodnego, gdzie ulegnie częściowemu rozpuszczeniu tworząc roztwór nasycony.

Rozwiązanie: Z iloczynu rozpuszczalności łatwo można uzyskać informację o stężeniu molowym soli trudno rozpuszczalnej w roztworze nasyconym (c_L)

$$K_{L,c} = \frac{c_{K^{Z+}}^{v+}}{c^\ominus} \cdot \frac{c_{A^{Z-}}^{v-}}{c^\ominus} = \frac{c_{\pm}^v}{c^\ominus} = (v_+ \cdot \frac{c_L}{c^\ominus})^{v+} \cdot (v_- \cdot \frac{c_L}{c^\ominus})^{v-} = \frac{c_L^v}{c^\ominus} \cdot (v_+^{v+} \cdot v_-^{v-})$$

W przypadku PbSO_4 $v_+ = 1$ i $v_- = 1$ i $v = 2$, iloczyn rozpuszczalności wynosi

$$K_{L,c}(\text{PbSO}_4) = \left(\frac{c_{\text{PbSO}_4}}{c^\ominus} \right)^2 = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Zatem:
$$\frac{c_{\text{PbSO}_4}}{c^\ominus} = \sqrt{K_{L,c}}$$

Zakładając rozpuszczenie PbSO_4 z akumulatora w takiej ilości, że powstał roztwór nasycony, stężenie tego związku w wodzie wyniesie:

$$c_{\text{PbSO}_4} = \sqrt{(1,6) \cdot 10^{-8}} c^\ominus = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 0,038 \text{ g dm}^{-3}$$

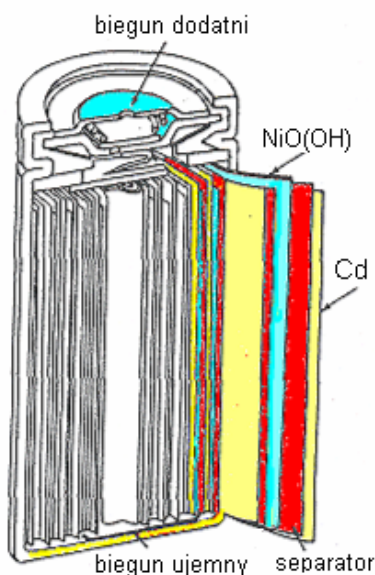
Dopuszczalne stężenie jonów Pb^{2+} w wodzie pitnej wynosi $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$, a więc nastąpiło by przekroczenie stężenia $(38 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}) / (0,05 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}) = 76$ razy

5.2.3. Akumulatory wodorotlenkowe niklowo-kadmowe, żelazowo- niklowe i srebrowo-żelazowe.

Akumulator wodorotlenkowy Ni-Cd o schemacie:



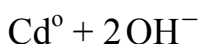
został opracowany przez W. Jungera (1899) i znajduje zastosowanie w awaryjnym oświetleniu, przy rozruchu silników, w golarkach, komórkach, laptopach, przenośnych telewizorach, w satelitach, samolotach. Prowadzone są też prace zmierzające do konstrukcji samochodu o napędzie hybrydowym. Zaletą jest energia właściwa 20-50 Wh/kg (40-110 Wh dcm⁻³), możliwość pracy w zakresie temperatur - 40°C do 60°C oraz uzyskiwania wysokiego natężenia prądu, co jest ważne przy uruchamianiu silników. Rolę elektrody ujemnej w tego typu akumulatorze pełni mieszanina Cd i Fe (20%) z domieszką Ni i grafitu a elektrodę dodatnią stanowi mieszanina Ni(OH)₂ i NiOOH. Elektrolitem jest najczęściej roztwór 6M KOH lub NaOH, względnie ich mieszanina. Wadą jest możliwość zanieczyszczenia układu przez węglany. Schemat budowy wodorotlenkowego akumulatora Ni-Cd pokazuje rys. 5.10.



