

Elektrochemia stosowana
Wydział Chemiczny, kierunek TCh
III rok I stopnia studiów, semestr V
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

**Reakcje redox, elektrody,
 półogniwa, ogniwa**

Stopień utlenienia

- Stopień utlenienia to ładunek na atomie w związku, gdyby założyć, że wszystkie wiązania tego atomu są jonowe.
- Jest to tylko formalne określenie, oddające jednak istotę połączeń atomu, nawet jeśli związek ma charakter kowalencyjny.
- Wodór może oddać tylko jeden elektron i prawie zawsze to robi (stąd ładunek +1), zaś tlen zwykle przyjmuje dwa elektrony (-2), więc stopień utlenienia odpowiada rzeczywistości na poziomie struktury elektronowej.

2

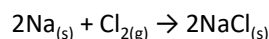
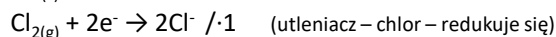
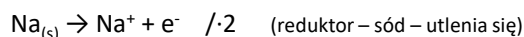
Stopień utlenienia

- Wyjątki od powyższej reguły zdarzają się, gdy wodór trafi na pierwiastek chętniej od niego oddający elektron, np. lit, sód lub magnez (I i II grupa okresu). Wówczas to one oddają elektron, a wodór go przyjmuje (i posiada stopień utlenienia -1), np. LiH, MgH₂.
- Jedynym pierwiastkiem mocniej przyciągającym elektrony niż tlen jest fluor. W związkach z fluorem tlen ma stopień utlenienia +2 lub +1 (np. OF₂ lub O₂F₂).

3

Reakcje półówkowe

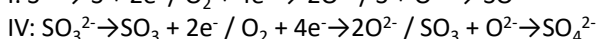
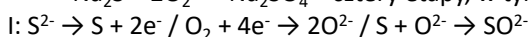
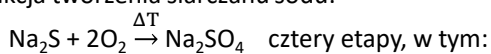
- Proces utleniania-redukcji może być rozróżniony jako dwa osobne procesy – utleniania z jednej strony i redukcji z drugiej. Z tego powodu piszemy zwykle osobno obie reakcje, następnie uzgadniamy ilość elektronów po obu stronach równań i dopiero uzyskujemy stechiometrię reakcji. Np.:



4

Reakcje red-ac i ox-bas (mieszane)

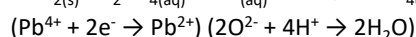
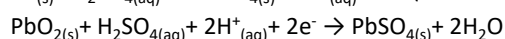
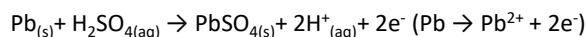
- W rzeczywistości bardzo duży odsetek reakcji to powiązane ze sobą reakcje utleniania/redukcji i kwasowo-zasadowych. Polegają one jednoczesnym oddaniu ligandu i pobraniu elektronu (ox-bas) lub jednoczesnym przyjęciu ligandu i oddaniu elektronu (red-ac).
- Przykładem takiej reakcji może być na przykład reakcja tworzenia siarczanu sodu:



5

Reakcje red-ac i ox-bas

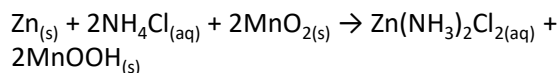
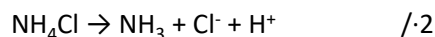
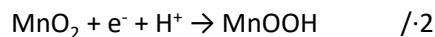
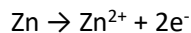
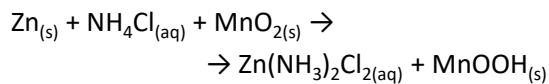
Reakcje zachodzące w akumulatorze kwasowo-ołowiowym (w tym przypadku zapis protonu jako $\text{H}^+_{(aq)}$ jest równoznaczny z zapisem „ H_3O^+ ” bez potrzeby uwzględniania wód w bilansie):



Lub spalanie termitu (np. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$)

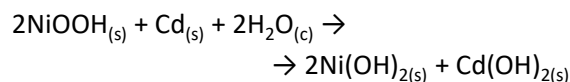
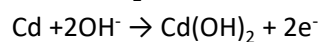
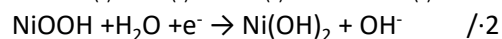
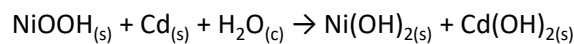
6

Reakcje redox (złożone)



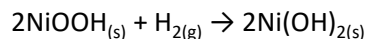
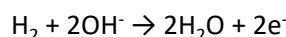
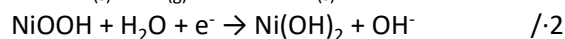
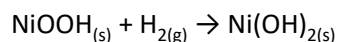
7

Reakcje redox (złożone)



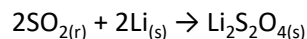
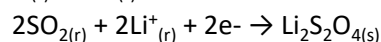
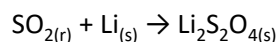
8

Reakcje redox (złożone)



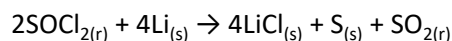
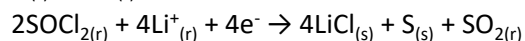
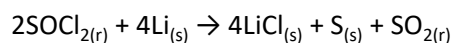
9

Reakcje redox (złożone)



10

Reakcje redox (złożone)



11

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).

