

## Elektrochemia

Takie nie mające na pozór nic wspólnego procesy jak spalanie, oddychanie, fotosynteza czy korozja, są w istocie blisko ze sobą powiązane. W każdym z nich można wyróżnić etap, w którym następuje przekazanie elektronu (czasem z grupą atomów) pomiędzy dwoma związkami. Reakcje, w których następuje przeniesienie elektronu – czyli **reakcje redoks** – stanowią razem z reakcjami przeniesienia protonu – czyli reakcjami kwasowo-zasadowymi – dużą część wszystkich reakcji spotykanych w chemii. Reakcje redoks mają olbrzymie znaczenie praktyczne, nie tylko dlatego, że leżą u podstaw wielu procesów biologicznych i przemysłowych, lecz również z tego względu, że stanowią podstawę wytwarzania energii elektrycznej w reakcji chemicznej, a także otwierają możliwość badania reakcji za pomocą pomiarów wielkości elektrycznych.

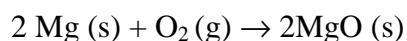
W elektrochemii można wyróżnić dwa główne działy: termodynamikę procesu elektrochemicznego, w którym heterogeniczny układ elektroda-elektrolit znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej i kinetykę elektrochemiczną zajmująca się opisem praw rządzących zmianami procesu elektrochemicznego w czasie. Zaznaczyć należy, że pod pojęciem procesu elektrochemicznego mamy na myśli zespół zjawisk związany z procesem wymiany ładunku na granicy faz pomiędzy elektrodą (gdzie nośnikami ładunku są elektrony) i elektrolitem (w którym nośnikami ładunku są jony).

Pomiary elektrochemiczne są szeroko stosowane w chemii nieorganicznej do termodynamicznej oceny możliwości przebiegu reakcji i trwałości związków, a także w fizjologii, do szczegółowej analizy mechanizmu przekazywania sygnału w neuronach.

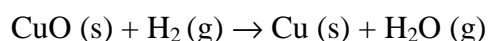
### Reakcje cząstkowe i półogniwa

Reakcja redoks jest procesem, w którym następuje przeniesienie elektronów od cząsteczek (atomów, jonów) jednego związku do cząsteczek związku drugiego. W wyniku przeniesienia elektronu następuje zmiana stopnia utlenienia pierwiastków w tych związkach.

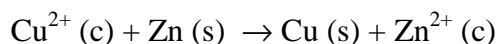
Reakcja redoks jest sumą dwóch reakcji składowych: utraty elektronów (w niektórych przypadkach także i atomów) przez jedną cząsteczkę i przyłączenia ich przez drugą cząsteczkę. Utratę elektronów nazywamy **utlenianiem** i utożsamiamy ją ze zwiększeniem stopnia utleniania któregoś z pierwiastków. Przyłączenie elektronów oznacza zmniejszenie stopnia utlenienia któregoś z pierwiastków. Przeniesieniu elektronów może towarzyszyć przeniesienie atomów (jak w reakcji utlenienia  $\text{PCl}_3$  do  $\text{PCl}_5$  lub  $\text{NO}_2^-$  do  $\text{NO}_3^-$ ). Konieczność zerwania i utworzenia nowych wiązań kowalencyjnych w niektórych reakcjach redoks jest jedną z przyczyn, dla których osiągają one stan równowagi nieraz dość powoli (często znacznie wolniej niż reakcje przeniesienia protonu między kwasem a zasadą). Związek (lub pierwiastek) działający jako donor elektronu nazywamy **reduktorem** lub **czynnikiem redukującym**. Oddanie elektronu (elektronów) powoduje zwiększenie stopnia utlenienia co najmniej jednego pierwiastka wchodzącego w skład reduktora. **Utleniaczem** lub **czynnikiem utleniającym** nazywamy związek działający jako akceptor elektronu (elektronów). Stopień utlenienia przynajmniej jednego pierwiastka wchodzącego w skład akceptora ulega przy tym obniżeniu. Przykładem reakcji redoks może być spalanie magnezu w tlenie:



w którym magnez gra rolę reduktora (utleniając się do jonu  $Mg^{2+}$ ), a tlen – utleniacza (redukuje się od  $O^{2-}$ ). Innym przykładem jest redukcja wodorem tlenku metalu:



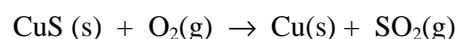
W tej reakcji reduktorem jest wodór, a utleniaczem tlenek miedzi (II). W obu reakcjach przeniesieniu elektronu towarzyszy przeniesienie atomu. Reakcją, w której następuje przeniesienie wyłącznie elektronów jest wytrącenie metalicznym cynkiem miedzi z roztworów jej soli.



Tutaj utleniaczem są jony  $Cu^{2+}$ , a reduktorem Zn.

### Zadanie 1.

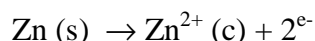
Określ, które substancje uległy utlenianiu, a które redukcji w reakcji:



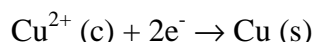
[Odpowiedź: redukcji:  $Cu(II)$  do  $Cu(0)$ ; utlenieniu:  $S^{2-}$  do  $S(IV)$ ]

Reakcja redoks jest sumą cząstkowych reakcji utleniania i redukcji. Na przykład reakcja redoks redukcji jonów  $Cu^{2+}$  cynkiem jest sumą dwóch reakcji cząstkowych:

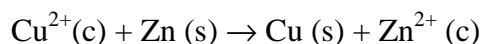
- utlenienie Zn:



-- redukcja  $Cu^{2+}$ :



Reakcją cząstkową, w której przeniesieniu elektronu towarzyszy przeniesienie atomu, jest:



Reakcje cząstkowe są tworamami myślowymi. Reakcje te nie przebiegają (poza specjalnymi przypadkami) jako prosta wymiana elektronu między dwiema cząsteczkami (atomami, jonami); normalnie ich mechanizm jest znacznie bardziej złożony i nie uczestniczy w nim wolny elektron. Uważamy, że elektrony znajdują się w tych pomyślanych reakcjach „w stadium wymiany” i nie przypisujemy im określonego stanu.

Formy: utleniona i zredukowana występujące w reakcji cząstkowej tworzą parę redoks oznaczoną symbolem Ox/Red, np.:  $Cu^{2+}/Cu$ ,  $Zn^{2+}/Zn$ . Przyjmiemy ogólny zapis:

para redoks: Ox/Red

reakcja cząstkowa:  $Ox + ve^- \rightarrow Red$

### Przykład: Przedstawienie reakcji za pomocą reakcji cząstkowych

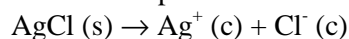
Przedstaw rozpuszczanie  $AgCl(s)$  jako różnicę dwóch cząstkowych reakcji redukcji. Proces ten nie jest reakcją redoks, gdyż stopień utlenienia obu pierwiastków pozostaje nie zmieniony. Mimo to można go wyrazić przez reakcje cząstkowe.

### Strategia rozwiązania

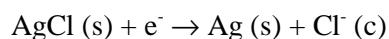
Aby rozłożyć reakcję na reakcje cząstkowe, należy określić reagent ulegający redukcji oraz produkt redukcji i napisać równanie odpowiedniej reakcji cząstkowej. Chcąc znaleźć drugą reakcję cząstkową, możemy odjąć od znalezionego równania równanie reakcji sumarycznej, a wynik tak przekształcić, by w równaniu stechiometrycznym nie występował znak minus. Gdy reakcja całkowita nie jest reakcją redoks, produkt redukcji nie występuje po prawej stronie jej równania, lecz zazwyczaj można przewidzieć jego naturę.

### Rozwiązanie

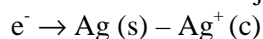
Równanie reakcji rozpuszczania ma postać



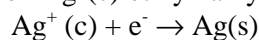
Gdy jako substancję podlegającą redukcji wybierzemy AgCl, wówczas reakcja redukcji AgCl do metalicznego srebra będzie



Odejmując od tego równania równanie reakcji sumarycznej, otrzymamy



a po dodaniu do obu stron  $\text{Ag}^+(\text{c})$  otrzymamy równanie drugiej cząstkowej reakcji redukcji



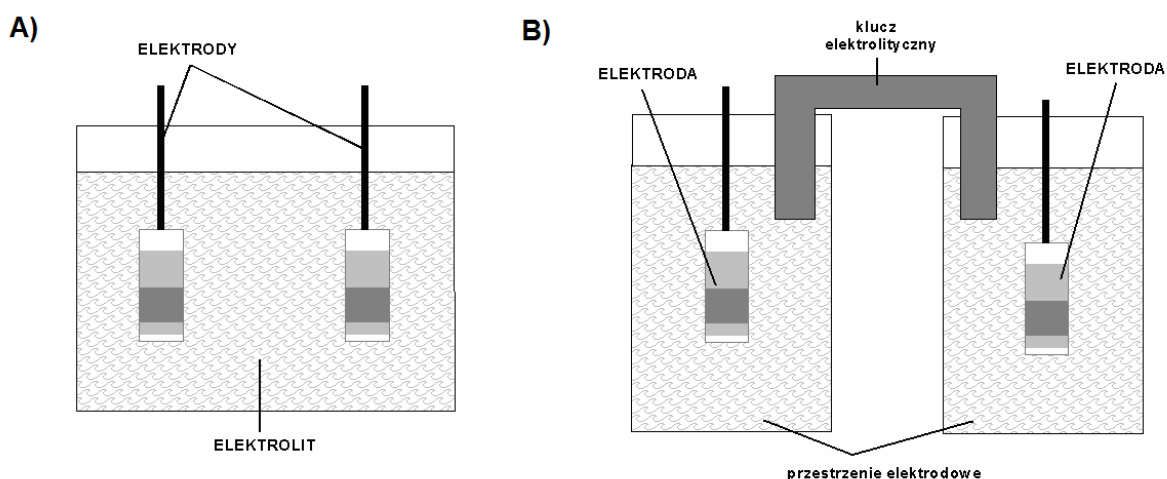
### Zadanie 2

Przedstaw reakcję tworzenia  $\text{H}_2\text{O}$  z  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  w kwaśnym roztworze wodnym jako różnicę dwóch cząstkowych reakcji redukcji:



### Ogniwa galwaniczne

Najbardziej znanym urządzeniem wykorzystującym reakcje elektrochemiczne jest **ogniwo galwaniczne**, które pozwala badać reakcje chemiczne na drodze pomiarów wielkości elektrycznych. Ogniwo składa się z dwóch przewodników elektronowych (elektrod) zanurzonych w elektrolicie (przewodniku jonowym), którym może być roztwór (ciecz) lub ciało stałe (rys. 1).