Rys. 5.10. Przekrój cylindrycznego wodorotlenkowego akumulatora Ni-Cd [6]

Reakcje elektrodowe i reakcja ogniwa Ni-Cd podczas rozładowania (pracy) i podczas ładowania przebiegają odwracalnie, co opisują równania:

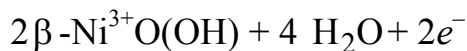
elektroda [-]



rozładowanie ↓↑ ładowanie



elektroda [+]

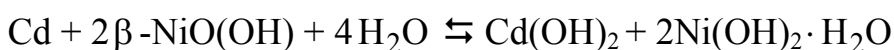


rozładowanie ↓↑ ładowanie



reakcja sumaryczna:

ładowanie



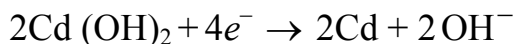
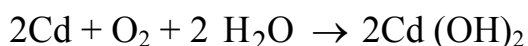
rozładowanie

Jak widać, elektrolit nie bierze udziału w reakcji sumarycznej, dzięki czemu nie obserwuje się większych zmian oporu wewnętrznego ogniwa w czasie jego pracy. Tym samym jednak trudno jest ocenić stopień rozładowania akumulatora Ni-Cd.

Różnica między potencjałami elektrody Cd ($E^0 = -0,815\text{V}$) i NiOOH/Ni(OH)₂ ($E^0 = 0,5\text{V}$), znajdującymi się w roztworze 6M KOH, w warunkach obwodu otwartego wynosi około 1,3 V a podczas rozładowania 1,25 V. Napięcie naładowanego ogniwa może być nieco wyższe ze względu na obecność tlenku niklu (IV). Po pewnym czasie ulega on przemianie do NiO(OH), co łączy się z wydzielaniem tlenu.

Przy korzystaniu z ogniwa Ni-Cd istotne jest prowadzenie całkowitego rozładowania i całkowitego ładowania. Pozwala to na uniknięcie zmniejszania się pojemności ogniwa wskutek wytrącania trudno rozpuszczalnych związków Cd(III) oraz przekształcenia wodorotlenku $\beta\text{-Ni}^{3+}\text{O(OH)}$ w odmianę $\alpha\text{-Ni}^{3+}\text{O(OH)}$.

Zabezpieczenie przed negatywnymi skutkami zbyt głębokiego naładowania uzyskiwane jest przez wprowadzenie określonego nadmiaru wodorotlenku kadmu do materiału elektrody ujemnej. Po pełnym naładowaniu elektrody dodatniej wciąż jeszcze na elektrodzie ujemnej zachodzi redukcja jonów kadmu i tym samym nie wydzielają się wodór. Tlen tworzący się przy elektrodzie dodatniej w wyniku utleniania jonów hydroksylowych dochodząc do elektrody ujemnej utlenia Cd do Cd(OH)₂, a ten jeszcze a trakcie ładowania ulega redukcji do Cd:



Takiego typu rozwiązanie stosowane jest w tak zwanych szczelnych akumulatorach Ni-Cd, o różnych kształtach: guzika, prostopadłościanu (pryzmatyczne) i cylindra.

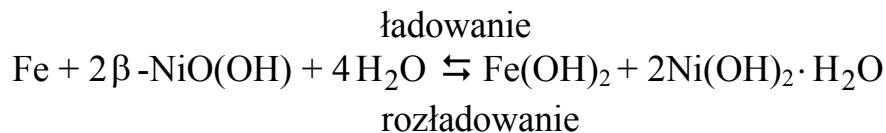
Wykonywana jest też wersja tzw. akumulatorów wentylowanych, w których po całkowitej regeneracji materiału elektrod zachodzi elektroliza wody i zatem istnieje konieczność usuwania gazów przez wentyl. Akumulatory te cechuje wysoka odporność na ładowanie i rozładowanie w kilku tysiącach cykli. W przypadku szczelnych ogniw Ni-Cd można uzyskać około tysiąca cykli.

Do niezaprzeczalnych zalet akumulatorów Ni-Cd należy wysoka wartość natężenia prądu przy którym mogą być rozładowywane, duża liczba cykli rozładowania-ładowania, odporność na przeładowanie i niskie samorozładowanie, stabilne napięcie podczas rozładowania. Wadą są koszty surowca i produkcji oraz toksyczność kadmu. Z tego powodu akumulatory Ni-Cd coraz częściej zastępowane ogniwami z anodą z wodoroku metali lub ogniwami litowymi.