12

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.

13

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).

14

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)

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

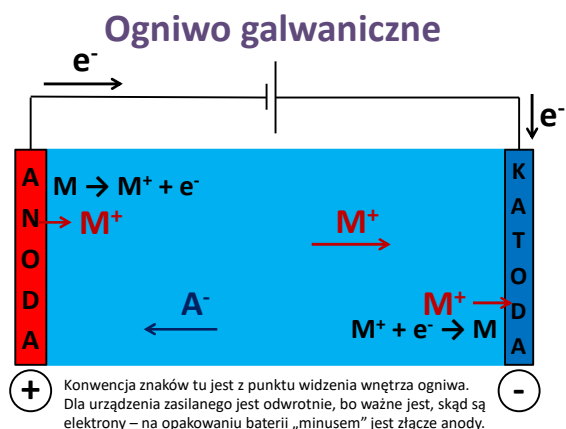
Elektroda, na której zachodzi redukcja, to **katoda**.

15

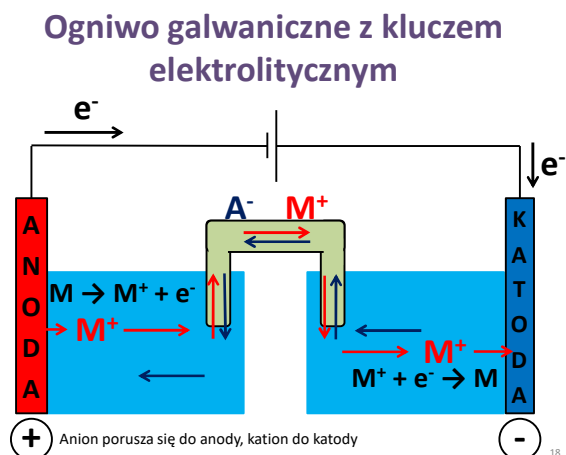
Ogniwo galwaniczne

- 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).

16



17



18

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.

19

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** ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (zapis półogniwa: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$).
- Powyżej potencjału standardowego (danego półogniwa) zachodzi reakcja utleniania (poniżej zachodzi redukcja).

20

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
$(\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-) \quad (2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$			

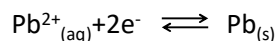
21

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.

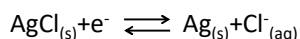
Reakcja:



22

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:

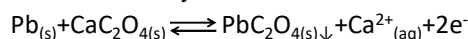


Stabilny potencjał – nadaje się na referencję.

23

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 reagują tworząc nierozpuszczalną sól I, ale roztwarza się w ten sposób sól II. Reakcja:

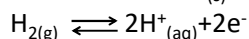


Stabilny potencjał – nadaje się na referencję.

24

Rodzaje półogniwa

- 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:



25

Siła elektromotoryczna ogniwa

- Oblicza się ją z różnicy potencjałów półogniwa, tzn. od wyższego potencjału odejmuje się niższy:
 $\text{SEM} = E_2 - E_1$ (stąd SEM jest zawsze większy od 0)
- Oprócz **standardowych potencjałów półogniwa** (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).

26

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 półogniwa;

$c_{\text{ox/red}}$ – 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.

27

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:
 $E = -3,04 + 0,0592 \cdot \log(0,01) =$
 $= -3,04 + 0,0592 \cdot (-2) = -3,1582\text{ [V]}$

28

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. 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 redukować, 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 redukować a srebro utleniało!

29

Stężenie a potencjał

Wpływ stężenia na potencjał elektrody wynika z wpływu, jakie ma stężenie na otoczenie elektrody.

Np. gdy jon ma się redukować do metalu, wówczas niskie stężenie powoduje, że bardzo trudno o zajście tej reakcji, a wysokie, że łatwo.

I odwrotnie, gdy metal ma się utleniać do jonu, to niskie stężenie powoduje, że bardzo chętnie będzie się utleniał (duży potencjał chemiczny z racji różnic w stężeniu jonu), a wysokie stężenie, że mniej chętnie (już jest duże stężenie, więc gradient/różnica potencjału jest niższa).

30