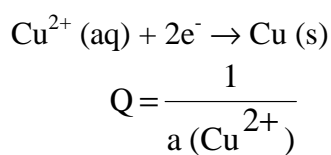
Rys 1. Dwie elektrody zanurzone w elektrolicie stanowią ogniwo (A); dwa półogniwa których roztwory elektrodowe połączone są kluczem elektrolitycznym stanowią ogniwo (B).

**Elektroda** wraz z otaczającym ją elektrolitem stanowi **półogniwo**. Oba półogniwa mogą mieć wspólny elektrolit (rys. 1A) lub też elektrody mogą być zanurzone w różnych elektrolitach. (rys. 1B). W tym drugim przypadku półogniwa łączy się **kluczem elektrolitycznym**, który zapewnia kontakt elektryczny między nimi, umożliwiając przepływ elektronów. Oba elektrolity mogą być też w bezpośrednim kontakcie (np. przez porowatą przegrodę), lecz obecność takiej ciekłej granicy faz komplikuje interpretację wyników pomiarów i przypadek ten w dalszych rozważaniach pominiemy.

**Ogniwo galwaniczne** wytwarza energię w wyniku przebiegającej w nim samorzutnej reakcji chemicznej. Urządzenie zbudowane w taki sam sposób jak ogniwo, lecz w którym przebieg niesamorzutnej reakcji zostaje wymuszony przez przyłączenie elektrod do zewnętrznego źródła prądu stałego nazywamy elektrolizerem, a zachodzące w nim procesy **elektrolizą**. Dostępne w handlu baterie: suche ogniwa, ogniwa rtęciowe, akumulatory niklowo-kadmowe stosowane do zasilania urządzeń elektrycznych, są ogniwami galwanicznymi wytwarzającymi energię elektryczną w wyniku samorzutnych reakcji zachodzących między reagentami wprowadzonymi do baterii w procesie produkcji. Specjalny rodzaj ogniw galwanicznych stanowią ogniwa paliwowe, w których reagenty (takie jak wodór i tlen lub metan i tlen) są dostarczane w sposób ciągły podczas pracy ogniwa. Ogniwa paliwowe są stosowane w załogowych statkach kosmicznych, a firmy rozprowadzające gaz opałowy liczą, że w przyszłości ogniwa paliwowe staną się wygodnym i poręcznym źródłem elektryczności w domach. Węgorz elektryczny i sum elektryczny stanowią biologiczną wersję ogniwa paliwowego, w której paliwem jest pokarm, a ogniwami zmodyfikowane komórki mięśni. Elektrolizery są stosowane do rozkładu wody na wodór i tlen (proces niesamorzutny) i do otrzymywania na skalę przemysłową glinu z tlenku glinu metodą Halla. Elektroliza jest również jedyną przemysłową metodą produkcji fluoru.

Związek, jaki zachodzi między elektrochemią, a termodynamiką, wynika z faktu, że ogniwo galwaniczne stanowi urządzenie zdolne do czerpania energii samorzutnej reakcji na sposób pracy nieobjętościowej. Wiadomo, że maksymalna praca nieobjętościowa, jaką można uzyskać w danym procesie, jest równa wartości  $\Delta G$  tego procesu (zmiana entalpii swobodnej).

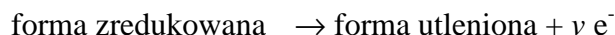
W termodynamicznym opisie układów, w których przebiega reakcja chemiczna, dogodnie jest przedstawiać skład za pomocą ilorazu reakcji  $Q$ . Jest to uzasadnione tym, że wielkość ta pojawia się w szeregu wzorów, w szczególności zaś w wyrażeniu opisującym entalpię swobodną reakcji  $\Delta_r G$ . Zobaczymy, że również reakcje zachodzące na elektrodzie korzystnie jest przedstawić za pomocą ilorazu odpowiedniej reakcji cząstkowej. Wielkość tę definiuje się analogicznie jak iloraz reakcji sumarycznej, pomijając jedynie elektron występujący w równaniu. Tak więc dla reakcji cząstkowej pary redoks  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  napiszemy



przy czym, o ile roztwór jest bardzo rozcieńczony  $a(\text{Cu}^{2+}) \approx [\text{Cu}^{2+}] / (\text{mol} \times \text{l}^{-1})$ , natomiast dla czystych ciał stałych (tu – metalicznej miedzi)  $a = 1$ . Zastąpienie aktywności stężeniem molowym jest, w przypadku roztworów jonowych, bardzo ryzykownym uproszczeniem i w miarę możliwości należy go unikać.

## Reakcje na elektrodach

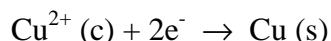
W ogniwie na jednej elektrodzie zachodzi cząstkowa reakcja utleniania, na drugiej elektrodzie – cząstkowa reakcja redukcji. W trakcie przebiegu reakcji elektrony uwolnione w cząstkowej reakcji utleniania:



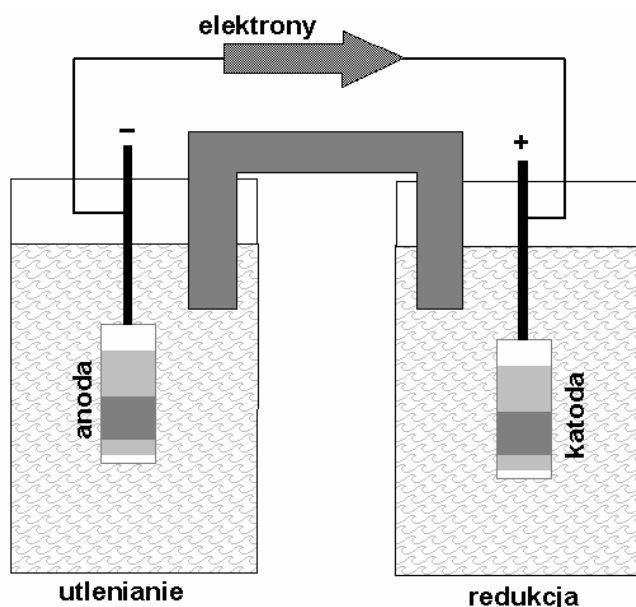
zachodzącej w jednym półogniwie przepływają w zewnętrznym obwodzie do drugiej elektrody, wywołując zachodzącą na niej reakcję redukcji



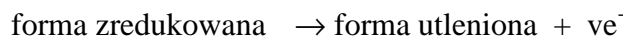
Elektrony te wędrują przez obwód zewnętrzny i, jeżeli drugim półogniwem jest elektroda miedziana w roztworze siarczynu miedzi (II), redukują na elektrodzie jony  $\text{Cu}^{2+}$



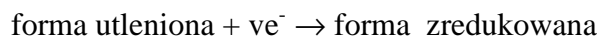
Elektrodę, na której zachodzi utlenianie, nazywamy **anoda**, a tę na której zachodzi redukcja - **katoda** (rys. 2 przedstawia anodę i katodę z zaznaczonym kierunkiem przepływu elektronów).



*Reakcja anodowa:*



*Reakcja katodowa:*

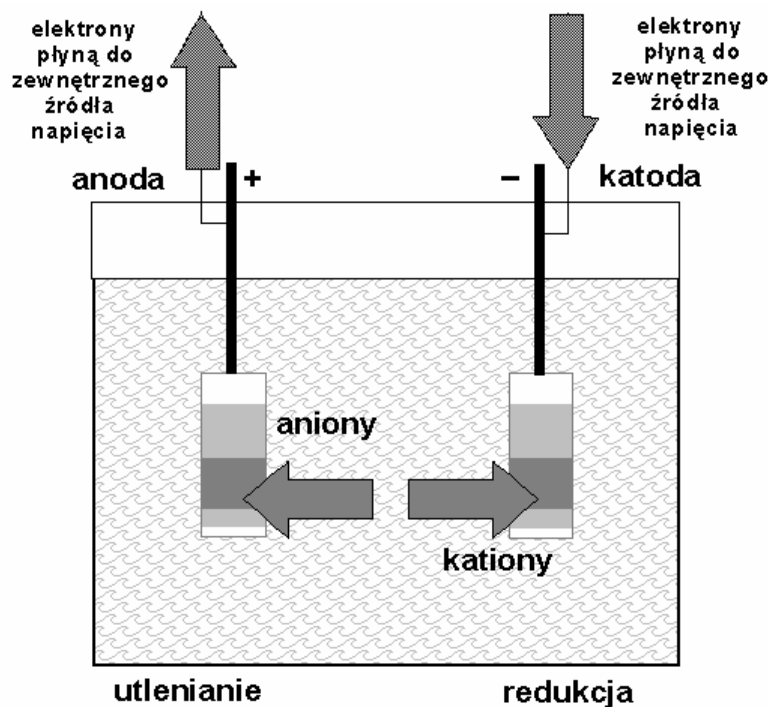


W ogniwie galwanicznym katoda wykazuje wyższy potencjał niż anoda, gdyż substancja ulegająca redukcji odbiera elektrony z elektrody (katody), nadając jej ładunek dodatni (odpowiadający wyższej wartości potencjału).

Na anodzie, w reakcji utleniania, następuje przekazanie elektronów elektrodzie powodujące pojawienie się ładunku ujemnego (co odpowiada niższej wartości potencjału elektrody).

W elektrolizerze anoda (z definicji) również jest elektrodą, na której zachodzi utlenianie, lecz w tym przypadku trzeba wymusić na utlenianej substancji oddanie elektronu, gdyż utlenianie nie zachodzi samorzutnie. Podobnie, katoda musi stanowić rezerwuuar elektronów, aby możliwe było wymuszenie reakcji redukcji. Tak więc anoda

elektrolizera ma wyższy potencjał niż katoda, dzięki czemu elektrony „zassane” na niej mogą zostać skierowane do katody (co pokazano na rys. 3).