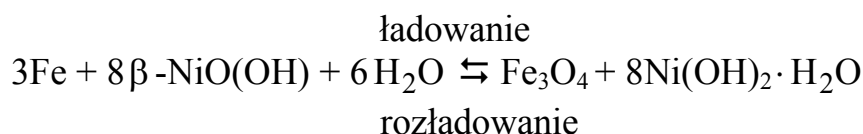
Produkowane są ponadto **akumulatory żelazowo-niklowe** opracowane przez Edisona (1901), z anodą żelazową (zamiast kadmu) i katodą niklową ($\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$) o schemacie:



Napięcie tego ogniwa w warunkach obwodu otwartego wynosi około 1,4V a podstawową reakcję sumaryczną opisuje równanie:



W układzie Fe-Ni, jak stwierdzono, tworzy się też mieszanina tlenków żelaza (II) i (III). Przy uwzględnieniu tego faktu sumaryczne reakcje rozładowania i ładowania akumulatora mają postać:

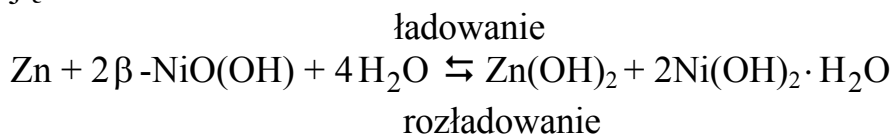


Z ogniw Fe-Ni można korzystać przy przepływie prądu o mniejszym natężeniu niż z ogniw Ni-Cd, niższa jest też sprawność ładowania i większy spadek pojemności przy niskich temperaturach. Jednak ogniwa Fe-Ni stanowią mniejsze zagrożenie dla środowiska, a czerpana z nich energia jest tańsza niż z układu Ni-Cd, jakkolwiek droższa niż z kwasowego akumulatora ołowianego. Akumulatory Fe-Ni przeznaczone są do pracy w zakresie temperatur od -10°C do 45°C.

Wyższe napięcie (1,7V) i większa energia właściwa (50-60 Wh/kg i 80-120 Wh dm^{-3}) charakteryzuje wodorotlenkowe akumulatory cynkowo-niklowe:



Reakcje w tego typu akumulatorze podczas rozładowania (pracy) i podczas ładowania opisują równania:



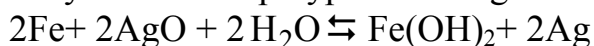
Ze względu na koszty ograniczone jest zastosowanie **wodorotlenkowych ogniw cynkowo srebrowych, kadmowo-srebrowych i żelazowo-srebrowych**:

$[-] \text{Zn} | \text{KOH (6M)} | \text{AgO, Ag} [+]$ (OCV =1,9V) o energii właściwej 105 Wh/kg i 180 Wh dm^{-3} dla zakresu temperatur od -20°C do 60°C

$[-] \text{Cd} | \text{KOH (6M)} | \text{AgO, Ag} [+]$ (OCV =1,4V) o energii właściwej 70 Wh/kg i 120 Wh dm^{-3} dla zakresu temperatur od -25° do 70°C

$[-] \text{Fe} | \text{KOH (6M)} | \text{AgO, Ag} [+]$ (OCV =1,5V)

W tym ostatnim przypadku energia 110 Wh/kg uzyskiwana jest z reakcji:



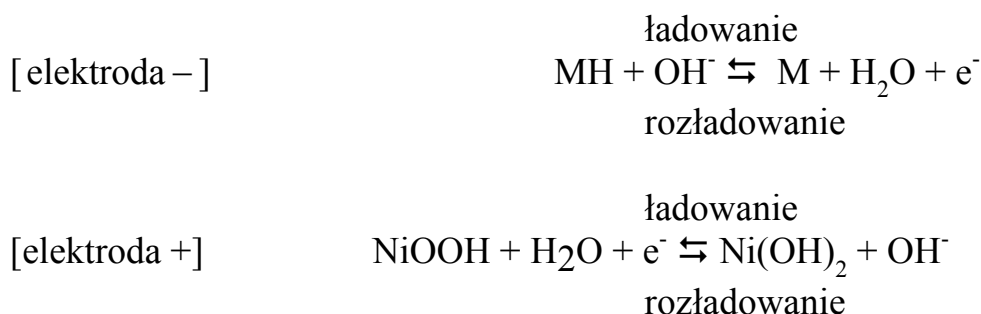
5.2.4 Akumulatory niklowo-wodorkowe.

