

SZEREG NAPIĘCIOWY METALI OGNIWA GALWANICZNE

Opracowanie: dr inż. Krystyna Moskwa, dr inż. Bogusław Mazurkiewicz

CZĘŚĆ TEORETYCZNA.

1. Potencjał elektrochemiczny metali.

Każdy metal zanurzony w elektrolicie posiada pewien potencjał. Potencjał ten jest związany z reakcją utlenienia lub redukcji metalu, bądź też orientacją cząsteczek z roztworu i jest równy różnicy potencjału na granicy faz metal/roztwór. Praca przejścia przez granicę faz jonu lub elektronu posiada naturę chemiczną i elektryczną. W związku z tym potencjał ten definiujemy jako **potencjał elektrochemiczny**. Wymiana ładunków jest związana z reakcją utlenienia (oddawania elektronów) i redukcji (pobierania elektronów). Jeśli nie ma odpływu elektronów z elektrody, między obu przeciwnie skierowanymi reakcjami ustali się równowaga:



Prowadzi to do powstania różnicy potencjałów między metalem a roztworem. Jeśli rozpatrujemy układ metal - sól jonów własnych, to na podstawie rozważań termodynamicznych można podać równanie określające zależność potencjału metalu od aktywności jego jonów w roztworze. Jest to **potencjał odwracalny** metalu i opisuje go równanie Nernsta:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Me}^{n+}}$$

gdzie: $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ - potencjał elektrody

E^0 - potencjał normalny elektrody, stała wartość charakterystyczna dla danego metalu

R - uniwersalna stała gazowa

T - temperatura bezwzględna

F - stała Faraday'a = 96 500 kulombów – ładunek potrzebny do zobojętnienia 1 mola 1 wartościowych jonów

n - liczba elektronów biorąca udział w elementarnej reakcji elektrodowej

$a_{\text{Me}^{n+}}$ - aktywność jonów metalu w roztworze

$a = C_m \cdot f$ gdzie C_m - stężenie molowe, f - współczynnik aktywności

W przypadku innych układów tzn. metali zawierających obce kationy, wartość potencjału zmienia się analogicznie ze zmianą aktywności elektrolitu. Jednak ze względu na nieznaną wartość potencjału normalnego metalu w danym roztworze potencjału tego nie można obliczyć z równania Nernsta. Potencjał ten definiujemy jako **potencjał nieodwracalny**.

Bezwzględnej wartości skoku potencjału na granicy faz metal-roztwór nie potrafimy zmierzyć. Można natomiast określić różnicę potencjałów dwóch elektrod.

2. Rodzaje elektrod.

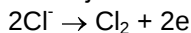
Elektrody dzieli się na elektrody pierwszego i drugiego rodzaju.

Elektrody pierwszego rodzaju – pierwiastek w równowadze ze swoimi jonami. Elektrody te dzielimy na gazowe i metaliczne.

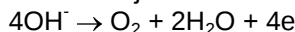
Elektrody gazowe: $\text{Me} | \text{X} | \text{X}^{n+}$ –przewodnik metaliczny (najczęściej platyna), obmywany gazową postacią pierwiastka, zanurzony w roztworze jonów danego pierwiastka.

Przykłady elektrod gazowych:

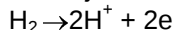
1. elektroda chlorowa $\text{Pt} | \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$, na której zachodzi reakcja:



2. elektroda tlenowa $\text{Pt} | \text{O}_2 | \text{OH}^-$, na której zachodzi reakcja:



3. elektroda wodorowa $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$, na której zachodzi reakcja:



Elektrodę wodorową, w której ciśnienie gazowego wodoru wynosi $p=1\text{atm}$. (101 325Pa), zaś aktywność jonów wodorowych równa jest jedności $a=1$ przyjęto za wzorcową (**normalna elektroda wodorowa – NEW**) i przyjęto, że jej potencjał jest równy zero ($E_{\text{NEW}} = 0$). Potencjały wszystkich pozostałych elektrod odniesione do tej elektrody noszą nazwę **potencjałów normalnych lub standardowych E^0** .