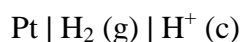


### Rodzaje półogniw

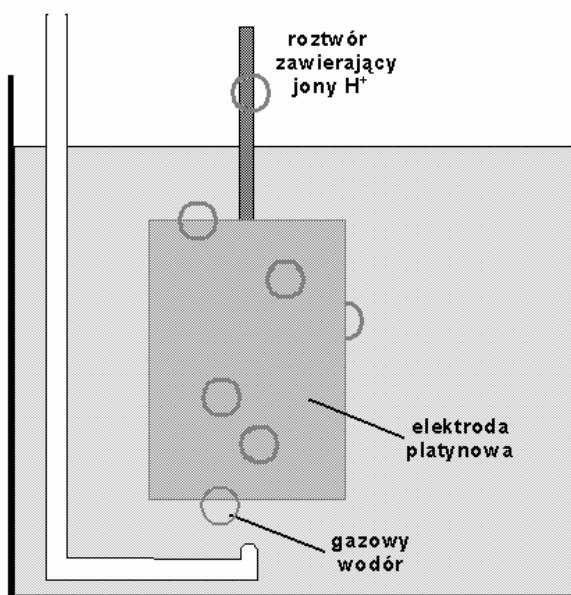
Półogniwo to układ złożony z dwóch lub więcej faz, w tym jednej przewodzącej elektrony (tak zwanej elektrody) i innej będącej przewodnikiem jonowym (elektrolit w roztworze lub w stanie stopionym). Na granicy fazy przewodzącej elektrony i przewodnika jonowego następuje określone przez oddziaływania elektrostatyczne specyficzne uporządkowanie elektronów, jonów i dipoli, połączone niekiedy z adsorpcją jonów i/lub cząsteczek dipolowych

Najprostsze półogniwa powstają przez wprowadzenie elektrody metalicznej (M) do roztworu soli zawierającej kationy tego metalu ( $\text{Me}^{n+}$ ) metalu. Określa się je nazwą **półogniw I rodzaju** i symbolicznie zapisuje się jako:  $\text{Me}^{n+} | \text{Me}$  (np.  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ ;  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ ). Ponieważ na powierzchni elektrody ustala się równowaga w reakcji z udziałem kationu, półogniwa takie często określa się mianem **odwracalnych względem kationu**.

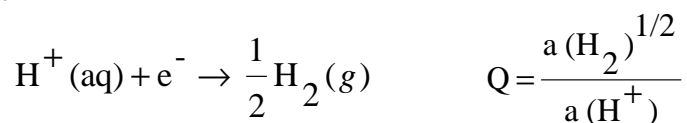
Do tej grupy zalicza się również **półogniwa gazowe**, w których gaz znajduje się w równowadze ze swoimi jonami w obecności chemicznie biernego metalu. Metal, którym często jest platyna, działa jako dostawca lub odbiorca elektronów, lecz nie jest reagentem w reakcji (choć może działać w niej jako katalizator). Szczególnie ważnym przykładem takiego półogniwa jest półogniwo wodorowe (rys. 4) w którym strumień banieczek wodoru przechodzi przez wodny roztwór zawierający jony wodorowe, odpływając elektrodę platynową. Parą redoks jest tutaj para  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Półogniwo to zatem symbolicznie możemy zapisać jako:



Linie pionowe w tym zapisie oznaczają granice faz (w tym przypadku granicę między metalem, a gazem i między gazem, a roztworem jonów). Zwróć uwagę, że kolejność zapisu reagentów na schemacie: Red | Ox jest przeciwna niż w zapisie pary redoks.



W półogniwie wodorowym, gdy zostanie połączone z innym półogniwem tworząc ogniwo, może zachodzić reakcja redukcji lub utleniania w zależności od doboru drugiego półogniwa i tym samym od kierunku, w jakim przebiega reakcja sumaryczna. Gdy zachodzi w nim redukcja (półogniwo jest wówczas dodatnim biegunem ogniwa), cząstkową reakcją półogniwa jest



gdzie  $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) / p^\ominus$ . Dla ciśnień gazu zbliżonych do ciśnienia atmosferycznego można z dobrym przybliżeniem zastąpić jego aktywność ciśnieniem cząstkowym.

Elektroda wodorowa stanowi standardową elektrodę odniesienia względem której określone są potencjały innych półogniw. Jej standardowy potencjał przyjmuje się za równy 0 (aktywność wodoru jak i jonów wodorowych jest równa 1).

Elektroda wodorowa jest także odwracalna względem kationu. W przypadku innych elektrod gazowych, np.:  $\text{Cl}_{2(\text{g})} | \text{Cl}^-_{(\text{c})}$ ,  $\text{OH}^-_{(\text{c})} | \text{O}_{2(\text{g})}$  równowaga ustala się względem anionu dlatego też określa się je jako elektrody pierwszego rodzaju, odwracalne względem anionu.

### Przykład

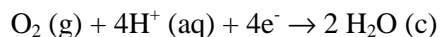
Zapisz cząstkową reakcję redukcji tlenu w kwaśnym roztworze wodnym oraz wyrażeniem przedstawiające iloraz tej reakcji.

### *Strategia rozwiązania*

Napisz równanie reakcji cząstkowej, a następnie wyraż iloraz reakcji przez aktywności reagentów i odpowiednie współczynniki stechiometryczne, kładąc liczniku wielkości odnoszące się do produktów, w mianowniku zaś – do substratów. W wyrażeniu na Q nie występują reagenty tworzące czyste (lub prawie czyste) fazy ani elektrony.

### Rozwiązanie

Równanie reakcji redukcji  $O_2$  w kwaśnym roztworze ma postać



Iloraz reakcji wyraża więc ułamek

$$Q = \frac{1}{a(O_2) a(H^+)^4} \approx \frac{p^\theta}{p(O_2) a(H^+)^4}$$

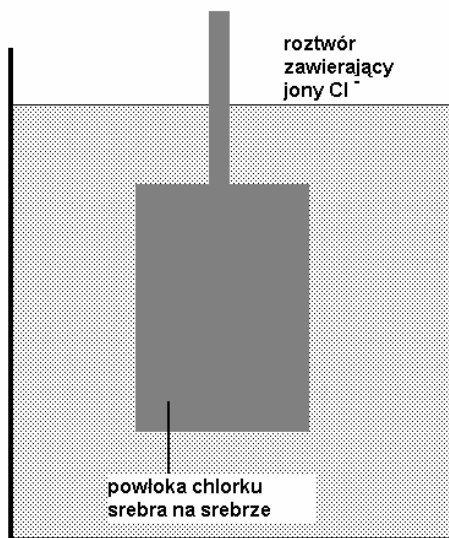
### Zadanie 3

Napisz równanie reakcji cząstkowej oraz iloraz tej reakcji cząstkowej oraz iloraz tej reakcji dla gazowego półogniwa chlorowego.

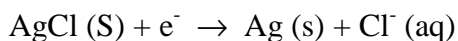
[Odpowiedź:  $Cl_2 (g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^- (c)$

$$Q = a(Cl^-)^2 / a(Cl_2)]$$

**Półogniwo drugiego rodzaju** składa się z metalu (M) pokrytego porowatą warstwą nierozpuszczalnej soli tego metalu (MX) i zanurzonego w roztworze, który zawiera jony wspólne z solą trudną rozpuszczalną ( $X^-$ ), (rys. 5).



Półogniwo takie zapisujemy schematem:  $M | MX | X^-$ . Jako przykład może służyć półogniwo chlorosrebrowe:  $Ag | AgCl | Cl^-$ , którego reakcję cząstkową przedstawia wyrażenie



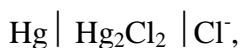
$$Q = a(Cl^-)$$

Należy zwrócić uwagę, że iloraz (a także i potencjał półogniwa) zależy od aktywności jonów chlorkowych w roztworze. Dlatego też określane są mianem elektrod odwracalnych względem wspólnego anionu.

Elektrody drugiego rodzaju są dobrze odwracalne, trwałe i mają stały potencjał. Z tego też powodu często są stosowane jako elektrody porównawcze w pomiarach potencjałów innych półogniw. Oprócz wspomnianej elektrody chlorosrebrowej, w praktyce bardzo często



używana jest elektroda kalomelowa, która stanowi rtęć (Hg), pokryta pastą z kalomelu ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) z domieszką rtęci zanurzona w roztworze zawierającym jony  $\text{Cl}^-$  (np.  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$ ):



**Przykład** Zapis reakcji cząstkowej półogniwa drugiego rodzaju

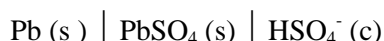
Zapisz równanie reakcji cząstkowej i iloraz reakcji dla półogniwa drugiego rodzaju: ołów – siarczan ołowiu (II), w którym w roztworze jonów wodorosiarczanowych zachodzi redukcja do metalicznego ołowiu.

*Strategia rozwiązania*

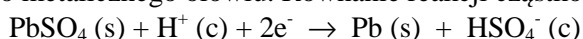
Rozpocznij od zdefiniowania związku, który ulega redukcji, i zapisz równanie reakcji. Do bilansu, w celu jego zamknięcia, wprowadź cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ , o ile potrzebne będą atomy O, a jony wodorowe (ponieważ roztwór jest kwaśny), jeżeli potrzebne będą atomy H, oraz odpowiednią liczbę elektronów. Następnie wyraż iloraz reakcji przez aktywności i współczynniki stechiometryczne, pomijając reagenty stanowiące czyste fazy stałe lub ciekłe; aktywności produktów powinny pojawić się w liczniku, substratów – w mianowniku.