Po odkryciu, że stopy LaNi_5 , Ti-Fe , Zr-Ni , Zr_2Pd , Ti-Zr-Ni-Fe-(M) np. $\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}$; $\text{Ti}_{0,51}\text{Zr}_{0,49}\text{V}_{0,76}\text{FeNi}_{1,18}\text{Cr}_{0,21}$; $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Si}_{0,1}$ w układach elektrochemicznych charakteryzują się właściwością odwracalnej sorpcji wodoru i tworzenia wodorków (MH), a mianowicie: LaNi_5H_6 , ZrNiH_3 , Zr_2PdH_2 , $\text{ZrV}_2\text{H}_{5,5}$, $\text{ZrCr}_2\text{H}_{4,1}$, TiFeH_2 , TiNiH_2 , nastąpił szybki rozwój ogniw określonych mianem wodorkowych (1970-1980) o schemacie:

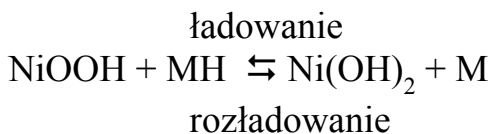


Jako elektrodę dodatnią w ogniwach wodorkowych zastosowano elektrodę niklową ($\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$). Także pozostałe surowce jak i technologia stosowana w produkcji akumulatorów Ni-MH są podobne jak w przypadku akumulatorów typu Ni-Cd. Podobny jest też roztwór elektrolitu - wodny roztwór KOH o stężeniu 6-8 M, z domieszką LiOH o stężeniu 0,5-2 M. Napięcie w warunkach obwodu otwartego ogniw typu Ni-MH jest równe około 1,32 V ($E_{\text{MH/M}}^\circ = -0,828\text{V}$, $E_{\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO(OH)}}^\circ = +0,490\text{V}$), a średnie napięcie pracy wynosi 1,25V.

Reakcje elektrodowe i reakcję sumaryczną w ogniwie typu Ni-MH w procesie rozładowania (pracy) i ładowania przedstawiają następujące równania:



reakcja sumaryczna:



Podczas ładowania ogniwa, w reakcji redukcji przebiegającej w stopie pełniącym rolę elektrody ujemnej tworzy się wodorek metalu (MH) a na elektrodzie dodatniej Ni(OH)_2 ulega utlenieniu do NiOOH . Przy rozładowaniu ogniwa zachodzą reakcje w kierunku odwrotnym. Wodór ulega desorpcji i utlenia się do protonów wiązanych przez jony hydroksylowe w wodę, a NiOOH redukuje się do Ni(OH)_2 . W sumarycznej reakcji ładowania-rozładowania ogniwa następuje przeniesienie wodoru między fazami stałymi elektrody ujemnej i dodatniej. Zgodnie z równaniem reakcji sumarycznej, stężenie roztworu elektrolitu w ogniwie Ni-MH nie ulega zmianie. Istotną zaletą ogniw Ni-MH jest **dwukrotnie większa** energia właściwa (75 Wh/kg i 240 Wh dm^{-3}) **w stosunku do akumulatorów Ni-Cd**.

Ponadto mały opór wewnętrzny pozwala na przepływ prądu o dużej gęstości podczas rozładowania. Zaletą jest też duża tolerancja w przypadku przeładowania lub głębokiego rozładowania. Wynika to stąd, że tak jak w szczelnie zamkniętym ogniwie Ni-Cd, tak i w ogniwach Ni-MH stosowana jest znacznie większa pojemność elektrody wodorkowej (ujemnej) w stosunku do pojemności elektrody dodatniej (niklowej). Tlen wydzielający się elektrodzie dodatniej po dojściu przez separator do elektrody wodorkowej ulega rekombinacji do wody. Wadą jest znacznie większy spadek pojemności akumulatorów Ni-MH w niskich temperaturach oraz szybsze samorozładowanie niż w przypadku akumulatorów Ni-Cd. Toteż te ostatnie wciąż stosowane są w lotnictwie i w urządzeniach wojskowych.