Elektrody metaliczne: $\text{Me} | \text{Me}^{z+}$ – metal zanurzony w roztworze własnych jonów. Na takiej elektrodzie zachodzi reakcja:

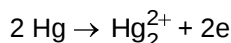


Przykłady elektrod metalicznych:

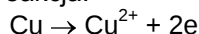
1. elektroda cynkowa: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$, na której zachodzi reakcja:



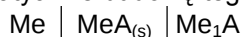
2. elektroda rtęciowa $\text{Hg} | \text{Hg}_2^{2+}$, na której zachodzi reakcja:



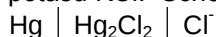
3. elektroda miedziana $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$, na której zachodzi reakcja:



Elektrody drugiego rodzaju zbudowane są z metalu Me w kontakcie ze stałą, trudno rozpuszczalną solą tego metalu $\text{MeA}_{(s)}$ i roztworu dobrze rozpuszczalnej soli dowolnego metalu Me_1 z tym samym anionem A, to jest Me_1A . Schematycznie budowę tego typu elektrody można przedstawić następująco:



Elektrody drugiego rodzaju wykazują bardzo dobrą stabilność i odwracalność potencjału równowagowego. Dzięki temu używa się ich w praktyce jako elektrod odniesienia w pomiarach potencjałów. Najczęściej stosowana w pomiarach laboratoryjnych jest **elektroda kalomelowa**. Składa się ona z rtęci w kontakcie ze stałym kalomelem Hg_2Cl_2 w roztworze chlorku potasu KCl. Schematycznie można przedstawić ją następująco:



Jeśli roztwór KCl jest roztworem nasyconym to wówczas wartość potencjału równowagowego takiej nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) względem normalnej elektrody wodorowej (NEW) wynosi +0,244V.

Innymi elektrodami drugiego rodzaju są np.

- elektroda chlorosrebrowa - $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$

- elektroda siarczanowo-miedziowa - $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{SO}_4^{2-}$

3. Szereg napięciowy metali.

Metale uszeregowane według rosnących wartości potencjału normalnego tworzą **szereg napięciowy metali**.

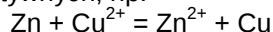
Potencjał normalny metalu jest to potencjał równowagowy jaki wykazuje metal zanurzony w roztworze jonów własnych, gdy aktywność tych jonów wynosi 1 i mierzony jest względem normalnej elektrody wodorowej.

Najniższe wartości potencjału normalnego (największą aktywność) mają metale alkaliczne. Metale szlachetne (mało aktywne) mają najwyższe wartości potencjału normalnego. W szeregu napięciowym metali umieszczono także elektrodę wodorową o potencjale równym zeru, która rozdziela metale aktywne od szlachetnych. W świetle położenia metalu w szeregu napięciowym zrozumiałym staje się przebieg reakcji elektrochemicznych takich jak reakcje metali z kwasami lub wypierania jonów metali z roztworów. Szereg napięciowy metali informuje o wielu ważnych własnościach chemicznych metali:

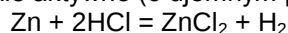
1. Metale o niskim potencjale normalnym są aktywne chemicznie, chętnie pozbywają się swoich elektronów przechodząc w postaci jonów do roztworu (łatwo utleniają się natomiast trudno się redukują).

2. Metale o dodatnich potencjałach normalnych są biernie chemicznie, tym bardziej im wyższy jest potencjał normalny metalu. Zatem trudno je otrzymać w formie jonowej, łatwo się redukują, a trudno je utlenić.

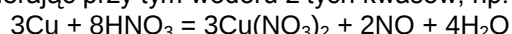
3. Metal o niższym potencjale normalnym wypiera z roztworu metal o wyższym potencjale, sam natomiast przechodzi do roztworu. Zatem metale o bardziej ujemnych potencjałach mają zdolności redukujące względem innych metali mniej aktywnych, np.



4. Metale aktywne (o ujemnym potencjale normalnym) roztwarzają się w kwasach wypierają z nich wodór, np.



5. Metale o dodatnim potencjale normalnym roztwarzają się tylko w kwasach utleniających (np. stężony H_2SO_4 , HNO_3) nie wypierając przy tym wodoru z tych kwasów, np.



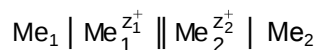
Tab.1. Szereg napięciowy metali.

