

*Zygmunt Kozłowski**

ELEKTROCHEMIA – INTEGRALNA CZĘŚĆ CHEMII OGÓLNEJ

Elektrochemia pełni w dydaktyce na ogół rolę nauki o ogniach galwanicznych, elektrolizie i korozji. Może ona jednak i powinna pełnić rolę jednego z fundamentów chemii ogólnej i częściowo termodynamiki chemicznej. Siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa jest miarą wielkości swobodnej entalpii zawartej w układzie reagującym. Zapoznanie się z szeregiem napięciowym elektrod metalicznych, a szerzej elektrod redoks, pozwala na porównywanie różnych układów redoks i ich zdolności do wzajemnego utleniania czy redukcji. Tablica potencjałów standardowych różnych układów redoks stanowić może więc źródło informacji o wzajemnej reaktywności tych układów i możliwości przewidywania kierunku zachodzących reakcji.

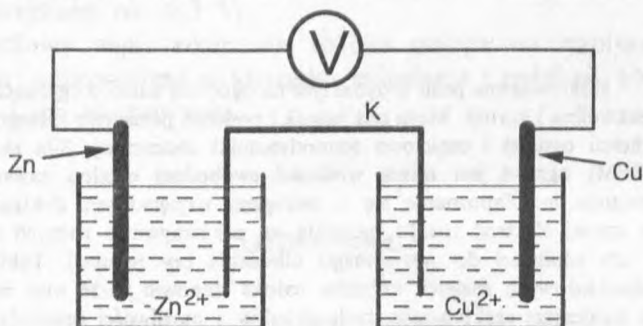
Zagadnienia elektrochemiczne spotykamy w większym lub mniejszym stopniu w każdym programie chemii. Już w programie kl. VIII szkoły podstawowej widnieje ćwiczenie: elektroliza roztworu CuCl_2 . W obowiązującym od roku 1987 programie szkoły średniej mamy w II kl. LO zagadnienia równowag jonowych w roztworach elektrolitów, a w kl. III w dziale elektrochemia szersze potraktowanie tego zagadnienia. Zagadnienia te spotykamy w różnym czasie i w liceach zawodowych i technikach różnych typów. W szkole wyższej na kierunkach chemicznych i pokrewnych mamy te zagadnienia w ramach „podstaw chemii” oraz w kursie chemii fizycznej. Kurs elektrochemii w klasach o profilach matematyczno-fizycznym i biologiczno-chemicznym jest poszerzony o zagadnienia energetyki reakcji chemicznych. Energetykę reakcji, w tym i procesów elektrochemicznych, interpretuje się z punktu widzenia zmian swobodnej entalpii reakcji.

Dotychczasowa realizacja zagadnień elektrochemicznych polegała głównie na pokazaniu i zrozumieniu procesów w ogniach galwanicznych i elektrolizerach, oraz na wyjaśnianiu przyczyn i zastosowań tych procesów, na wyjaśnianiu procesów korozji. Jest to zdaniem autora formalizowanie realizacji tych ważnych zagadnień. Autor widzi możliwość szerszego podejścia do tych zagadnień bez konieczności zwiększania limitów czasowych na ich

* Uniwersytet Łódzki, Katedra Dydaktyki Chemii, 90-131 Łódź, ul. Lindleya 3.

realizację. Chodzi głównie o możliwość wykorzystania wiadomości z elektrochemii do ustalania i przewidywania naturalnego kierunku reakcji, głównie reakcji redoks. W ten sposób elektrochemia stanie się jednym z elementów chemii ogólnej i rozszerzy wiedzę o reakcji chemicznej.

Weźmy dla przykładu najprostsze z ogniw odwracalnych, tj. ogniwo Daniella, które uczeń czy student poznaje na początku kursu elektrochemii.



