

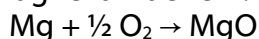
# Jak działają baterie, czyli krótko o reakcjach redoks

Aleksandra Lewandowska  
Zimowe Warsztaty Naukowe  
Klubu Astronomicznego Almukantarat  
Łódź  
Luty 2009

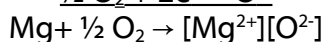
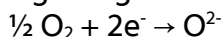
## Podstawowe pojęcia

Terminem utleniania określano początkowo proces przyłączania tlenu, a redukcji – utratę tlenu przez daną substancję. Podobieństwa między reakcją łączenia się z tlenem, a reakcjami łączenia z halogenkami (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>), siarką i innymi niemetalami spowodowały, że również te procesy zaczęto nazywać utlenianiem. Aby dokonać dalszego rozszerzenia obu pojęć, przeanalizujemy procesy elektronowe towarzyszące tym procesom.

Jako przykład niech posłuży reakcja magnezu z tlenem:



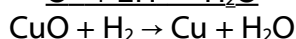
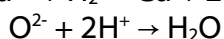
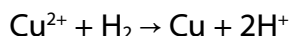
Tlenek magnezu w rzeczywistości jest substancją jonową, nie tworzy więc dwuatomowych cząsteczek, lecz sieć przestrzenną złożoną z jonów Mg<sup>2+</sup> i O<sup>2-</sup>. Zatem reakcja zapisana powyżej jest tak naprawdę sumą dwóch procesów:



Analogicznie możemy przedstawić wszystkie reakcje prowadzące do połączeń jonowych.

W powyższym procesie magnez oddaje elektrony; taki proces nazywamy **utlenieniem**.

Analogicznie przyłączanie elektronów nazywane jest **redukcją**. Wodór działa redukująco na tlenki, np. w reakcji:



Widzimy, że jon miedzi (II) przyjmuje 2 elektrony by przejść w obojętny atom miedzi.

W rzeczywistości procesu utleniania i redukcji zawsze występują razem. Substancja utleniana – tracąca elektrony nazywana jest środkiem redukującym – **reduktorem**, a substancja zredukowana – pobierająca elektrony to środek utleniający – **utleniacz**. W szczególnych przypadkach ta sama substancja może być utleniaczem i reduktorem – taką reakcję nazywamy **reakcją dysproporcjonowania**.

Wprowadzone powyżej terminy trudno jednoznacznie zastosować dla reakcji, w wyniku których tworzą się związki o charakterze kowalencyjnym (czyli takie, w których utworzenie się wiązania chemicznego polega na utworzeniu wspólnej dla obu atomów pary elektronowej). Wprowadźmy więc pojęcie **stopnia utlenienia** – jest to liczba dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisalibyśmy atomom danego pierwiastka tworzącego cząsteczkę, gdyby miała ona budowę jonową. Przypisując atomom stopnie utlenienia należy stosować się do następujących reguł:

1. Suma stopni utlenienia atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej wynosi zero, a suma stopni utlenienia atomów wchodzących w skład jonu równa się ładunkowi tego jonu.
2. Pierwiastkom w stanie wolnym przypisujemy stopień utlenienia 0.
3. Fluor w związkach chemicznych zawsze przyjmuje stopień utlenienia -I.

4. Tlen w większości przypadków przyjmuje stopień utlenienia -II. Wyjątki to nadtlutki, np. BaO<sub>2</sub> (tlen na -I stopniu utlenienia), ponadtlutki, np. KO<sub>2</sub> (stopień utlenienia tlenu: -1/2), OF<sub>2</sub> (tlen na II stopniu utlenienia)
5. Wodór przyjmuje stopień utlenienia I, za wyjątkiem tzw. wodorków typu soli, czyli związków wodoru i litowców lub berylowców (w nich stopień utlenienia wodoru wynosi -I)

Stopnie utlenienia zapisujemy jako liczbę rzymską umieszczoną za symbolem lub nazwą pierwiastka, np. żelazo(II) lub Sn(IV). Ujemne stopnie utlenienia poprzedzamy znakiem „-” np. Br(-I), zaś zerowy stopień utlenienia zapisujemy cyfrą arabską, np. Au(0). Stopień utlenienia pierwiastków w związkach przedstawiamy cyframi rzymskimi z prawej strony u góry symbolu pierwiastka, np. H<sup>I</sup><sub>2</sub>O<sup>-II</sup>. Dawniej stopnie utlenienia zapisywano liczbami arabskimi nad symbolami pierwiastków.

Wykorzystując pojęcie stopnia utlenienia możemy powiedzieć, że utlenianie to przejście na wyższy stopień utlenienia, a redukcja – przejście na niższy stopień utlenienia.