Elektroda	Potencjał [V]	Elektroda	Potencjał [V]	Elektroda	Potencjał [V]
Mg/Mg^{2+}	-2,37	Cr/Cr^{3+}	-0,740	Cu/Cu^{2+}	+0,337
Be/Be^{2+}	-1,85	Fe/Fe^{2+}	-0,440	Co/Co^{3+}	+0,418
Al/Al^{3+}	-1,66	Cd/Cd^{2+}	-0,402	Cu/Cu^+	+0,521
Ti/Ti^{2+}	-1,63	Mn/Mn^{3+}	-0,283	Pb/Pb^{4+}	+0,784
Zr/Zr^{3+}	-1,53	Co/Co^{2+}	-0,277	2Hg/Hg_2^{2+}	+0,789
Ti/Ti^{3+}	-1,21	Ni/Ni^{2+}	-0,250	Ag/Ag^+	+0,799
V/V^{2+}	-1,18	Mo/Mo^{3+}	-0,200	Hg/Hg^{2+}	+0,854
Mn/Mn^{2+}	-1,18	Sn/Sn^{2+}	-0,136	Pd/Pd^{2+}	+0,987
Nb/Nb^{3+}	-1,10	Pb/Pb^{2+}	-0,126	Ir/Ir^{3+}	+1,000
Cr/Cr^{2+}	-0,913	Fe/Fe^{3+}	-0,036	Pt/Pt^{2+}	+1,190
V/V^{3+}	-0,876	$\frac{1}{2} \text{H}_2/\text{H}^+$	0,000	Au/Au^{3+}	+1,500
Zn/Zn^{2+}	-0,762	Sn/Sn^{4+}	+0,007	Au/Au^+	+1,680

4. Ogniwa galwaniczne.

Układ złożony z dwóch metali zanurzonych w wodnym roztworze elektrolitu stanowi ogniwo galwaniczne. W ogniwie galwanicznym zużywając energię chemiczną uzyskujemy energię elektryczną. Może również istnieć ogniwo, które pobiera energię elektryczną dla gromadzenia energii chemicznej, która z kolei w procesie odwrotnym jest źródłem energii elektrycznej. W tym przypadku mamy do czynienia z ogniwem elektrolitycznym.

Ogniwo galwaniczne zapisujemy podając schematycznie:



z_1, z_2 – wartościowości jonów metalu,

| - granica faz (najczęściej ciało stałe – ciecz), || - klucz elektrolityczny (półprzepuszczalna membrana lub przewodnik jonowy pozwalający na wędrówkę jonów, ale zapobiegający mieszanii się roztworów).

Należy pamiętać, że z zapisu schematu ogniwa rozpoczyna się od anody - elektrody oddającej elektrony, czyli tej na której występuje reakcja utleniania.

Gdy przez ogniwo płynie prąd, różnica potencjałów zmniejsza się. Przyczyną tego jest zjawisko **polaryzacji elektrod**. Potencjał anody przesuwają się w kierunku dodatnim, a potencjał katody w kierunku ujemnym. Polaryzację elektrod w ogniwie może wywołać przepływ prądu ze źródła zewnętrznego lub prąd otrzymany dzięki własnej sile elektromotorycznej ogniwa po zamknięciu jego obwodu zewnętrznego. Potencjały elektrod zmieniają się zależnie od natężenia prądu przepływającego przez ogniwo.

Przyczynami polaryzacji mogą być:

a) zmiany stężenia elektrolitu w przestrzeni przyelektrodowej, wywołane przepływem prądu, jest to tzw. **polaryzacja stężeniowa**,

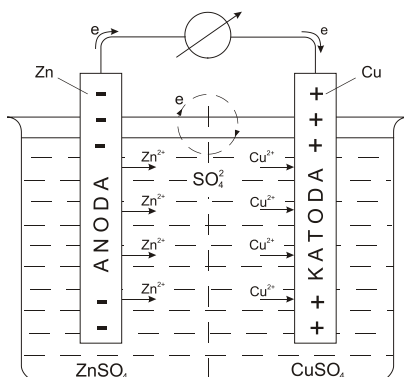
b) powolny przebieg procesu elektrodowego. Na przykład jeśli aniony nie przekazują dostatecznie szybko elektronów anodzie, wskutek czego jej potencjał jest zbyt dodatni lub kationy nie pobierają elektronów z katody z wystarczającą szybkością, co powoduje wzrost jej ładunku ujemnego. Jest to tzw. **polaryzacja aktywacyjna**.

4.1. Ogniwa odwracalne.

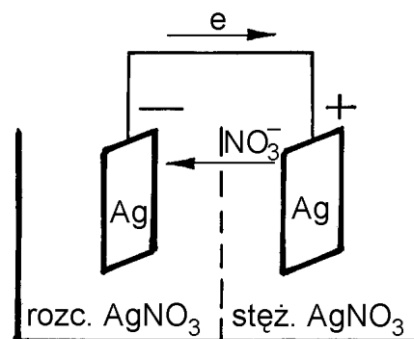
Dla zilustrowania procesów zachodzących w ogniwie odwracalnym posłużmy się przykładem ogniwa Daniella (rys.1.). Jest to ogniwo składające się z dwóch odwracalnych półogniw. Schematycznie ogniwo to można przedstawić:



Znak || oznacza połączenie obu elektrod przewodnikiem jonowym. Może to być półprzepuszczalna przegroda, która nie pozwala na mieszanie się roztworów, a pozwala na przemieszczanie się jonów. Może to być również tzw. mostek elektrolityczny, w praktyce jest to rurka wypełniona roztworem wodnym KCl i żelatyny, przez którą mogą przemieszczać się jony.