Rys. 1. Ogniwo Daniella z kluczem elektrolitycznym (K) w postaci pasków bibuły nasyconej roztworem KNO_3

Ogniwo zbudowane jest z dwóch elektrod odwracalnych, na których zachodzą reakcje odwracalne ($\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$). Po zwarciu elektrod, na elektrodzie ujemnej czyli cynkowej zachodzi proces utleniania ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$), a na elektrodzie dodatniej redukcja kationów miedzi (II) do metalicznej miedzi ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$). Oba roztwory połączone są kluczem elektrolitycznym, który stanowi stężony roztwór KNO_3 . Zamiast często stosowanej rurki szklanej wypełnionej KNO_3 z dodatkiem agaru możemy użyć paska bibuły filtracyjnej nasyconej roztworem KNO_3 (rys. 1.). W charakterze przyrządu pomiarowego występuje woltomierz cyfrowy lub lampowy. W warunkach szkolnych można również zastosować zwykły woltomierz magnetoelektryczny. Należy jednak pamiętać, że nie mierzymy wówczas SEM ogniwa, a tylko niższe od niej napięcie i popełniamy większy błąd. Pomiar SEM ogniwa (lub wspomnianego napięcia bliskiego SEM) wskaże na wielkość charakteryzującą względną reaktywność dwóch układów redoks, tj. $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ oraz $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$. Sumaryczna reakcja w ogniwie to znana już uczącemu się reakcja: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$. Różnica potencjałów tych elektrod (półogniw) wynosi w przypadku jednomolowych roztworów stosowanych soli ok. 1,1 V.

Jeśli w analogicznym ogniwie zastosujemy zamiast elektrody miedziowej np. elektrodę srebrową, wówczas SEM będzie większa, gdyż wzajemna reaktywność układów redoks $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ i $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ będzie również większa.

SEM ogniwa jest miarą zmian swobodnej entalpii zachodzącego procesu (jego maksymalnej pracy): $n \cdot F \cdot E = -\Delta G$.

W czasie realizacji tych zagadnień trzeba koniecznie utrwalić fakty:

1) na elektrodzie dodatniej ogniwa, czyli elektrodzie o wyższym potencjale, zachodzi zawsze redukcja – elektroda ta jest więc katodą,

2) na elektrodzie ujemnej ogniwa, czyli na elektrodzie o niższym potencjale zachodzi zawsze utlenianie – ta elektroda jest anodą (należy zapamiętać również, że w elektrolizerze katodą jest elektroda ujemna).

Do tych faktów będziemy często wracali.

Wiadomo, że nie istnieje możliwość pomiaru potencjału pojedynczej elektrody a tylko różnicy potencjałów dwóch elektrod ogniwa, czyli jego SEM. W tym celu wybrano umownie elektrodę wodorową, której potencjał standardowy przyjęto jako równy zeru we wszystkich temperaturach. Elektrody wodorowej nie stosowano dotychczas w praktyce szkolnej. Można jednak zbudować bardzo prosty model elektrody wodorowej wykazującej potencjał bliski potencjałowi standardowej elektrody wodorowej. Zamiast drogiej i trudno dostępnej platyny można z powodzeniem zastosować grafit ze zużytej baterijki po jego dokładnym oczyszczeniu. Taka elektroda grafitowa po jej elektrolitycznym nasyceniu wodorem spełni w jednomolowym kwasie solnym funkcję elektrody wodorowej. Mierzac siłę elektromotoryczną ogniwa zbudowanego z tak przygotowanej „elektrody wodorowej” i elektrody miedzianej czy cynkowej otrzymujemy dla tych elektrod wartości potencjałów bliskie $+0,34 \text{ V}$ i $-0,76 \text{ V}$. Wartości te są więc bliskie danym tablicowym, a ich różnica wynosi $1,1 \text{ V}$, co odpowiada wartości mierzonej uprzednio SEM ogniwa Daniella. Po tych i ewentualnie innych próbach, można wprowadzić pojęcie szeregu napięciowego metali a właściwie szeregu elektrod metalicznych:

Reakcja redoks	Potencjał standardowy [V]
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}$	-2,92
$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}$	-2,84
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}$	-2,71
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2,38
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1,66
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0,76
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$	-0,71
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	-0,44
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$	-0,27
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-0,23
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	-0,14
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	-0,13
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0,00

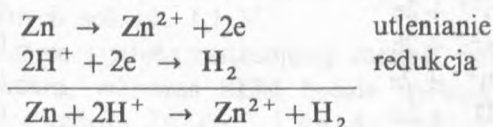
Reakcja redoks

Potencjał standardowy [V]

$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	0,34
$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	0,80
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$	0,80
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$	1,20
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	1,42

W szeregu tym podane są wartości potencjałów standardowych, nazywane dawniej niezbyt poprawnie potencjałami normalnymi, wspomnianych elektrod. W wielu podręcznikach czytamy, że potencjał standardowy (normalny) elektrody to jej potencjał (względem jakiejś elektrody odniesienia) w 1-molowym roztworze jonów potencjałotwórczych, a więc np. potencjał elektrody miedzianej w 1-molowym roztworze jonów Cu^{2+} . Nie jest to prawdą. Winniśmy mówić o roztworze, w którym aktywność jonów Cu^{2+} a nie stężenie równe jest jedności, a poza tym chodzi o roztwór, w którym jony na siebie nie oddziałują. Takie warunki spełnia tylko roztwór nieskończenie rozcieńczony. Wartości standardowe uzyskujemy więc wyłącznie poprzez ekstrapolację mierzonych wielkości do zerowego stężenia. Nie istnieje więc obiekt fizyczny, który byłby elektrodą o swym potencjale standardowym, tak jak nie istnieje gaz doskonały, ciało doskonale sztywne itp.; elektroda wykazująca potencjał standardowy jest więc fikcją fizyczną a nie realnie istniejącym obiektem. Fikcją fizyczną jest również roztwór nieskończenie rozcieńczony. Można by sądzić, że jest to rozpuszczalnik. To również nie jest prawdą. W sposób przystępny można by powiedzieć, że nieskończenie rozcieńczony roztwór wodny to woda, z której „wydobyliśmy jony”, ale zakłócenie struktury wody, wywołane przez te jony, pozostało. Wróćmy do analizowanego szeregu napięciowego elektrod metalicznych.

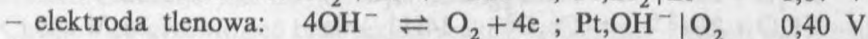
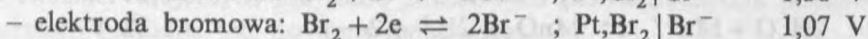
Szereg ten możemy wykorzystać już do przewidywania naturalnego kierunku dowolnej reakcji: metal – kation innego metalu. Napiszmy jedynie równanie reakcji redoks metal – jon dowolnego metalu w tym szeregu, wykazującego wyższy potencjał standardowy, w kierunku redukcji, oraz równanie innego procesu odpowiadającego niższemu potencjałowi w kierunku utleniania, a otrzymamy po dodaniu wspomnianych równań stronami, prawidłowo napisane równanie redoks. Z tej przyczyny np. metale, których elektrody wykazują niższy od wodoru potencjał standardowy (ujemne wartości potencjału), są reduktorami względem jonu wodowego:



Metale te wypierają wodór z rozcieńczonych roztworów kwasów nieutleniających, a w przypadku metali o silnie ujemnych potencjałach, również z wody.

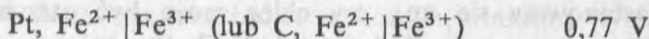
Oprócz podanych wyżej elektrod metalicznych spotykamy również elektrody gazowe, np. wspomnianą elektrodę wodorową, których metal – platyna nie stanowi materiału czynnego elektrody a tylko przenośnik elektronów.