*Rozwiązanie*

W półogniwie o schemacie



Pb (II) ulega redukcji do metalicznego ołowiu. Równanie reakcji cząstkowej półogniwa ma postać



a iloraz reakcji

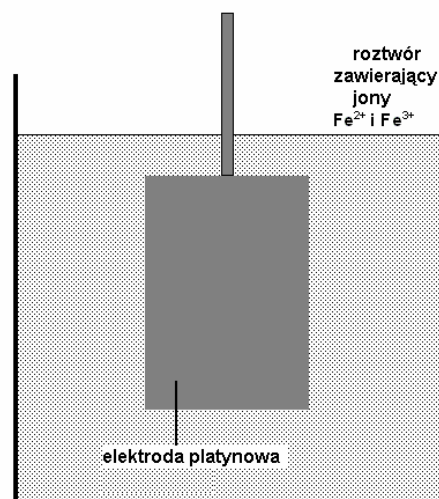
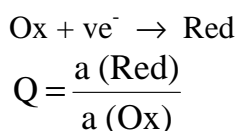
$$Q = \frac{a(\text{HSO}_4^-)}{a(\text{H}^+)}$$

Zadanie 4

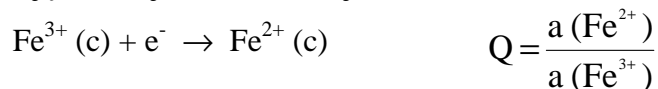
Napisz równanie reakcji cząstkowej i iloraz reakcji dla półogniwa kalomelowego:  $\text{Hg} (c) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (s) \mid \text{Cl}^-$ , w którym chlorek rtęci (I) (kalomel) ulega redukcji do rtęci metalicznej w obecności jonów chlorkowych.

[ Odpowiedź:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} (c) + 2\text{Cl}^- (c)$ ,  $Q = a(\text{Cl}^-)^2$  ]

Pomimo tego, że w każdym półogniwie zachodzą reakcje redoks, to nazwa **półogniwa redoks** zarezerwowana jest wyłącznie dla półogniw, w których oba składniki pary redoks znajdują się w roztworze, a elektrodę stanowi metal chemicznie bierny (rys. 6). Przykładem pary redoks, w które składniki różnią się jedynie stopniem utlenienia pierwiastka, jest  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ . W przypadku ogólnym możemy napisać:

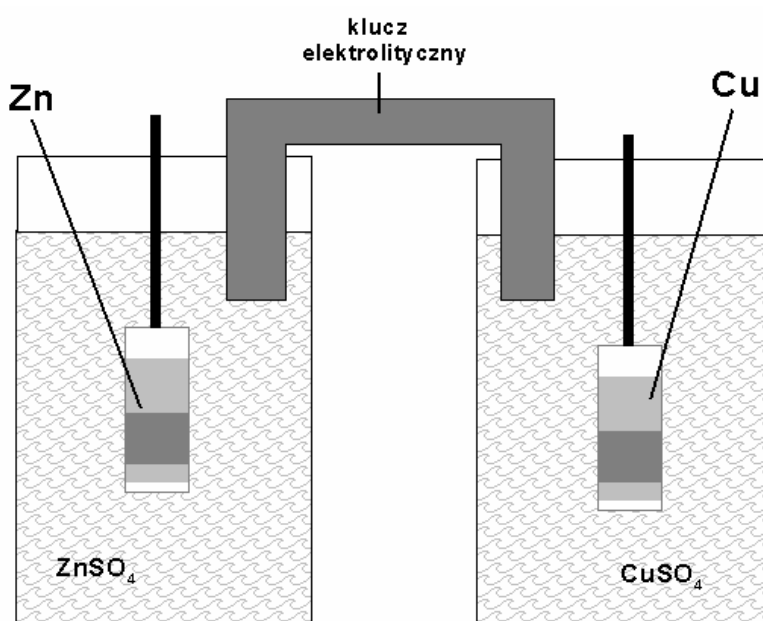


Półogniwo zapisuje się schematem M|Red, Ox, gdzie M jest chemicznie biernym metalem (zwykle platyna), który pozostaje w kontakcie z roztworem. Półogniwo, w którym występuje para redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , zapiszemy zatem jako:  $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(\text{c}), \text{Fe}^{3+}(\text{c})$ , a odpowiadającą mu cząstkową reakcję redukcji i iloraz reakcji:



### Rodzaje ogniw

W najprostszym typie ogniwa galwanicznego roztwór elektrolitu jest w obu półogniwach jednakowy (jak na rys. 1A). W niektórych przypadkach należy zanurzyć elektrody w różnych roztworach, jak np. w ogniwie Daniella (rys. 7), w którym parą redoks jednego półogniwa jest  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , a drugiego –  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .



Ryc. 7. Ogniwo cynkowo-miedziowe z kluczem elektrolitycznym; w skonstruowanym po raz pierwszy (1836 r.) przez Johna Daniella'ego ogniwie, elektrody były oddzielone porowatą membraną.

Ogniwa elektrochemiczne można podzielić na ogniwa chemiczne i stężeniowe. W **ogniwie chemicznym** procesem samorzutnym jest reakcja redoks, w której następuje przemiana energii reakcji chemicznej w energię elektryczną. Natomiast w **ogniwie stężeniowym**, którego budowa przypomina ogniwo z rys.1B, elektrody są takie same natomiast oba półogniwa różnią się jedynie stężeniem elektrolitu. Po zwarciu elektrod w takim ogniwie następuje samorzutny proces wyrównywania się stężeń w obu półogniwach i to on jest źródłem pracy elektrycznej. Ogniwo takie może być modelem neuronu, w którym błona komórkowa rozdziela roztwory różniące się stężeniem jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . W **elektrodowym ogniwie stężeniowym** same elektrody gazowe mają różne stężenia, np. elektrody gazowe różniące się ciśnieniem gazu lub elektrody amalgamatowe, w których różne są stężenia amalgatu (roztworu metalu w rtęci).

### Potencjał dyfuzyjny

W ogniwie, w którym stykają się dwa roztwory różnych elektrolitów bądź dwa roztwory tego samego elektrolitu różniące się stężeniami, występuje dodatkowa różnica potencjałów zwana **potencjałem dyfuzyjnym**,  $E_d$ . Jest to różnica potencjałów panujących po obu stronach granicy faz ciekłych. Wytwarza się ona na skutek dyfuzji jonów, z roztworu elektrolitu o większym stężeniu do roztworu bardziej rozcieńczonego. Jeżeli ruchliwości anionów i kationów i związane z nimi współczynniki dyfuzji 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.

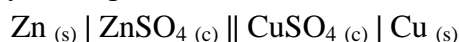
Wartość potencjału dyfuzyjnego można zmniejszyć (do ok. 1-2 mV), łącząc oba półogniwa za pomocą klucza elektrolitycznego utworzonego z żelu agarowego zawierającego nasycony roztwór soli (zazwyczaj KCl), jak to pokazano na rys. 1B czy rys. 7. Skuteczność klucza elektrolitycznego w eliminacji potencjału dyfuzyjnego opiera się na fakcie, że potencjały dyfuzyjne na obu końcach klucza prawie nie zależą od wartości stężenia roztworów półogniw, znacznie bardziej rozcieńczonych niż elektrolit w kluczu, dzięki czemu prawie znoszą się wzajemnie. Elektrolit w kluczu powinien być tak dobrany, aby nie wchodził w reakcję z elektrolitem półogniw, a jony elektrolitu miały zbliżoną ruchliwość.

### Zasady zapisu ogniwa. Napięcie ogniwa

Sposób zapisywania schematu ogniwa, został ustalony w 1953 r. na konferencji IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) w Sztokholmie. Według tych zaleceń każdą granicę faz zaznaczamy pionową kreską, natomiast podwójną pionową linią zaznaczamy granicę faz, na której (jak zakładamy) został wyeliminowany potencjał dyfuzyjny (czyli zastosowano klucz elektrolityczny). Ustalono, że anodę zapisuje się po lewej stronie schematu, a katodę po prawej:



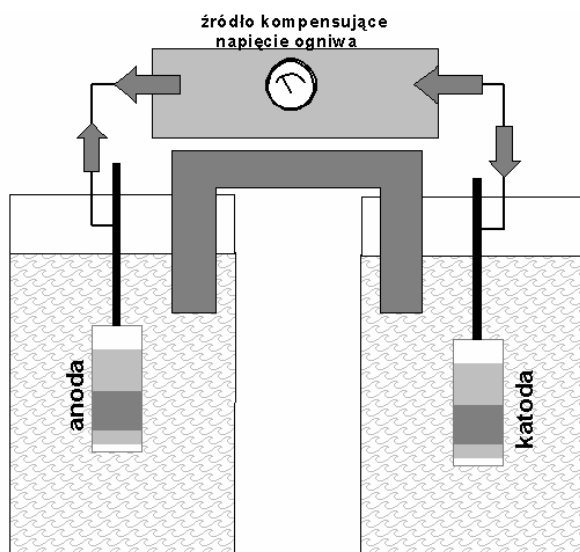
Tak więc ogniwo przedstawione na rys. 7, w którym lewe półogniwo stanowi cynk w roztworze siarczanu cynku, a prawe miedź w roztworze siarczanu miedzi (II), zapiszemy



Ogniwo galwaniczne pracuje w taki sposób, że elektrony uwalniane w cząstkowej reakcji utleniania w lewym półogniwie są oddawane elektrodzie, a następnie zużywane w cząstkowej reakcji redukcji zachodzącej na elektrodzie półogniwa prawego. Dopóki reakcja sumaryczna nie osiągnie stanu równowagi, dopóty cząstkowa reakcja utleniania „pcha” elektrony do obwodu zewnętrznego, a cząstkowa reakcja redukcji „wyciąga je z niego. Jeżeli reakcja nie jest w stanie równowagi, to ogniwo może wykonywać pracę elektryczną związaną

z napędzanym przez reakcję przepływem elektronów w obwodzie zewnętrznym. Praca, jakiej dostarcza przepływ danej liczby elektronów, zależy od różnicy potencjałów panującej między elektrodami ogniwa. Tę różnicę potencjałów nazywamy **napięciem ogniwa** i mierzymy w woltach (V). Jeżeli napięcie ogniwa jest duże (np. 2 V), to duża jest też praca elektryczna, jaką może wykonywać przepływ określonej liczby elektronów między biegunami ogniwa; jeżeli napięcie ogniwa jest małe (np. 2 mV), to przepływ tej samej liczby elektronów spowoduje wykonanie jedynie niewielkiej pracy. Ogniwo w którym reakcja osiągnęła stan równowagi, nie może wykonać pracy i jego napięcie jest równe zero.