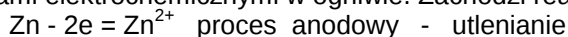


Rys.1. Ogniwo Daniella

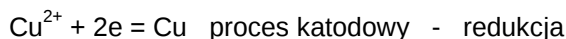


Rys.2. Ogniwo stężeniowe

Z chwilą połączenia obu metali przewodnikiem metalicznym o oporze R następuje przepływ prądu wywołany procesami elektrochemicznymi w ogniwie. Zachodzi reakcja utleniania (roztwarzania) cynku:

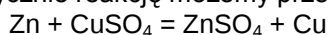


Jony cynku oddalają się wgłąb roztworu, a elektrony wędrują przez przewód do elektrody miedzianej (katoda). Tam zostają zużyte w reakcji z jonami Cu^{2+} z roztworu:



W roztworach poruszają się jony: kationy (Zn^{2+} i Cu^{2+}) w kierunku od anody do katody, a aniony SO_4^{2-} w kierunku od katody do anody.

Sumarycznie reakcję możemy przedstawić następująco:



Siłę elektromotoryczną SEM takiego ogniwa jest różnica potencjałów dwóch półogniw. Można ją obliczyć ze wzoru Nernsta znając stężenia ZnSO_4 i CuSO_4 .

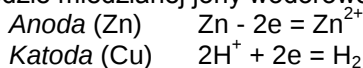
Podczas czerpania prądu z ogniwa przy elektrodach następuje gromadzenie się produktów - Zn^{2+} przy anodzie i SO_4^{2-} przy katodzie. Ograniczają one powierzchnię czynną elektrod oraz wytwarzając pole elektryczne obniżają efektywną różnicę potencjału, powodując polaryzację ogniwa. Po rozwarciu ogniwa i ujednorodnieniu stężeń w drodze dyfuzji różnica potencjałów wraca do wartości wyjściowej. Ten niekorzystny efekt obniżający zdolność czerpania prądu ogranicza się w ogniwach technicznych przez stosowanie **depolaryzatorów**.

4.2. Ogniwa nieodwracalne.

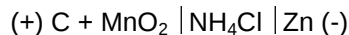
Ogniwo nieodwracalne reprezentuje ogniwo **Volty**, w którym metale Zn i Cu umieszczone są w obcym elektrolicie - w kwasie siarkowym. Schematycznie ogniwo to można przedstawić następująco:



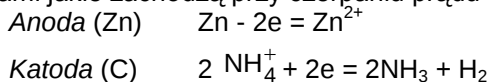
W ogniwie tym elektroda cynkowa jest anodą, ulega utlenieniu (przechodzi do roztworu w postaci jonów Zn^{2+}), natomiast na katodzie miedzianej jony wodorowe z roztworu kwasu redukują się do gazowego wodoru.



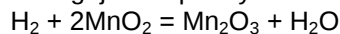
Z praktycznie stosowanych ogniw przedstawimy działanie ogniwa **Leclanche'go**. Jest ono zbudowane z elektrody węglowej (grafit) i elektrody cynkowej. Elektrolitem jest roztwór chlorku amonu NH_4Cl . Ogniwo to łatwo ulega polaryzacji i w praktyce stosuje się MnO_2 jako depolaryzator. Schematycznie ogniwo Leclanche'go można przedstawić następująco:



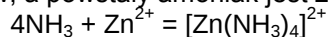
Procesami jakie zachodzą przy czerpaniu prądu są:



Uwolniony wodór reaguje z depolaryizatorem MnO_2 wg reakcji:



Mangan redukuje się z Mn^{4+} do Mn^{3+} . Wytworzona w reakcji woda dostarcza wilgoci koniecznej do umożliwienia wędrówki jonów, a powstały amoniak jest związany przez jony cynku w jony zespolone



Nie gromadzi się zatem ani gazowy wodór, ani nie wzrasta stężenie jonów Zn^{2+} przy elektrodzie, które są przyczyną polaryzacji ogniwa.