Są to również:

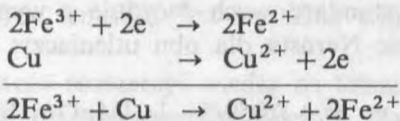


Powyższe elektrody można również otrzymać i zmierzyć ich potencjał względem elektrody wodorowej. I tu zastosujemy grafit nasycony elektrolitycznie gazowym chlorem, bromem czy tlenem.

Odrębny typ elektrod to elektrody redoks zbudowane z platyny (grafitu) zanurzonej w roztworze obu postaci – utlenionej i zredukowanej układu redoks, np:



Sole żelaza (III) mogą np. dzięki tej wartości potencjału reagować z metaliczną miedzią (trawienie miedzi), co stanowi dla uczących się chemii pewne zaskoczenie.



Znajomość elektrochemii ogniów galwanicznych pozwala więc na zrozumienie różnych reakcji.

Każdej więc reakcji redoks można przypisać pewien potencjał i dlatego zamiast mówić o potencjale elektrody redoks, mówimy często o potencjale reakcji redoks lub – układu redoks. Potencjał dowolnego układu określa znany wzór Nernsta:

$$\pi = \pi_0 + 0,059/n \cdot \lg([\text{utl.}]/[\text{red.}])$$

W przypadku elektrody $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ postacią utlenioną jest sól żelaza (III) a zredukowanej – żelaza (II). Z tego wzoru wynika jednocześnie sens potencjału standardowego układu. $\pi = \pi_0$, gdy $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$. W przypadku elektrod metalicznych postacią zredukowaną jest oczywiście metal, którego aktywność (w przybliżeniu stężenie) przyjmuje się jako równe jedności i $[\text{utl.}] = c_{\text{mol}}$ jonów metalu. Wówczas przybliżona postać wzoru Nernsta wyraża się wzorem:

$$\pi = \pi_0 + 0,059/n \cdot \lg c$$

A oto wycinek tabeli potencjałów standardowych różnych układów redoks:

$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	- 0,14 V
$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	- 0,13 V
$2\text{H}_2\text{O} + \text{HAsO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0,56 V
$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}$	0,54 V
$2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	1,28 V
$7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}$	1,36 V
$4\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}$	1,52 V
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	1,77 V
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0,68 V

Na podstawie znajomości wartości potencjałów redoks można rozstrzygać, jak zaznaczono, czy jakaś reakcja jest możliwa i w jakim będzie przebiegała kierunku. Zastanówmy się np., czy chlor może być otrzymany przez utlenianie Cl^- przez roztwór KMnO_4 lub $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, które znane są jako silne środki utleniające. Potencjał standardowy układu $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ wynosi 1,36 V, układu $\text{MnO}_4^-|\text{H}^+|\text{Mn}^{2+}$ 1,52 V a układu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{H}^+|\text{Cr}^{3+}$ 1,36 V. Widać stąd, że MnO_4^- w środowisku kwaśnym może być utleniaczem Cl^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nie (równość potencjałów standardowych). Jednak nie tylko wartość potencjałów standardowych decyduje o wyniku reakcji.

Zapiszmy równanie Nernsta dla obu utleniaczy:

$$\Pi_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^0 = \pi^0 + 0,059/5 \cdot \lg([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

$$\Pi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}}^0 = \pi^0 + 0,059/6 \cdot \lg([\text{H}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{3+}]^2)$$

Widać tu wielki wpływ stężenia jonów wodorowych na potencjał utleniający układu, który powoduje podwyższenie tego potencjału obu utleniaczy. Z tych względów KMnO_4 nie utlenia obojętnych chlorków, tylko kwas solny (środowisko silnie kwaśne) a w przypadku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reakcja może zachodzić tylko wobec bardzo stężonego kwasu solnego. Stosowanie stężonego kwasu solnego powoduje podwyższenie potencjału utleniającego dwuchromianu i jednocześnie obniżenie potencjału $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ w wyniku wzrostu stężenia jonów chlorkowych:

$$\Pi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \pi^0 + 0,059 \cdot \lg[\text{Cl}^-]^{-1}$$