Maksymalna praca elektryczna ( $W_e$ ), którą może wykonać układ (w tym przypadku – ogniwo), jest określona wartością  $\Delta G$  i można ją uzyskać tylko wtedy, gdy proces przebiega w sposób odwracalny. W przypadku ogniwa odwracalność można osiągnąć, przyłączając do jego elektrod zewnętrzne źródło napięcia (inne ogniwo lub źródło prądu stałego) o napięciu skierowanym przeciwnie i dokładnie równym napięciu wytwarzanemu przez ogniwo.. Różnica potencjałów zmierzona w warunkach zrównoważenia napięcia ogniwa zewnętrznym źródłem napięcia nosi nazwę **napięcia ogniwa w warunkach bezprądowych**. Dawniejszą nazwą tej wielkości (wciąż szeroko stosowaną) jest **siła elektromotoryczna ogniwa (SEM)**. Siłę elektromotoryczną ogniwa mierzy się, równoważąc ją przyłożoną z zewnątrz różnicą potencjałów przeciwwstawiającą się reakcji ogniwa. Gdy w obwodzie zewnętrznym nie ma przepływu prądu, różnica potencjałów równa jest SEM. Rys. 8 przedstawia pomiar siły elektromotorycznej.



$$SEM = E_{\text{katody}} - E_{\text{anody}}$$

Między siłą elektromotoryczną a entalpią swobodną reakcji ogniwa,  $\Delta G$ , ogniwo się znajduje (stężenie reagentów, temperatura i ciśnienie), zachodzi związek:

$$\Delta G = -v FE$$

w którym  $v$  jest współczynnikiem stechiometrycznym elektronów (traktowanym zawsze jako liczba dodatnia) w reakcjach cząstkowych składających się na sumaryczną reakcję ogniwa. Ponieważ równanie tej reakcji musi być zbilansowane, współczynniki stechiometryczne elektronów w obu reakcjach cząstkowych muszą być jednakowe, tak że nie pojawia się niepewność co do doboru wartości  $v$ . Na przykład w reakcji omawianego już ogniwa Daniella  $v = 2$ . Wielkość  $F$  w równaniu jest stałą Faradaya i przedstawia ładunek elektryczny mola elektronów:

$$F = eN_A = 96\,485 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}$$

C - oznacza kulomb, jednostkę ładunku.

Warto zapamiętać, że:  $1 \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1 \text{ J}$

Równanie  $\Delta G = -vFE$  oznacza, że jeżeli znamy entalpię swobodną reakcji dla określonego składu reagentów, to możemy obliczyć odpowiadającą temu składowi wartość siły elektromotorycznej i podobnie w przypadku odwrotnym. Wynika stąd, że dysponujemy obecnie metodą pomiaru entalpii swobodnej reakcji przebiegającej w układzie o zadanym składzie. Zgodnie z zapisem tego równania wynika, że gdy siła elektromotoryczna jest dodatnia, to entalpia swobodna jest ujemna – zatem obie te zależności odpowiadają samorzutnemu przebiegowi reakcji ogniwa.

### Równanie Nernsta

Entalpia swobodna reakcji zależy od składu mieszaniny reagującej, a mianowicie

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$$

W wyrażeniu tym  $\Delta G^\ominus$  przedstawia standardową entalpię swobodną reakcji ogniwa, a Q jest ilorazem reakcji. Dzieląc obustronnie przez  $-vF$  i korzystając z równania  $\Delta G = -vFE$  możemy wyrazić entalpię swobodną reakcji przez siłę elektromotoryczną ogniwa (E), otrzymując:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

W wyrażeniu tym  $E^\ominus$  jest **standardową siłą elektromotoryczną** ogniwa

$$E^\ominus = \frac{\Delta G^\ominus}{vF}$$

Równanie, które wyraża związek między SEM ogniwa a składem układu reagującego, nosi nazwę **równania Nernsta**. Ponieważ w temperaturze 25°C,  $RT/F \approx 25,7 \text{ mV}$ , wygodną postacią równania dla tej temperatury jest:

$$E \approx E^\ominus - \frac{25,7 \text{ mV}}{v} \ln Q$$

Tak więc, jeżeli w reakcji, dla której  $v = 1$ , zwiększymy Q dziesięciokrotnie, to SEM zmaleje o 59,2 mV:

$$E' - E^\ominus \approx (25,7 \text{ mV}) \times (\ln Q' - \ln Q) = -(25,7 \text{ mV}) \times \ln \frac{Q'}{Q} = -(25,7 \text{ mV}) \times \ln 10 = -59,2 \text{ mV}$$

### **Równanie Ernsta dla ogniwa w stanie równowagi**

Bardzo ważny dla chemika jest pewien szczególny przypadek równania Nernsta. Przypuśćmy, że reakcja ogniwa osiągnęła stan równowagi. Wówczas  $Q = K$ , gdzie K jest stałą równowagi reakcji ogniwa. Jednak reakcja w stanie równowagi nie może wykonać pracy, zatem w ogniwie, w którym panuje stan równowagi reakcji, różnica potencjałów elektrod jest równa zero. Kładąc zatem w równaniu Nernsta  $E = 0$  i  $Q = K$ , mamy

$$\ln K = \frac{vFE^\theta}{RT}$$

To bardzo ważne równanie pozwala przewidzieć wartości stałych równowagi na podstawie znajomości standardowych sił elektromotorycznych. Na przykład, ponieważ standardowa SEM ogniwa Daniella wynosi +1,10 V, dla reakcji tego ogniwa (rów. 1)) znajdujemy

$$\ln K = \frac{2(9,6485 \times 10^4 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}) \times (1,10 \text{ V})}{(8,3145 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1})(289,15 \text{ K})} = 85,6$$

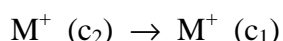
czyli  $K = 1,5 \times 10^{37}$ . Oznacza to, że cynk wypiera całkowicie jony miedzi z roztworu w tym sensie, że stosunek stężenia jonów  $\text{Zn}^{2+}$  do stężenia jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w stanie równowagi jest około  $10^{37}$ . Jeżeli E jest dodatnie, to K jest większe od 1 i w stanie równowagi reakcja ogniwa jest przesunięta w stronę produktów. Gdy E jest ujemne, sytuacja jest odwrotna, K jest mniejsze od 1 i w stanie równowagi przeważają substraty.

### Równanie Nernsta dla ogniwa stężeniowego

To samo postępowanie, które doprowadziło nas do równania Nernsta, możemy powtórzyć w przypadku ogniwa stężeniowego. Rozpatrzmy przypadek ogniwa:



w którym roztwory elektrodowe różnią się stężeniem. Reakcję ogniwa i iloraz reakcji wyrażają:



$$Q = \frac{a_{c1}}{a_{c2}} \quad v = 1$$

Standardowa siła elektromotoryczna ogniwa stężeniowego jest równa zero, gdyż układ, w którym oba półogniwa są identyczne, nie może być źródłem prądu. Zatem, ponieważ  $E^\ominus = 0$ , a  $v = 1$ , SEM ogniwa jest równa

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{c1}}{a_{c2}}$$

Gdy bardziej stężony jest prawy roztwór, wówczas  $E > 0$ . Dodatni znak SEM można skomentować następująco: ogniwo, pracując, dąży do osiągnięcia stanu równowagi, tj. do wyrównania stężeń. Wymaga to, aby w roztworze bardziej stężonym ( $c_2$ ) zachodziła redukcja kationów, a w mniej stężonym ( $c_1$ ) utlenianie M do  $\text{M}^+$ . Taki kierunek reakcji odpowiada właśnie wyższemu potencjałowi elektrody prawego ogniwa.

Biologicznym analogiem ogniwa stężeniowego jest komórka neuronu, której błona wykazuje większą przepuszczalność dla jonów  $\text{K}^+$ , niż dla jonów  $\text{Na}^+$  czy  $\text{Cl}^-$ . Stężenie jonów  $\text{K}^+$  wewnątrz komórki jest od 20 do 30 razy większe niż na zewnątrz i utrzymywanie jest na tym poziomie specjalnym mechanizmem „pompowania”, napędzanym przez ATP i regulowanym przez enzymy. Możemy przewidywać, że gdy układ znajduje się w przybliżeniu w stanie równowagi, różnica potencjałów po obu stronach błony będzie równa

$$E \approx - (27,5 \text{ mV}) \times \ln \frac{1}{20} = 77 \text{ mV}$$

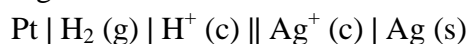
co dość dobrze odpowiada rzeczywistości.

Różnica potencjałów po obu stronach błony komórkowej gra szczególnie ciekawą rolę w przenoszeniu sygnałów nerwowych. Gdy neuron jest w stanie spoczynku, wewnątrz komórki panuje duże stężenie jonów  $K^+$ , a na zewnątrz – duże stężenie jonów  $Na^+$ . Różnica potencjałów panująca w poprzek błony wynosi  $-70$  mV. Gdy na błonę zadziała impuls napięcia ok. 20 mV, jej struktura ulega zmianie i błona staje się przepuszczalna dla jonów  $Na^+$ . W miarę jak jony te wynikają do komórki, maleje różnica potencjałów po obu stronach błony, wyzwalając impuls w sąsiednich częściach błony, który wędruje wzdłuż nerwu. Po przejściu impulsu pompy sodowa i potasowa przywracająca różnicę stężeń tych jonów po obu stronach błony, przygotowując neuron na przyjęcie nowego impulsu.

