

Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Półogniwa i ogniwa

Potencjał elektrochemiczny

- Potencjał elektrochemiczny cząstek i w fazie α :
$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i \cdot F \cdot \Phi^\alpha$$
- Składniki potencjału nie są niestety mierzalne w sposób eksperymentalny. Wartość bezwzględna potencjału elektrochemicznego również nie jest możliwa do zmierzenia.
- Dopiero różnica pomiędzy dwoma potencjałami elektrochemicznymi jest możliwa do zmierzenia.

3

Siła elektromotoryczna

Elektrony pomiędzy elektrodami „płyną” przez obwód zewnętrzny (o ile są nim połączone). Może wówczas dochodzić na jednej elektrodzie do utleniania (i oddania elektronu do obwodu) i do redukcji na drugiej elektrodzie (odebrania elektronu z obwodu). Sumarycznie dochodzi do reakcji redox, choć z odseparowanymi reakcjami półokowymi (bez potrzeby kontaktu między reagentami, jak to było omawiane przy okazji chemii nieorganicznej).

Elektroda, na której zachodzi utlenianie, to **anoda**.

Elektroda, na której zachodzi redukcja, to **katoda**.

5

Potencjał elektrochemiczny

Energia oddziaływań pomiędzy cząstkami (jonami, elektronami, cząsteczkami) składa się z udziałów:

- **kulombowskiego** - wynikającego z wartości ładunku wypadkowego cząstki! - $z_i \cdot F \cdot \Phi$ gdzie Φ to **potencjał wewnętrzny** (Galvaniego)
- i **chemicznego** - wynikającego ze struktury chemicznej cząstki (liczba i typ atomów, rodzaj wiązań, rozmieszczenie ładunków) - μ (potencjał chemiczny cząstek w danej fazie i temperaturze).

2

Skąd ruch jonów do elektrod?

Ruch jonów w kierunku elektrod (a także czemu elektrody mają ładunki) może wynikać z jednego z dwóch powodów:

- Może być przyłożone do elektrod napięcie ze źródła zewnętrznego;
- Elektrody mogą być zbudowane z różnych materiałów (o różnym potencjale elektrochemicznym). Jeśli na każdej elektrodzie zanurzonej w elektrolicie zachodzą samoistne reakcje, to na każdej granicy elektroda-elektrolit powstają potencjały (parametr niemierzalny). Ich różnicę nazywamy **siłą elektromotoryczną (SEM)** (można go zmierzyć). SEM określa ilość prądu, jaką można uzyskać z danego układu elektrod.

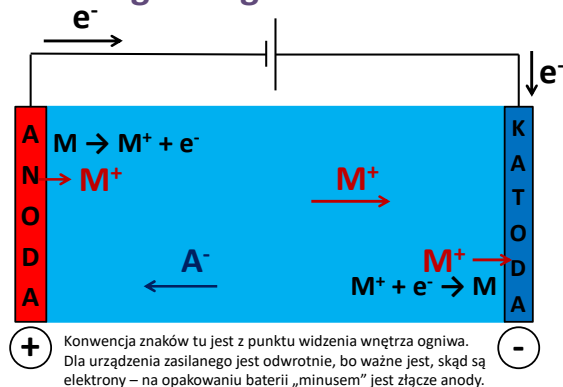
4

Ogniwo galwaniczne

- Układ anody, elektrolitu i katody nazywamy **ogniwem galwanicznym**.
- Prąd (elektrony) płynący przez obwód między elektrodami może zasilać odbiornik (silnik, żarówkę, itd.).
- Układ jednej elektrody i elektrolitu ją otaczającego nazywamy **półogniwem**.
- Półogniwa mogą mieć wspólny elektrolit lub być połączone kluczem elektrolitycznym (przewodnikiem jonowym z membranami jonoselektywnymi niepozwalającymi się mieszać elektrolitom z półogniw).