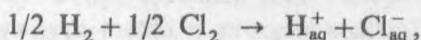
Nadtlenek wodoru jako utleniacz o potencjale standardowym 1,77 może reagować z wieloma substancjami wykazującymi niższe potencjały redoks,

ale wobec MnO_4^- w środowisku kwaśnym sam ulega utlenieniu do wolnego tlenu przy potencjale 0,68 V. Fakt więc, że jakaś substancja jest utleniaczem lub reduktorem nie zależy wyłącznie od jej właściwości ale i od właściwości drugiego reagenta a ściślej od jego potencjału redoks. Potencjał redoks, np. układu arsenian – arsenin jest bardzo bliski wartości potencjału jod – jodek i zależy również w dużym stopniu od pH roztworu. Z tego względu w roztworach kwaśnych arsenian utlenia jon jodkowy do wolnego jodu, a w tworach obojętnych lub słabo zasadowych zachodzi reakcja przeciwna, tj. arsenin redukuje jod do jonu jodkowego.

Chcąc więc przewidzieć bieg jakiejś reakcji wybieramy z tabeli potencjałów redoks dwa układy (reakcje połówkowe) i zapisujemy układ o wyższym potencjale w kierunku redukcji, a układ o potencjale niższym w kierunku utlenienia. Po zbilansowaniu liczby oddanych i pobranych elektronów dodajemy oba połówkowe równania stronami i otrzymujemy gotowe równanie procesu redoks w postaci jonowej, tak jak to wcześniej czyniliśmy z prostszymi przypadkami redukcji pewnych jonów przez bardziej reaktywne metale. Żeby mieć pewność, że reakcja taka będzie zachodziła, winniśmy wybierać układy, których potencjały standardowe różnią się nie mniej niż o 300 mV.

Patrząc na pierwszą pozycję przytoczonej tabeli potencjałów redoks widzimy, że zdolności redukujące kwasu mrówkowego są nie mniejsze niż znanego uczniowi aldehydu mrówkowego. W szkolnym kursie nie mówi się, lub mówi bardzo mało, o redukujących właściwościach kwasu mrówkowego (HCOOH) – ten fakt jest wyraźnie widoczny przy analizie potencjałów redoks.

Kurs elektrochemii może rozszerzyć wiedzę na temat zasady zachowania energii – podstawowego prawa przyrody. Weźmy dla przykładu ogniwa zbudowane z elektrody wodorowej i chlorowej. W ogniwie tym, którego schemat przedstawia zapis: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{Cl}_2, \text{Pt}$ zachodzi proces:



a SEM standardowa ogniwa wynosi:

$$E^0 = \Pi_{\text{Pt}, \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-}^0 - \Pi_{\text{Pt}, \text{H}^+ | \text{H}_2}^0 = 1,36\text{V} - 0,0\text{V} = 1,36\text{V}$$

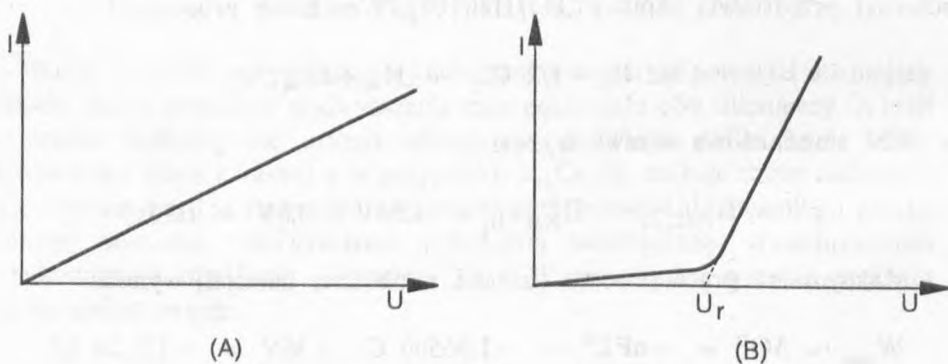
Maksymalna praca procesu (zmiana swobodnej entalpii) wynosi:

$$W_{\text{max}} = \Delta G^0 = -nFE^0 = -1,96500 \text{ C} \cdot 1,36\text{V} = -131,24 \text{ kJ}$$

