

DODATEK A - Uwaga o równaniu Nernst'a opisującym potencjał elektrody.

Sens fizyczny równania Nernsta

Jeżeli dwie fazy znajdują się w równowadze, to jest to równowaga dynamiczna, co oznacza, iż tyle samo cząstek przechodzi w jednostce czasu z fazy A do B ile z B do A. W układach niejonowych wymianie ulegają cząstki pozbawione ładunku elektrycznego. W układach elektrochemicznych, gdzie niektóre składniki posiadają ładunek elektryczny, zmiana energii układu związana jest nie tylko ze zmianami postaci chemicznej, lecz również z powstawaniem skoków potencjałów na granicach faz. Na takiej zasadzie powstaje między innymi skok potencjału na granicy faz elektroda/roztwór. Rozpatrzmy to na przykładzie metalicznego srebra zanurzonego w roztworze zawierającym jony srebrowe:



Na granicy faz ustali się równowaga dynamiczna pomiędzy dwoma stopniami utlenienia srebra: pomiędzy formą zredukowaną (RED) jaką jest metaliczne srebro Ag, oraz postacią utlenioną (OX), czyli jonami Ag^+ . Oznacza to, że przez granicę faz będzie płynąć prąd związany z redukcją jonów Ag^+ oraz w przeciwnym kierunku równy mu co do wartości prąd wynikający z utleniania metalicznego srebra. Prąd ten zwany jest prądem wymiany i przepływa przez elektrodę nawet wtedy, gdy nie byłibyśmy skłonni traktować jej jako elektrody (np. blaszka Ag zanurzona w roztworze nie podłączona do jakiegokolwiek urządzenia czy też innej elektrody).

Zachodząca na granicy faz reakcja wymiany elektronu pomiędzy formą utlenioną i zredukowaną prowadzi do powstania skoku potencjału, E , pomiędzy elektrodą i roztworem, zależnego od stosunku stężeń formy utlenionej i zredukowanej i opisanego równaniem Nernst'a:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[RED]} \quad (A.2)$$

Wielkość E_0 zwana jest potencjałem standardowym elektrody i oznacza potencjał w szczególnym przypadku, gdy stężenia obu form są sobie równe, bo wtedy $[OX]/[RED] = 1$, czyli logarytm z tej wielkości przyjmuje wartość zerową.

Występujące w równaniu Nernst'a stężenia zastępowane są często aktywnościami a , czyli mówiąc w uproszczeniu 'efektywnymi stężeniami'. W takim przypadku równanie Nernst'a przyjmuje postać:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(OX)}{a(RED)} \quad (A.3)$$

W rozważanym przykładzie elektrody srebrnej zanurzonej w roztworze jonów Ag^+ , równanie Nernst'a przyjmie postać:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ag^+]}{[Ag]} \quad (A.4)$$

Potencjał tej elektrody, zgodnie z równaniem (A.4) zależy więc od stosunku stężenia jonów srebra w roztworze do stężenia srebra w metalicznym srebrze lub dokładniej od stosunku aktywności jonów srebra do aktywności metalicznego srebra.

Zamiast wzoru Nernst'a (A.2) lub (A.3), gdzie pod logarytmem występuje stosunek stężeń czy aktywności, równanie to zapisuje się zwyczajowo w prostszej, lecz nie do końca poprawnej postaci. Wracając do naszego przykładu można stwierdzić, że stężenie srebra jest niezmienne, bo w 1 litrze metalicznego Ag zawsze znajduje się ta sama ilość srebra. Co więcej, stężenie to jest niezależne od stężenia roztworu, bo metaliczne srebro zawsze jest tym samym. Stałą jaką jest $[Ag]$ można pozornie połączyć z inną stałą jaką jest E_o , przeprowadzając równanie Nernst'a do postaci:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad (A.5)$$

W takiej postaci jest zwykle podawane równanie Nernst'a dla układów w których w roztworze znajduje się postać utleniona, zaś postać zredukowana jest w nim całkowicie nierozpuszczalna. Równanie to jest jednak niepoprawne, gdyż funkcja pod logarytmem musi być bezwymiarowa, co w tym przypadku nie ma miejsca i cała zależność traci sens fizyczny. Niemniej jednak taka postać jest powszechnie używana. Analogiczne rozważania przy zastosowaniu aktywności, posiadającej wymiar stężenia, prowadzą do analogicznego, a więc również błędnego równania.

W przypadku elektrody wykonanej z metalu i stykającej się z gazowym wodorem oraz z roztworem zawierającym jony wodoru, potencjał będzie zależał od stosunku aktywności jonów wodorowych do aktywności gazowego wodoru i równanie Nernst'a przyjmie postać;

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(H^+)}{a(H_2)} \quad (\text{A.6})$$

Równanie to jednak zwyczajowo jest podawane w prostszej lecz nieprawidłowej postaci:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a(H^+) \quad \text{lub} \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [H^+] \quad (\text{A.6})$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że uproszczone formy równania Nernst'a (np. A.4 i A.6) posiadają inny wymiar lewej i prawej strony, co świadczy o ich niepoprawności.

Gdy obie formy biorące udział w reakcji potencjalotwórczej znajdują się w roztworze, np. jony Fe^{3+} i Fe^{2+} , to równanie Nernst'a zwyczajowo pisane jest poprawnie:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{A.7})$$

Należy jednak stwierdzić, że niezależnie od układu, potencjał elektrody zawsze zależy od stosunku stężeń (aktywności) a nie od stężenia (aktywności).