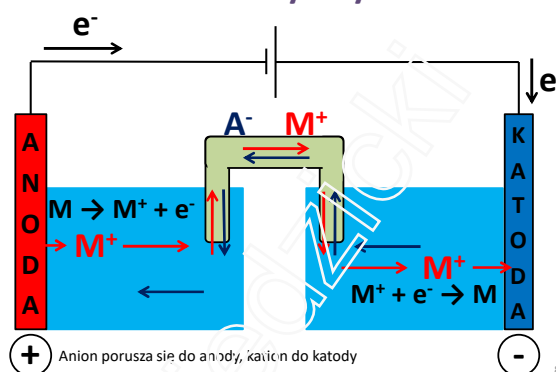
6

Ogniwo galwaniczne



7

Ogniwo galwaniczne z kluczem elektrolitycznym



8

Granica międzyfazowa

- Granica między fazami jest bardzo ważna – to na styku elektrolitu z elektrodą zachodzą wszystkie procesy związane z przenoszeniem elektronów. Tylko na granicy jony mogą oddać/przyjąć elektron. Elektroda przewodzi wyłącznie elektrony, elektrolit - tylko jony.

9

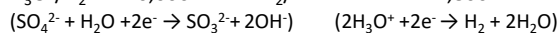
Szereg elektrochemiczny

- Elektrody (a konkretnie reakcje na nich zachodzące) pojedynczo nie posiadają żadnego potencjału. Dopiero po zestawieniu ich z jakąkolwiek inną reakcją (elektrodą) można ustalić względny potencjał między nimi.
- Potencjały elektrod względem siebie mierzy się w warunkach standardowych (25°C, 1013hPa).
- Zmierzone reakcje redox ustawia się w tzw. **szeregu elektrochemicznym**.
- Punktem odniesienia w szeregu jest **standardowa elektroda wodorowa** ($\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (zapis półogniwa: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$).
- Powyżej potencjału standardowego (danego półogniwa) zachodzi reakcja utleniania (poniżej zachodzi redukcja).

10

Szereg elektrochemiczny

Li^+/Li	-3,045 V	AgCl/Ag	+0,222 V
Ca^{2+}/Ca	-2,864 V	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}$	+0,268 V
Na^+/Na	-2,711 V	Cu^{2+}/Cu	+0,338 V
Mg^{2+}/Mg	-2,370 V	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	+0,536 V
Al^{3+}/Al	-1,700 V	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	+0,558 V
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0,932 V	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,771 V
Zn^{2+}/Zn	-0,763 V	Ag^+/Ag	+0,799 V
Cr^{3+}/Cr	-0,744 V	Pt^{2+}/Pt	+0,963 V
Fe^{2+}/Fe	-0,441 V	Cl_2/Cl^-	+1,358 V
Ni^{2+}/Ni	-0,234 V	Au^{3+}/Au	+1,498 V
Pb^{2+}/Pb	-0,126 V	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1,531 V
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	0,000 V	F_2/F^-	+2,866 V



11

Rodzaje półogniw

Półogniwa dzielimy według konstrukcji:

- I rodzaju – metal zanurzony w roztworze dobrze rozpuszczalnej/zdysocjowanej soli tego metalu, czyli np. $\text{Pb}_{(s)} | \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$. Metal jest zarówno reagentem jak i przewodnikiem elektrycznym odprowadzającym elektrony.

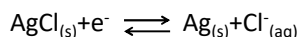
Reakcja:



12

Rodzaje półogniw

- II rodzaju – metal pokryty trudnorozpuszczalną solą I tego metalu, całość zanurzona w dobrze rozpuszczalnej soli anionu trudnorozpuszczalnej soli I, np. $\text{Ag}_{(s)} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{Cl}^-_{(aq)}$. Metal jest przewodnikiem elektrycznym i reaguje z anionem tworząc/rozkładając trudnorozpuszczalną sól, natomiast cała elektroda jest odwracalna wobec chloru. Reakcja:



13

Rodzaje półogniw

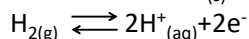
- III rodzaju – metal pokryty trudnorozpuszczalną solą I tego metalu, następnie całość pokryta trudnorozpuszczalną solą II o anionie wspólnym z solą I i cała elektroda zanurzona w roztworze dobrze rozpuszczalnej soli III o kationie wspólnym z solą II, np.: $\text{Pb}_{(s)} | \text{PbC}_2\text{O}_{4(s)} | \text{CaC}_2\text{O}_{4(s)} | \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$. Metal i anion soli II reagując tworząc nierozpuszczalną sól I, ale roztwarza się w ten sposób sól II. Reakcja:



14

Rodzaje półogniw

- Półogniwa redoks – szlachetny metal nie biorący udziału w reakcji, jedynie przewodzący elektrony, zanurzony w roztworze reagentu, który może zmieniać stopień utlenienia, np. $\text{Pt}_{(s)} | \text{MnO}_4^-_{(aq)}, \text{Mn}^{2+}_{(aq)}$
- Podtypem półogniwa redoks są półogniwa gazowe, gdzie zamiast roztworu, elektroda jest obmywana gazem biorącym udział w reakcji elektrodowej, np. $\text{Pt}_{(s)} | \text{H}_{2(g)} | \text{H}^+_{(aq)}$. Reakcja:



15

Siła elektromotoryczna ogniwa

- Oblicza się ją z różnicy potencjałów półogniw, tzn. od wyższego potencjału odejmuje się niższy:
 $\text{SEM} = E_2 - E_1$ (stąd SEM jest zawsze większy od 0)
- Oprócz **standardowych potencjałów półogniw** (E^0) na końcowy potencjał półogniwa wpływają również: temperatura, stężenie reagentu, ilość elektronów wymienianych w pojedynczej reakcji i ew. ciśnienie (jeśli substratem lub produktem jest gaz).

16

Potencjał półogniwa

$$E = E^0 + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(c_{\text{ox}}^n / c_{\text{red}}^m) \quad [\text{równanie Nernsta}]$$

T – temperatura w kelwinach,

z – ilość elektronów wymienianych w jednej reakcji;

F – stała Faradaya; R – stała gazowa;

n i m – współczynniki stechiometryczne danego reagenta w reakcji półokwowej;

$c_{\text{ox/red}}$ – stężenie formy utlenionej/zredukowanej jeśli forma jest stała (metal) to $c=1$, jeśli forma jest gazowa, to zamiast stężenia bierzemy ciśnienie/ p_{atm}

$\ln$ – logarytm naturalny, żeby użyć dziesiętnego trzeba pomnożyć przez 2,303 ($\ln(x) = 2,303 \cdot \log(x)$)

E^0 – potencjał standardowy.

17

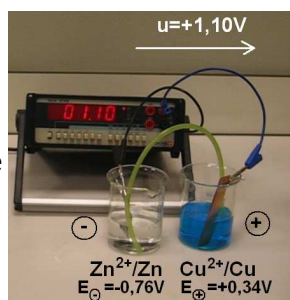
Potencjał półogniwa

- $E = E^0 + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(c_{\text{ox}} / c_{\text{red}})$ upraszcza się w warunkach standardowych ($T=25^\circ\text{C}$, $p=1\text{atm}$) do $E = E^0 + 0,0592/z \cdot \log(c_{\text{ox}})$
- Czyli dla 1M roztworu Li^+ w ogniwie litowym ($z=1$, $c=1$, $E^0 = -3,04\text{ V}$) wychodzi
 $E = -3,04 + 0,0592 \cdot \log(1) = -3,04\text{ [V]}$
- Ale dla 0,01M roztworu Li^+ wynik wyjdzie:
 $E = -3,04 + 0,0592 \cdot \log(0,01) =$
 $= -3,04 + 0,0592 \cdot (-2) = -3,1582\text{ [V]}$

18

Potencjał półogniwa

Zmiana stężenia może spowodować zmianę kierunku reakcji w ogniwie. Przecież o tym, czy w półogniwie zachodzi reakcja utleniania czy redukcji decyduje otoczenie – jaki jest względny potencjał drugiego półogniwa. W półogniwie o niższym potencjale zachodzi utlenianie, a w wyższym redukcja.



19

Potencjał półogniwa

Przykład – ogniwo zbudowane z półogniwa srebrowego i żelazowego:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$$

Dla obu roztworów (i Fe^{3+} i Ag^+) 1M:

$$\text{SEM} = 0,799 - 0,771 = 0,028 \text{ [V]} \quad (28\text{mV})$$

Srebro będzie się redukowało, żelazo utleniało

ALE dla roztworu 0,01M Ag^+ i 1M Fe^{3+}

$$\text{SEM} = 0,771 - (0,799 + (-2) \cdot 0,0592) \approx 0,090 \text{ [V]} \quad (90\text{mV})$$

I tym razem to żelazo będzie się redukowało a srebro utleniało!

20