Proces zachodzący we wspomnianym ogniwie to, jak widać z równania, proces otrzymywania kwasu solnego (hydratowanych jonów) z gazowego wodoru i chloru. W procesie elektrolizy HCl zachodzi proces odwrotny

– rozkład kwasu solnego na wodór i chlor. Zgodnie z zasadą zachowania energii, energia tworzenia jakiegoś związku musi być równa energii jego rozkładu wziętej ze znakiem przeciwnym. Praca elektryczna rozkładu mola jonów H^+ i mola jonów Cl^- z wytworzeniem połowy mola obu gazowych produktów musi być co najmniej równa 131 kJ a więc $W = U_r \cdot F$, gdzie U_r oznacza napięcie rozkładowe elektrolizy. W rzeczywistości mamy często $U_r \geq |E|$. Porównujemy wartości bezwzględne W i E , gdyż wiadomo, że znaki ich są przeciwne. Poznanie tego faktu daje zrozumienie istoty napięcia rozkładowego elektrolizy. Znak większości oznacza, że U_r jest w większości przypadków większe od $|E|$ o tzw. nadnapięcie (lub w odniesieniu do pojedynczej elektrody nadpotencjał). Napięcie rozkładowe równe jest więc zawsze co najmniej SEM ogniwa galwanicznego, w których w tych samych warunkach (p , T , c) zachodziłaby identyczna reakcja mająca przeciwny kierunek. Wartość zmiany swobodnej entalpii procesu zachodzącego w ogniwie $\Delta G = -nFE$ musi być równa co do bezwzględnej wartości pracy elektrycznej włożonej do procesu elektrolizy. Ponieważ $W = nFU$, czyli z warunku $\Delta G = W$ wynika $|E| \approx U_r$. Zarówno SEM ogniw jak i napięcie rozkładowe są wielkościami mierzalnymi nawet w warunkach szkolnych. Mówiono już o prostej metodzie pomiaru SEM. Również w prosty sposób można zmierzyć napięcie rozkładowe U_r .

Wiemy, że funkcja $I = f(U)$ dla przewodników metalicznych (przewodniki I klasy, elektronowe) zgodnie z prawem Ohma, ma charakter liniowy. Przebieg tej funkcji dla przewodników II klasy (przewodników elektrolitycznych, jonowych) jest odmienny:



Rys. 2. Wykres funkcji $I = f(U)$, A – dla przewodników I rodzaju, B – dla przewodników II rodzaju z podaniem sposobu wyznaczania napięcia rozkładowego

Aby uzyskać wartość U_r , wystarczy więc przedłużyć liniowy odcinek rosnącego odcinka krzywej $I = f(U)$. Dla wodnego roztworu HCl (o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) napięcie rozkładowe na elektrodach z gładkiej platyny wynosi 1,31. Podana wartość jest zbliżona do podanej uprzednio wartości SEM standardowej ogniwa $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{Cl}_2, \text{Pt}$.