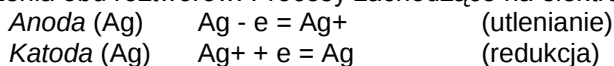
4.3. Ogniwa stężeniowe.

Ogniwo stężeniowe składa się z elektrod wykonanych z tego samego metalu i zanurzonych w tym samym elektrolicie o różnym stężeniu. Różnica potencjałów między elektrodami jest wyłącznie wynikiem **różnicy stężenia elektrolitu**.

Rozpatrzmy np ogniwo wykonane z dwóch elektrod srebrnych zanurzonych w roztworach AgNO_3 o różnym stężeniu $c_1 < c_2$ (rys.2.). Schematycznie ogniwo to można przedstawić następująco:



Elektroda Ag zanurzona w roztworze bardziej rozcieńczonym c_1 wysyła jony srebra do roztworu ładując się ujemnie (anoda - proces utleniania). Na elektrodzie Ag zanurzonej w roztworze bardziej stężonym c_2 wydzielają się jony srebra z roztworu (katoda - proces redukcji). Po połączeniu obu elektrod przewodem metalowym następuje przepływ elektronów w kierunku od anody do katody. Jony NO_3^- będą wówczas przemieszczać się w kierunku od katody do anody. W wyniku pracy tego ogniwa roztwór bardziej stężony ulegnie rozcieńczeniu (obszar przykatodowy), a w bardziej rozcieńczonym roztworze będzie wzrastało stężenie AgNO_3 . Ogniwo stężeniowe pracuje tak długo, aż zrównają się stężenia obu roztworów. Procesy zachodzące na elektrodach można zapisać następująco:



Siłę elektromotoryczną SEM w ogniwie stężeniowym można obliczyć ze wzoru:

$$\text{SEM} = 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_1}{a_2}$$

Przy dostatecznie dużym rozcieńczeniu roztworów można zastąpić aktywność stężeniami molowymi. SEM ogniwa stężeniowego jest rzędu setnych części wolta.

4.4. Akumulatory.

Do magazynowania energii elektrycznej służą **akumulatory**, czyli ogniwa pracujące odwracalnie. Dostarczają one energię elektryczną pracując jako ogniwa, natomiast pod wpływem dostarczonego z zewnątrz prądu stałego następuje przemiana energii elektrycznej w chemiczną (elektroliza).

Obie elektrody w akumulatorze ołowiowym zbudowane są z ołowiu, który w czasie procesu elektrochemicznego zmienia swój stopień utlenienia. Płyta dodatnia jest pokryta warstwą PbO_2 , płytą ujemną jest metaliczny ołów. Jako elektrolit służy 25% H_2SO_4 . Znaki elektrod są stałe, natomiast zmieniają funkcje elektrod - płyta ujemna jest katodą w czasie ładowania, a anodą w czasie pracy akumulatora. To samo dotyczy elektrody dodatniej. Reakcje elektrochemiczne zachodzące na elektrodach w czasie obu procesów: ładowania i pracy akumulatora przedstawiają się następująco:

Ładowanie akumulatora (elektroliza)



Rozładowanie akumulatora (praca, pobór prądu)



Jak widać, stężenie jonów wodorowych zwiększa się w czasie ładowania i zmniejsza w czasie pracy akumulatora. Całkowita ilość kwasu w elektrolicie w całym cyklu nie ulega zmianie. Naładowany akumulator utrzymuje stałe napięcie.

PYTANIA KONTROLNE.

1. Jak definiujemy potencjał normalny metalu?
2. Co to jest potencjał odwracalny? nieodwracalny metalu?
3. Jak zbudowana jest normalna elektroda wodorowa?
4. Jakie własności chemiczne metalu wynikają z jego położenia w szeregu napięciowym?
5. Podać przykłady elektrod I i II rodzaju.
6. Wyjaśnić zjawisko polaryzacji elektrod w ogniwach galwanicznych.
7. Co to są depolaryzatory?
8. Opisać zasadę działania ogniwa Daniella, ogniwa stężeniowego i ogniwa Volty.
9. Na czym polega proces ładowania i rozładowania akumulatora ołowianego?
10. Czym różni się ogniwo galwaniczne od ogniwa elektrolitycznego?

Literatura:

1. Praca zbiorowa pod red. K. Moskwy: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii z elementami teorii i obliczeń dla mechaników, Skrypt AGH nr 1478 str. 142 – 154, Kraków 2000
2. Praca zbiorowa pod red. J. Banasia i W. Solarskiego: Chemia dla inżynierów, AGH OEN, Kraków 2000, rozdz. VII.