5.2.5. Ogniwia paliwowe (ogniwa tworzenia).

W ogniwach paliwowe następuje zamiana energii utleniania (spalania) paliw konwencjonalnych (wodór, alkohol, węglowodory gaz ziemny, amoniak, hydrazyna) na energię elektryczną.

Teoretyczny stopień konwersji energii chemicznej w elektryczną w ogniwach paliwowych (η_k), określony przez stosunek uzyskiwanej pracy elektrycznej (w_e) do entalpii reakcji przy $p = \text{const}$:

$$\eta_k = \frac{w_e}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

wynosi przeciętnie od 90 do 100%. Jakkolwiek w rzeczywistości uzyskuje się około 70% tej wartości, to i tak jest to znacznie więcej niż w przypadku zamiany ciepła na pracę w przypadku silników cieplnych, gdzie stopień konwersji nie przekracza 40%.

Najprostszym ogniwem paliwowym jest omawiane wyżej (rozdz. 3.5) ogniwo wodorowo-tlenowe z kwaśnym lub alkalicznym elektrolitem:



gdzie w skład elektrod ujemnych wchodzi Pt, z domieszką Pd lub Ni a w elektrodach dodatnich obok Pt znajduje się domieszka Co lub Ag. Zależność SEM tego typu ogniwa od ciśnienia wodoru i tlenu oraz pH roztworu opisuje równanie:

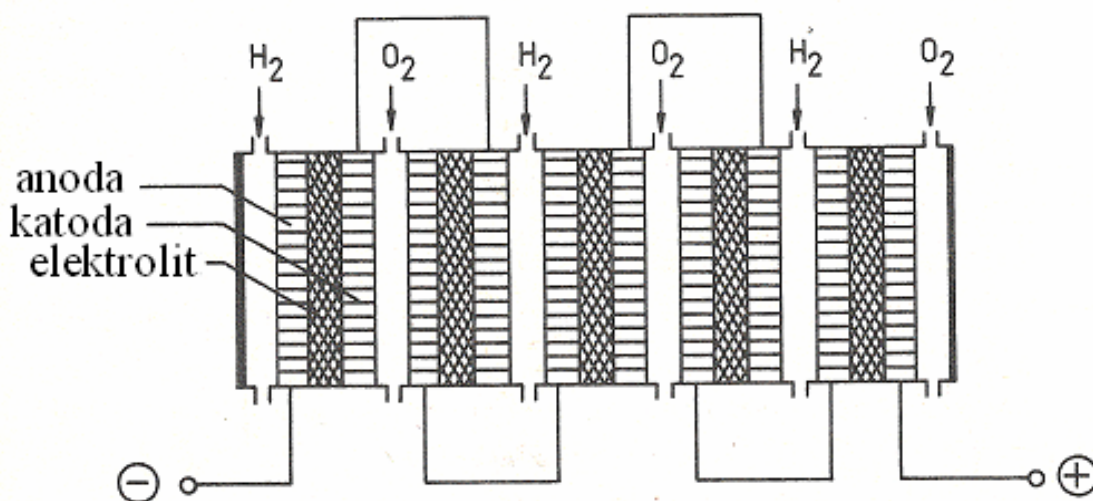
$$\begin{aligned} \text{SEM} &= 1,23 + 0,059 \log(a_{\text{H}^+}) + (0,059/4) \log p_{\text{O}_2} - [0,059 \log(a_{\text{H}^+}) - 0,059/2 \log p_{\text{H}_2}] = \\ &= 1,23 + (0,059/4) \log p_{\text{O}_2} + (0,059/2) \log p_{\text{H}_2} [\text{V}]. \end{aligned}$$

W tabeli zestawione są odwracalne reakcje w ogniwie wodorowo-tlenowym podczas rozładowania i ładowania w roztworach o różnych pH

pH < 7	pH ≥ 7
ładowanie [-] $2\text{H}_2 \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ rozładowanie	ładowanie [-] $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ rozładowanie
ładowanie [+] $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ rozładowanie	ładowanie [+] $4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ rozładowanie
reakcja sumaryczna	
ładowanie $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ rozładowanie	
$\Delta G = -228,6 \text{ kJ/mol}$	

Ewentualnemu zwarciu elektrod półogniw zapobiega się oddzielając przestrzenie elektrody ujemnej i dodatniej za pomocą membran.