W ogniwie chlorowodorowym zachodzą reakcje:

– elektroda (+) – katoda $1/2 \text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$ (redukcja)

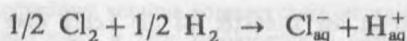
– elektroda (–) – anoda $1/2 \text{H}_2 - e \rightarrow \text{H}^+$ (utlenianie)

W elektrolizerze natomiast:

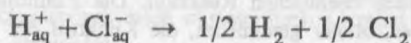
– elektroda (+) – anoda $\text{Cl}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + e$ (utlenianie)

– elektroda (–) – katoda $\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2 \text{H}_2$ (redukcja)

Sumaryczny proces zachodzący w ogniwie to rzeczywiście:



a w procesie elektrolizy:



Powyższy schemat wyjaśnia dodatkowo fakt, że w ogniwie katodą jest zawsze elektroda dodatnia, gdyż na niej zachodzi proces redukcji, a w procesie elektrolizy proces redukcji zachodzi na elektrodzie ujemnej i ona nosi nazwę katody.

Znajomość napięć rozkładowych elektrolizy wyjaśnia nam wiele mechanizmów procesów elektrodowych. Wszystkie kwasy tlenowe, zasady oraz sole kwasów tlenowych z kationami metali, o silnie elektroujemnych potencjałach standardowych wykazują w roztworach o identycznym stężeniu takie samo napięcie rozkładowe. Wskazuje to na identyczność zachodzącego tam procesu, tj. elektrolizy wody. Również fakt niewydzielania się metalu na katodzie silnie reaktywnych metali w procesie elektrolizy roztworów ich soli można bardzo łatwo wyjaśnić w oparciu o napięcia rozkładowe elektrolizy. Hipotetyczne ogniwo $\text{Na} | \text{NaCl} | \text{Cl}_2, \text{Pt}$ winno, jak to wynika z szeregu napięciowego, wykazywać SEM standardową ok. 4 V i tyleż winno wynosić napięcie rozkładowe elektrolizy roztworu NaCl. Elektroliza zachodzi już jednak przy napięciu ok. 2 V, co absolutnie wyklucza możliwość redukcji Na^+ na katodzie i reakcję wydzielonego sodu z wodą. Takie tłumaczenie elektrolizy znajdziemy jeszcze dziś w niektórych podręcznikach – szczególnie fizyki. Musi zachodzić tu inny proces wymagający niższego napięcia rozkładowego, a mianowicie redukcję H^+ lub wody.

Widzimy więc, że znajomość szeregu napięciowego elektrod metalicznych oraz analogicznego szeregu układów redoks, może nam wyjaśnić wiele z dziedziny reakcji, jej kierunku, mechanizmu jak i mechanizmu procesów

elektrolizy. Energetyczne patrzenie na reakcję chemiczną, wykorzystanie takich parametrów jak potencjał redoks, rozszerza naszą wiedzę o reakcji w ogóle, a o reakcjach redoks w szczególności. W przypadkach analizowania ogniw galwanicznych można a nawet trzeba dojść do tych wniosków. W tym aspekcie naprawdę elektrochemia ogniw galwanicznych stanie się integralną częścią chemii ogólnej.

Zygmunt Kozłowski

ELEKTROCHEMIE – INTEGRALER BESTANDTEIL DER ALLGEMEINEN CHEMIE

Die Elektrochemie wird in der Didaktik als die Lehre über die Elektrolyse, über die galvanischen Ketten und die Korrosion gesehen. Kann sie aber und soll ein Grund der allgemeinen Chemie und der chemischen Thermodynamik sein. Die elektromotorische Kraft (EMK) der Kette, ist ein Maß der in dem reagierenden System enthaltenen, freien Enthalpie der in der Kette verlaufenden chemischen Reaktion. Die Kenntnis der Spannungsreihe von metallischen Elektroden oder, breiter genommen, die Kenntnis der Redoxelektroden läßt uns, die oxydierende oder reduzierende Fähigkeit der Systeme gleichzustellen. Die Standardpotentialtafel der Redoxsysteme kann als eine Informationsquelle über die gegenseitige Reaktivität von verschiedenen Arten dieser Systeme dienen, sowie die Möglichkeit der Richtung von verschiedenen Reaktionen vorauszusehen.