Tabela1. Potencjały standardowe par redox w temperaturze  $25^{\circ}C$

CZĄSTKOWA REAKCJA REDUKCJI		$E^{\ominus}$ [V]
Utleniacz	Reduktor	
$F_2$	$+ 2e^- \rightarrow 2F^-$	+ 2,87
$S_2O_8^{2-}$	$+ 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+ 2,05
$Au^+$	$+ e^- \rightarrow Au$	+ 1,69
$Pb^{4+}$	$+ 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+ 1,67
$Ce^{4+}$	$+ e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+ 1,61
$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Cl_2$	$+ 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+ 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$O_2 + 4H^+$	$+ 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1,23 + 0,81 w pH = 7
$Ag^+$	$+ e^- \rightarrow Ag$	+ 0,80
$Hg_2^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow 2Hg$	+ 0,79
$Fe^{3+}$	$+ e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$I_2$	$+ 2e^- \rightarrow 2I^-$	+ 0,54
$O_2 + H_2O$	$+ 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+ 0,40 + 0,81 w pH = 7
$Cu^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0,34
$AgCl$	$+ e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+ 0,22
$2H^+$	$+ 2e^- \rightarrow H_2$	0 (z definicji)
$Fe^{3+}$	$+ 3e^- \rightarrow Fe$	- 0,04
$O_2 + H_2O$	$+ 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	- 0,08
$Pb^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow Pb$	- 0,13
$Sn^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow Sn$	- 0,14
$Fe^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow Fe$	- 0,44
$Zn^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow Zn$	- 0,76
$2H_2O$	$+ 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0,83 - 0,42 w pH = 7
$Mg^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow Mg$	- 2,36
$Na^+$	$+ e^- \rightarrow Na$	- 2,71
$Ca^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow Ca$	- 2,87
$K^+$	$+ e^- \rightarrow K$	- 2,93
$Li^+$	$+ e^- \rightarrow Li$	- 3,05

**Standardowy potencjał**,  $E^\ominus$  (Ox, Red), **pary redoks Ox/Red** wyznaczamy, budując ogniwo, którego prawym półogniwem jest półogniwo odpowiadające tej parze redoks, a lewym półogniwem standardowe półogniwo wodorowe. SEM tego ogniwa przedstawia z definicji potencjał pary redoks. Inną często stosowaną nazwą tej wielkości jest potencjał półogniwa, ewentualnie, gdy półogniwo znajduje się w stanie standardowym, **standardowy potencjał półogniwa**. Na przykład standardowym potencjałem pary redoks  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  jest standardowa siła elektromotoryczna ogniwa o schemacie:



równa +0,80 V. Podobnie standardowym potencjałem pary  $\text{AgCl} / \text{Ag}$ ,  $\text{Cl}^-$  jest standardowa SEM ogniwa równa +0,22 V.



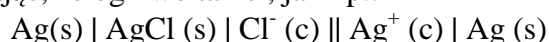
W tabeli 1 zestawiono wartości standardowego potencjału niektórych par redoks.

### Przedstawienie standardowej SEM ogniwa za pomocą potencjałów redukcji

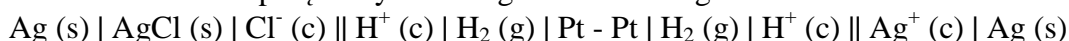
Wartość standardowej siły elektromotorycznej ogniwa zestawionego z dwóch dowolnych półogniw możemy przewidzieć, tworząc różnicę ich potencjałów standardowych:

$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{p}} - E^\ominus_{\text{L}}$$

Gdzie  $E^\ominus_{\text{p}}$  jest standardowym potencjałem prawego, a  $E^\ominus_{\text{L}}$  - lewego półogniwa. Relację tę możemy uzasadnić, zauważając, że ogniwo takie, jak np.:



Jest równoważne z połączonymi szeregowo dwoma ogniwami



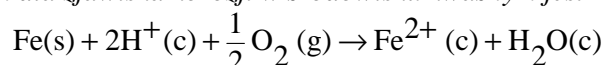
Całkowita standardowa siła elektromotoryczna takiego zestawu, a tym samym standardowa SEM rozpatrywanego ogniwa, wynosi:

$$E^\ominus = E^\ominus (\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^\ominus (\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) = +0,80 \text{ V} - 0,22 \text{ V} = +0,58 \text{ V}$$

Ponieważ  $\Delta_r G^\ominus = -vFE^\ominus$ , więc gdy  $E^\ominus > 0$  (jak w tym przykładzie), wówczas reakcja ogniwa przebiega samorzutnie w kierunku, w jakim została zapisana.

### *Przykład* Określenie kierunku samorzutnego przebiegu reakcji

*Jedną z reakcji ważnych dla zjawiska korozji w środowisku kwaśnym jest reakcja*



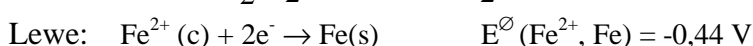
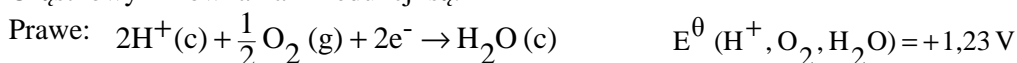
*Czy stała równowagi tej reakcji wskazuje na samorzutne powstawanie produktów?*

### Strategia rozwiązania

Musimy rozstrzygnąć, czy  $E^\ominus$  ogniwa odpowiadającego tej reakcji jest dodatnia, czy ujemna;  $K > 1$ , jeżeli  $E^\ominus > 0$ . W tym celu rozłożymy równanie reakcji na dwa cząstkowe równania redukcji, znajdziemy potencjały standardowe obu par redoks i utworzymy różnicę.

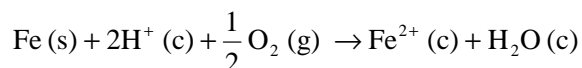
### Rozwiązanie

Cząstkowymi równaniami redukcji są:





Różnicą: Prawe – Lewe jest równanie



$$E^\ominus = +1,67 \text{ V}$$

Ponieważ  $E^\ominus > 0$ ,  $K > 1$  i reakcja przebiega w kierunku tworzenia produktów.

### Przykład Obliczanie wartości stałej równowagi

Oblicz stałą równowagi reakcji dysproporcjonowania:  $2\text{Cu}^+ (\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+} (\text{c})$  w temperaturze 298 K.

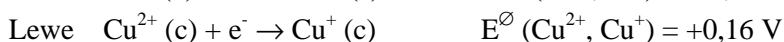
### **Strategia rozwiązania**

Celem naszym jest znalezienie wartości  $E^\ominus$  i  $v$  odpowiadających reakcji, gdyż wówczas będziemy mogli skorzystać z odpowiedniego równania i obliczyć  $K$ . Przedstawimy więc równanie reakcji jako różnicę dwóch równań cząstkowych reakcji redukcji. Współczynnik stechiometryczny elektronów, dobrany tak, aby był jednakowy w obu reakcjach, przedstawia szukaną wartość  $v$ . Następnie odszukamy w tablicy wartości standardowych potencjałów obu par redoks występujących w reakcji i obliczymy ich różnicę równą wartości  $E^\ominus$ , a potem z równania obliczymy  $K$ . W obliczeniach takich wygodnie jest posłużyć się wartością

$$\frac{RT}{F} = 25,69 \text{ mV}$$

### **Rozwiązanie**

Cząstkowe równania reakcji redukcji mają postać



$v$  jest równe 1, a standardowa siła elektromotoryczna ogniwa złożonego z tych półogniw wynosi:

$$E^\ominus = (0,52 \text{ V}) - (0,16 \text{ V}) = +0,36 \text{ V}$$

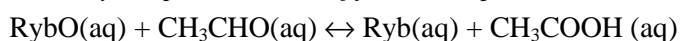
Otrzymujemy zatem:

$$\ln K = \frac{0,36 \text{ V}}{25,69 \times 10^{-3} \text{ V}} = \frac{0,36}{25,69 \times 10^{-3}}$$

czyli  $K = 1,2 \times 10^6$ . Oznacza to, że równowaga jest silnie przesunięta na prawą stronę reakcji i  $\text{Cu}^+$  dysproporcjonuje prawie całkowicie.

### Przykład. Obliczenie wartości stałej równowagi

Zredukowana i utleniona forma ryboflawiny tworzą parę redoks, której  $E^\ominus = -0,21 \text{ V}$  w roztworze o  $\text{pH} = 7$ . W tych samych warunkach para redoks kwas octowy/aldehyd octowy wykazuje  $E^\ominus = -0,60 \text{ V}$ . Jaka jest wartość stałej równowagi reakcji redukcji ryboflawiny (Ryb) aldehydem octowym w roztworze wodnym o  $\text{pH} = 7$ ? Reakcję można zapisać równaniem



W którym RybO jest utlenioną, a Ryb – zredukowaną formą ryboflawiny.

### **Strategia rozwiązania**

Sposób postępowania jest tu taki sam jak poprzednio: przedstawiamy reakcję sumaryczną jako różnicę dwóch cząstkowych reakcji redukcji i określamy wspólną dla nich wartość  $v$ . Standardowa SEM

ogniwa, w którym zachodzi reakcja sumaryczna, jest równa różnicy potencjałów standardowych obu półogniw. Zauważ że warunek  $\text{pH} = 7$  nie odpowiada prawdziwemu stanowi standardowemu [dla zeru], ponieważ jednak jony  $\text{H}^+$  nie występują w sumarycznym równaniu reakcji, przedstawia standardową SEM w przyjętym znaczeniu. Zagadnienie to zostanie omówione szerzej w następnym punkcie.

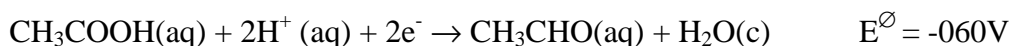
### Rozwiązanie

Cząstkowe reakcje redukcji opisują równania

Prawe:



Lewe:



A ich różnica przedstawia równanie interesującej nas reakcji. Standardowa SEM ogniwa wynosi:

$$E^\ominus = -021 - (-0,60) = +0,39 \text{ V}$$

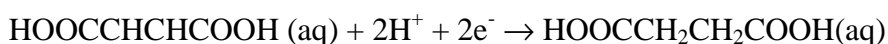
Wynika stąd, że:

$$\ln K = \frac{2 \times (0,39 \text{ V})}{25,69 \times 10^{-3} \text{ V}} = \frac{2 \times 0,39}{25,69 \times 10^{-3}}$$

stąd znajdujemy  $K = 1,5 \times 10^{13}$ . Ryboflawinę można zatem zredukować działaniem aldehydu octowego w obojętnym roztworze, jednakże ze względu na mechanizm reakcji (wymagający nakładu energii na zerwanie wiązań kowalencyjnych) reakcja może okazać się zbyt powolna, by mogła zachodzić w praktyce.