Ze względu na stosunkowo niskie napięcie pojedynczych ogniw paliwowych (teoretyczne 1,06 V - 1,23V, a podczas pracy 0,7 - 0,8 V) łączy się je szeregowo w baterie, w ilości zależnej od pożądanego napięcia wyjściowego (rys. 5.11). Na przykład bateria 250 ogniw wodorowo-tlenowych daje napięcie około 150V, przy mocy około 50 kW.



Rys. 5.11. Schemat budowy baterii ogniw paliwowych wodorowo-tlenowych [7]

Celem uzyskania prądu o możliwie dużym natężeniu (przy określonej gęstości prądu) stosowane są porowate elektrody o dużej powierzchni. Zminimalizowanie omowego spadku napięcia w elektrolicie uzyskiwane jest przez odpowiednio małe odległości między elektrodami, przy zastosowaniu jak najcieńszych membran. Przy uwzględnieniu tego aspektu, opracowane zostały ogniwa paliwowe ze stałym elektrolitem polimerowym (PEMFC) będącym dobrym przewodnikiem protonów, który jednocześnie pełni rolę membrany (grubość rzędu ułamka milimetra).

Najczęściej jako membrana stosowany jest związek o nazwie handlowej Nafion. Istotnym problemem, który wymaga rozwiązania jest ograniczenie gęstości prądu we wszystkich ogniwach paliwowych wynikające z ograniczeń w szybkości transportu reagentów zarówno w fazie gazowej jak i w elektrolicie.

Zademonstrowano już samochody zasilane wodorowo-tlenowymi ogniwami paliwowymi. Pracują też eksperymentalne elektrownie stacjonarne z ogniwami paliwowymi, w których źródłem wodoru jest gaz ziemny. Wciąż jednak koszt 1WH jest zbyt duży dla zastosowań seryjnych. Od wielu lat trwają też badania ogniw paliwowych, w których substancją utlenianą jest metanol. Prostsze jest w tym przypadku zasilanie w paliwo jak i magazynowanie. Niekorzystne w tym przypadku jest zatrucie powierzchni elektrody przez pośrednie produkty utleniania, w tym CO. Zjawisko to jest eliminowane np. przez wprowadzenie Ru lub Mo do stopu z Pt. Jednak paliwowe ogniwo metanolowe (DMFC, direct metanol fuel cell) cechuje dotąd znacznie niższa moc w stosunku do ogniw wodorowo-tlenowych. Trwają też prace nad zastosowaniem jako paliwa węglowodorów, etanolu, kwasu mrówkowego.

Dziękuję mgr Barbarze Stoińskiej i mgr Magdalenie Świgoń za współpracę w przygotowaniu ilustracji.

Literatura

1. A. Kisa, Elektrochemia I (Jonika), WNT, Warszawa, 2000
2. P. W. Atkins, Physical Chemistry Oxford University Press, Oxford 1998
3. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN Warszawa 2005
4. A. Czerwiński, Akumulatory, baterie, ogniwa, WKŁ Warszawa, 2005
5. J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova, Elektrochemia, PWN, Warszawa 1980
6. D. Linden, Handbook of batteries, McGraw-Hill, Inc., New York 1995
7. K. Kordesch, G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, VCH, Weinheim 1996
8. M. Bełtowska-Brzezinska - „Podstawy termodynamiki chemicznej”,
<http://www.wbc.poznan.pl/publication/98647>
9. <http://www.teleinfo.pb.bialystok.pl/holy/dane/MWN.pdf>
10. http://www.detektor.biz/strony/elektrody_zastosowanie.phb