### Wpływ pH na potencjał redukcji pary redoks

W reakcjach cząstkowych wielu par redoksowych uczestniczą jony wodorowe. Np. redukcja kwasu fumarowego  $\text{HOOCCHCHCOOH}$  do kwasu bursztynowego  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  przebiega według następującego równania:



Półogniwa, w których zachodzą takie reakcje, wykazują potencjał zależy od pH roztworu. W przypadku gdy jony wodorowe są substratem [jak na ogół w reakcjach redukcji], zwiększenie pH (któremu odpowiada zmniejszenie aktywności jonów wodorowych), sprzyja odtwarzaniu substratów; tutaj – kwas fumarowy będzie wykazywał mniejszą podatność na redukcję. Możemy zatem oczekiwać, że zwiększenie pH będzie powodować zmniejszenie potencjału półogniwa (zmniejszenie potencjału pary redoks).

Ilościową zależność potencjału półogniwa od pH można łatwo wyprowadzić, odwołując się do równania Nernsta i uwzględniając, że

$$\ln a(\text{H}^+) = (\ln 10) \times \log a(\text{H}^+) = -\ln 10 \times \text{pH}$$

Przy czym  $\ln 10 = 2,303\dots$  (Skorzystaliliśmy tu z zależności  $\ln x = \ln 10 \times \log x$ , gdzie symbol  $\log$  oznacza logarytm o podstawie 10.) Jeżeli założymy, że stężenia kwasów fumarowego i bursztynowego odpowiadają ich stanowi standardowemu a zmienne jest jedynie stężenie jonów  $\text{H}^+$ , to potencjał półogniwa redoks możemy wyrazić wzorem

$$E^{\theta'} = E^{\theta} - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

W temperaturze 25°C mamy stąd

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} - (59,2 \text{ mV}) \times \text{pH}$$

Widzimy, że zwiększenie pH o jednostkę obniża pary redoks o 59,2 mV, tak jak to przewidzieliśmy, stwierdzając, że zwiększenie pH zmniejsza podatność kwasu fumarowego na redukcję.

Tego rodzaju dyskusja pozwala przeliczyć wartości potencjałów standardowych na wartości potencjałów w biologicznym stanie standardowym,  $E^{\oplus}$ , tj. w stanie o  $\text{pH} = 7$ . Gdy jony wodorowe występują w cząstkowej reakcji redukcji jako substrat, wówczas wartość potencjału w roztworze o  $\text{pH} = 7$  zostaje obniżona w stosunku do termodynamicznej wartości standardowej (w przypadku pary kwas fumarowy/kwas bursztynowy o  $7 \times 59,2 \text{ mV} = 414,4 \text{ mV}$ , czyli ok. 0,4 V). Gdy jony wodorowe są produktem reakcji redukcji, wówczas potencjał w biologicznym stanie standardowym jest większy od potencjału (termodynamicznie) standardowego. W obu przypadkach konkretna wartość różnicy między  $E^{\oplus}$  a  $E^{\ominus}$  zależy od liczby elektronów i protonów uczestniczących w reakcji półogniwa.

#### Przykład

*Zamiana potencjału standardowego na potencjał w biologicznym stanie standardowym*

*Oblicz potencjał pary redoks  $\text{NAD}^+ / \text{NADH}$  w biologicznym stanie standardowym w temperaturze 25°C.  $\text{NAD}^+$  jest formą utlenioną, a  $\text{NADH}$  formą zredukowaną dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego – związku uczestniczącego w procesach przeniesienia elektronu w układach biologicznych. Cząstkową reakcję redukcji opisuje równanie*



#### Strategia rozwiązania

Napiszemy równanie Nernsta i wyrazimy iloraz reakcji przez aktywności reagentów. Dla wszystkich reagentów z wyjątkiem jonów  $\text{H}^+$  przyjmiemy stan standardowy tak, że ich aktywności będą równe 1. Pozostanie wówczas wyrazić aktywność jonów wodorowych przez pH, tak jak to pokazano w tekście, i przyjmując  $\text{pH} = 7$ .

#### Rozwiązanie

Równanie Nernsta dla reakcji cząstkowej o  $v = 2$  ma postać

$$E^{\theta} = E^{\theta} - \frac{RT}{2F} \ln Q \quad Q = \frac{a(\text{NADH})}{a(\text{NAD}^+)a(\text{H}^+)} = \frac{1}{a(\text{H}^+)}$$

którą można przekształcić w

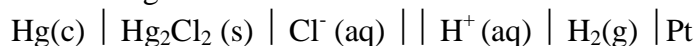
$$E^{\theta} = E^{\theta} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{H}^+) = E^{\theta} - (29,59 \text{ mV}) \times \text{pH}$$

Podstawiając wartości liczbowe, otrzymujemy wartość potencjału w biologicznym stanie standardowym równą:

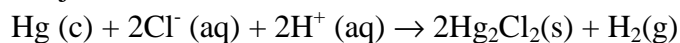
$$E^{\oplus} = (-0,11 \text{ V}) - (29,59 \times 10^{-3} \text{ V}) \times 7 = -0,32 \text{ V}$$

## Półogniwo wodorowe i pH

Potencjał półogniwa wodorowego jest wprost proporcjonalne do pH roztworu w półogniwie. Na przykład SEM ogniwa.



w którym przebiega reakcja



opisuje równanie Ernsta:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln Q \quad Q = \frac{a(\text{H}_2)}{a(\text{H}^+)^2 a(\text{Cl}^-)^2}$$

Przyjmujemy, że gazowy wodór znajduje się pod ciśnieniem standardowym  $p^\ominus$  (małe zmiany ciśnienia prawie nie zmieniają SEM ogniwa). Zauważamy też, że aktywność jonów  $\text{Cl}^-$  jest ustalona, gdyż określa ją stężenie  $\text{KCl}$  w półogniwie kalomelowym, niezależnie od stężeń w drugim półogniwie. Wobec tego możemy napisać:

$$E = E^\theta + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = E' + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$

gdzie  $E'$  jest stałe. Stąd wynika ostatecznie

$$E = E' - \frac{RT \ln 10}{F} \times \text{pH}$$

Jak widzimy, możemy wyznaczyć pH roztworu, mierząc SEM ogniwa, w którym półogniwem jest półogniwo wodorowe.

W praktyce, do pomiaru pH nie posługujemy się półogniwem wodorowym, lecz innymi półogniwami znacznie wygodniejszymi. Najczęściej stosuje się **elektrodę szklaną** (Rys. 10), której potencjał jest proporcjonalny do pH. Wewnątrz elektrody znajduje się roztwór buforu zawierający jony  $\text{Cl}^-$  tak dobrany, by potencjał elektrody był równy 0, gdy zostanie zanurzona w roztworze o  $\text{pH} = 7$ .



Rys. 10. Schemat budowy elektrody szklanej. Bufor wewnętrzny zawiera elektrolit o znanym pH, elektroda wyprowadzająca stanowi np. srebrny drut pokryty  $\text{AgCl}$  (elektroda odniesienia). Membranę stanowi warstwa żelę pokrywająca bańkę szklaną od strony zewnętrznej (ma kontakt z roztworem badanym) i wewnętrznej (kontaktuje się z roztworem buforu wewnętrznego).

Potencjał na wewnętrznej części membrany pozostaje stały podczas pomiaru dopóki pH buforu wewnętrznego ma stałą wartość. Jeżeli aktywność jonów wodorowych jest różna po obu stronach membrany, to nastąpi transport jonów  $\text{H}^+$ , co spowoduje zgromadzenie ładunku na granicy faz. W przypadku umieszczenia elektrody w roztworze alkalicznym jony

H<sup>+</sup> dyfundują z warstwy żelu, co powoduje powstanie ładunku ujemnego na zewnętrznej części membrany żelowej i zmianę potencjału ogniwa.

Membrana elektrody szklanej wykonana może być z odpowiedniego szkła, o własnościach membrany selektywnie przepuszczalnej dla jonów Li<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup>, na powierzchni którego znajduje się cienka warstwa uwodnionej krzemionki. W zależności od pH (zawartości jonów H<sup>+</sup>) badanego roztworu następuje zmiana ładunku na zewnętrznej powierzchni membrany, która następnie jest przekazywana przez szkło przy udziale jonów Na<sup>+</sup> oraz Li<sup>+</sup>. Tak więc aktywność jonów wodorowych wpływa w sposób pośredni na potencjał membrany. Na membranie występują zatem w istocie dwa skoki potencjału, zależne od różnicy potencjałów elektrochemicznych jonów H<sup>+</sup> szkła i w obu roztworach (jeśli elektrody wyprowadzające w roztworach wewnętrznym i zewnętrznym nie są jednakowe to należy uwzględnić ponadto różnicę potencjałów elektrod). Stosunek aktywności jonów wodorowych po obydwu stronach bańki szklanej (określony przez pomiar siły elektromotorycznej) pozwala z pomocą elektrody szklanej wyznaczyć pH roztworu.

Elektroda szklana jest urządzeniem znacznie wygodniejszym od półogniwa wodorowego, a dokładną postać zależności jej potencjału od pH wyznacza się przez kalibrację w roztworach o znanych wartościach pH. Wynika to też z faktu, że potencjał standardowy elektrody szklanej zależy od gatunku szkła i zmienia się z czasem. Dlatego wskazania elektrody szklanej należy często sprawdzać za pomocą roztworów buforowych o znanym pH (kalibracja).

### Szeregi elektrochemiczne

Jeżeli SEM ogniwa jest dodatnia, to reakcja ogniwa przebiega samorzutnie w kierunku zgodnym z jej zapisem. Taki przebieg odpowiada reakcji, w której w półogniwie lewym reduktor ulega utlenieniu, a uwolnione elektrony redukują w prawym półogniwie utleniacz drugiej pary redoks. Oznacza to, że forma zredukowana pary redoks o niskim potencjale standardowym wykazuje termodynamiczną tendencję do redukowania formy utlenionej pary redoks o wyższym potencjale standardowym. Na przykład:

$$E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,76 \text{ V} < E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$$

zatem Zn(s) wykazuje w warunkach standardowych tendencję do redukowania Cu<sup>2+</sup>. Reakcja przebiega zatem:



Tabela 2 przedstawia **szereg aktywnościowy** metali, w którym pary redoks złożone metalu i jego kationu zostały ułożone w kolejności malejącej zdolności redukujących. W szeregu tym forma zredukowana pary redoks leżącej wyżej w tablicy może redukować formę utlenioną pary redoks leżącej w tablicy niżej. Wniosek ten ma charakter jakościowy. Gdy chcemy znać wartość stałej równowagi, należy przeprowadzić rachunek przedstawiony wcześniej.

Tablica 6.2 Szereg aktywnościowy metali

Pierwiastek	Forma zredukowana	Forma utleniona
<i>Najsilniej redukujące</i>		
Potas	K	K <sup>+</sup>
Wapń	Ca	Ca <sup>2+</sup>
Sód	Na	Na <sup>+</sup>
Magnez	Mg	Mg <sup>2+</sup>
Glin	Al.	Al <sup>3+</sup>
Cynk	Zn	Zn <sup>2+</sup>
Chrom	Cr	Cr <sup>2+</sup>
Żelazo	Fe	Fe <sup>2+</sup>
Nikiel	Ni	Ni <sup>2+</sup>
Cyna	Sn	Sn <sup>2+</sup>
Ołów	Pb	Pb <sup>2+</sup>
(Wodór)	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>
Miedź	Cu	Cu <sup>2+</sup>
Rtęć	Hg	Hg <sup>2+</sup>
Srebro	Ag	Ag <sup>+</sup>
Platyna	Pt	Pt <sup>2+</sup>
Złoto	Au	Au <sup>+</sup>
<i>Najslabiej redukujące</i>		

Przykład. Korzystanie z szeregu aktywnościowego

Czy cynk w temperaturze 298 K może wypierać magnez z wodnych roztworów jego soli?

**Strategia rozwiązania**

Wypieranie metalu odpowiada redukcji kationów tego metalu. Aby rozstrzygnąć czy jeden metal może wypierać inny, należy sprawdzić, czy metal, który ma zostać wydzielony, leży w szeregu aktywnościowym ułożonym tak, jak w Tablicy 6.2 poniżej metalu wypierającego.

**Rozwiązanie**

Widzimy, że magnez leży w tablicy powyżej cynku, nie będzie więc wypierany przez cynk z roztworu jonów Mg<sup>2+</sup>.

*Zadanie 5*

Czy jon dwuchromianowy (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) w zakwaszonym roztworze wykazuje termodynamiczną tendencję utleniania rtęci do rtęci (I)?

[Odpowiedź: tak]

*Zadanie 6*

Czy ołów wypiera a) żelazo z roztworów Fe<sup>2+</sup>, b) miedź z roztworów jonów Cu<sup>2+</sup> w temperaturze 298 K?

[Odpowiedź: a) nie, b) tak]

## Wyznaczanie wielkości termodynamicznych z pomiarów SEM

Standardowa siła elektromotoryczna ogniwa jest związana standardową entalpią swobodną reakcji zależnością

$$\Delta G^{\ominus} = -\nu F E^{\ominus}$$

Tak więc mierząc standardową siłę elektromotoryczną ogniwa, w którym zachodzi interesująca nas reakcja, możemy wyznaczyć wartość  $\Delta_r G^{\ominus}$ . Jeżeli chcemy znać wartość entalpii swobodnej reakcji przebiegającej w biologicznym stanie standardowym, użyjemy tego samego wyrażenia, lecz z wartością standardowej siły elektromotorycznej dla pH=7,  $E^{\oplus}$ :

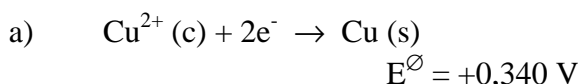
$$\Delta G^{\oplus} = -\nu F E^{\oplus}$$

### Zadanie 7

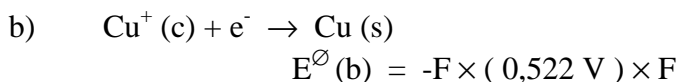
Oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej reakcji:  $Ag^+(c) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(c) + Ag(s)$ , wiedząc, że standardowa SEM ogniwa  $Pt/H_2(g)/H^+(c)/Ag^+(c)/Ag(s)$  wynosi +0,7996 V.

[Odpowiedź:  $-77,15 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]

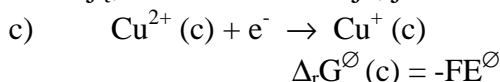
Zależność między standardową siłą elektromotoryczną a standardową entalpią swobodną reakcji otwiera wygodną drogę, na której można, znając standardowe potencjały dwóch par redoks, obliczyć standardowy potencjał trzeciej. Na przykład wiedząc, że standardowe potencjały par redoks  $Cu^{2+}/Cu$  i  $Cu^+/Cu$  wynoszą odpowiednio +0,340 V i +0,522 V, możemy obliczyć potencjał standardowy pary  $Cu^{2+}/Cu^+$ . Reakcje półogniw przedstawiając równania



$$\Delta G^{\ominus}(a) = -2F \times (0,340 \text{ V}) = (-0,680 \text{ V}) \times F$$



Reakcją, która nas interesuje, jest



Ponieważ (c) = (a) – (b), zatem z przekształcenie równania  $\Delta_r G^{\ominus}(c) = -FE^{\ominus}$  wynika:

$$E^{\ominus}(c) = -\frac{(-0,680 \text{ V})F - (-0,522 \text{ V})F}{F} = +0,158 \text{ V}$$

Wartości entropii reakcji zachodzącej w ogniwie możemy obliczyć na podstawie znajomości zależności SEM od temperatury, korzystając ze wzoru

$$\Delta_r S^{\oplus} = \nu F \times \left( \frac{E^{\ominus}(T')}{T' - T} \right)$$

w którym  $E^{\ominus}(T')$  przedstawia standardową SEM w temperaturze  $T'$ , a  $E^{\ominus}(T)$  jest wartością  $E^{\ominus}$  w temperaturze  $T$ . Dysponujemy zatem elektrochemiczną metodą wyznaczania standardowych entropii reakcji przebiegających w ogniwie.

Równanie przedstawione powyżej wyprowadza się, wychodząc z termodynamicznej zależności:

$$\text{zmiana } G = -S \times \text{zmiana } T \quad (\text{pod stałym ciśnieniem})$$

lub ściślej:  $D(G) = -S dT$  (pod stałym ciśnieniem)

Zależność ta wynika z definicji  $\Delta G = H - T\Delta S$ , jeśli założymy się, że nastąpiła nieskończenie mała zmiana temperatury. Ponieważ równanie różniczkowe odnosi się zarówno do substratów, jak i do produktów, możemy tworząc odpowiednią różnicę przekształcić je w:

$$D(\Delta_r G^\ominus) = -\Delta_r S^\ominus dT$$

Podstawiając za  $\Delta_r G^\ominus = -vFE^\ominus$ , otrzymujemy:

$$vF dE^\ominus = \Delta_r S^\ominus dT$$

Równanie to jest ściśle spełniane, jednak odnosi się do nieskończenie małych zmian temperatury. Jeżeli założymy się, że entropia reakcji nie zmienia się w rozpatrywanym zakresie temperatury, równanie to można scałkować. Wówczas:

$$vF \int_{E^\ominus(T)}^{E^\ominus(T')} dE^\ominus = \Delta_r S^\ominus \int_T^{T'} dT$$

czyli:

$$vF \{ E^\ominus(T') - E^\ominus(T) \} = \Delta_r S^\ominus \times (T' - T)$$

Możemy na koniec połączyć otrzymane dotąd wyniki, korzystając z definicji  $G = H - TS$  i przedstawiając standardową entalpię reakcji wyrażeniem

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus$$

w którym  $\Delta_r G^\ominus$  wyrazimy poprzez standardową SEM ogniwa, a  $\Delta_r S^\ominus$  przez jej zależność od temperatury. Uzyskaliśmy w ten sposób metodę określenia entalpii reakcji bez odwoływania się do pomiaru kalorymetrycznego.

### Przykład

Wykorzystanie pomiaru współczynnika temperaturowego SEM Stwierdzono, że standardowa siła elektromotoryczna ogniwa:  $Pt / H_2(g) / HCl(aq) / Hg_2Cl_2(s) / Hg(c)$  wynosi w 293 K + 0,2699 V, a w temperaturze 303 K + 0,2669 V. Oblicz standardowe wartości: entalpii swobodnej, entropii i entalpii reakcji ogniwa  $Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \rightarrow 2Hg(c) + 2HCl(aq)$  w temperaturze 298 K.

### *Strategia rozwiązania*

Standardową entalpię swobodną reakcji obliczymy, korzystając z równania (6.13), z wartości standardowej siły elektromotorycznej interpolowanej liniowo do temperatury 298 K (w tym przypadku weźmiemy średnią wartość  $E^\ominus$ , gdyż temperatura 298 K leży pośrodku temperatur 293 K i 303 K).  $\Delta_r S^\ominus$  obliczymy, podstawiając wartości liczbowe do równania (6.15), a  $\Delta_r H^\ominus$  - łącząc oba wyniki według równania (6.16).

### *Rozwiązanie*

Ponieważ średnia wartość  $E^\ominus$  wynosi +0,2684 V, a  $v = 2$ , zatem

$$\Delta_r G^\ominus = -vFE^\ominus = -2 \times (9,6485 \times 10^4 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}) \times (+0,2684 \text{ V}) = -51,70 \text{ kJ} = -51,79 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

Według równania standardowa entropia reakcji jest równa

$$\Delta_r S^\ominus = 2 \times (9,6485 \times 10^4 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}) \times \left( \frac{0,2699 \text{ V} - 0,2669 \text{ V}}{293 \text{ K} - 303 \text{ K}} \right) = -58 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Obliczając } \Delta_r H^\ominus = - (51,79 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}) + (298 \text{ K}) \times (-5,8 \times 10^{-2} \text{ kJ} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}) = -69 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$