### Przykłady

#### 1. Wyznaczanie stopni utlenienia atomów w cząsteczce

$$\begin{array}{c}
 \text{V w H}_4\text{V}_2\text{O}_7 \\
 \text{H}^{\text{I}}\text{V}^x\text{O}^{-\text{II}} \\
 1 \times 4 + 2 \times x + (-2) \times 7 = 0 \\
 -10 + 2x = 0 \\
 x = 5
 \end{array}$$

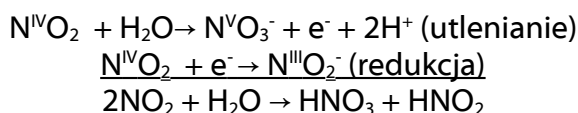
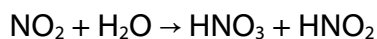
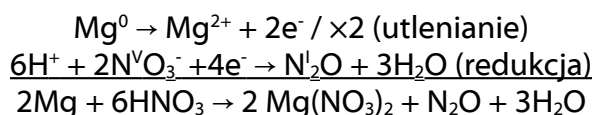
$$\begin{array}{c}
 \text{C w HCO}_3^- \\
 \text{H}^{\text{I}}\text{C}^x\text{O}^{-\text{II}} \\
 1 \times 1 + 1 \times x + (-2) \times 3 = -1 \\
 -5 + x = -1 \quad x = 4
 \end{array}$$

#### 2. Bilansowanie równań reakcji redoks

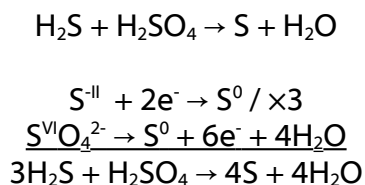
Bilansowanie reakcji redoks, oprócz dobrania współczynników przy znanych substratach i produktach, może wymagać dopisania po stronie substratów lub produktów protonów, anionów hydroksylowych lub cząsteczek wody.

Do prawidłowego zbilansowania reakcji wskazane jest zapisanie tzw. równań półkowych. Następnie równania półkowe należy wymnożyć tak, by ich w zapisie ich sumy nie występowały wolne elektrony.

Pamiętajmy, że w reakcjach półkowych i sumarycznych obowiązuje prawo zachowania ładunku!



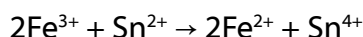
Jest to przykład reakcji dysproporcjonowania – NO<sub>2</sub> jest zarówno utleniaczem, jak i reduktorem.



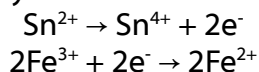
### Ogniwa elektrochemiczne. Elektrody redoks

Powiedzieliśmy wcześniej, że reakcje utleniania i redukcji zachodzą zawsze równocześnie. W normalnych warunkach nie możemy tych procesów obserwować oddzielnie, dostrzegamy jedynie ich rezultat.

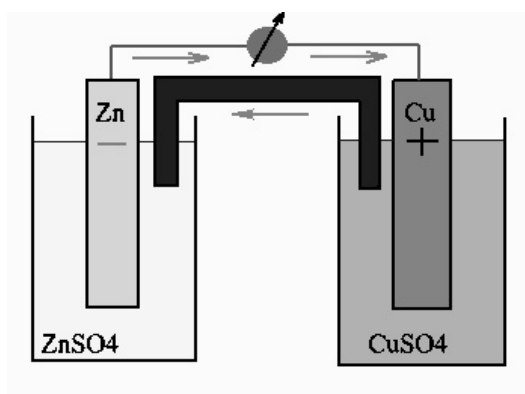
Przeanalizujemy reakcję, która zajdzie po zmieszaniu chlorku żelaza(III) i chlorku cyny(II). Możemy ją zapisać jonowo:



W roztworze nie zaobserwujemy przenoszenia elektronów od jonów Sn<sup>2+</sup> do jonów Fe<sup>3+</sup>. Można natomiast obserwować procesy



W urządzeniu zwanym **ogniwem elektrochemicznym**. Zachodzą one wprawdzie równocześnie, ale są rozdzielone przestrzennie – każdy zachodzi na innej elektrodzie.



*Przykład ogniwa elektrochemicznego*

Ogniwo składa się z dwóch naczyń, z których jedno zawiera roztwór Fe<sup>3+</sup> i Fe<sup>2+</sup> o stężeniach [Fe<sup>3+</sup>]=[Fe<sup>2+</sup>], a drugie – roztwór Sn<sup>2+</sup> i Sn<sup>4+</sup> o stężeniach [Sn<sup>2+</sup>]=[Sn<sup>4+</sup>]. W obu roztworach zanurza się elektrody wykonane z blaszek platynowych (platyna jako metal szlachetny jest bierna chemicznie). Roztwór wraz z elektrodą nazywany jest **półogniwem**. Zestawiając ogniwo używamy klucza elektrolitycznego, tj. rurki U-kształtnej wypełnionej roztworem KCl. Końce rurki zanurzone w roztworach zamknięte są porowatymi zatyczkami, zapewniającymi kontakt między cieczami, lecz utrudniającymi mechaniczne mieszanie.

Jeśli w takim układzie podłączymy elektrody za pomocą przewodnika metalicznego, to umieszczony w obwodzie galvanometr G wykaże przepływ prądu elektrycznego. Z kierunku przepływającego prądu wynika, że elektroda zanurzona w roztworze soli cyny jest naładowana ujemnie w stosunku do elektrody zanurzonej w roztworze soli żelaza. Tłumaczymy to faktem, że w roztworze soli cyny następuje proces utleniania i wytwarza się nadmiar wolnych elektronów, które zużywane są w procesie redukcji soli żelaza.

W toku reakcji wzrasta łączny ładunek dodatni kationów zawartych w roztworze soli cyny, zaś maleje łączny ładunek kationów zawartych w roztworze soli żelaza. Dla wyrównania niedomiaru anionów po jednej stronie i nadmiaru po drugiej występuje stały przepływ anionów chlorkowych przez klucz elektrolityczny.

Z doświadczenia wiadomo, że napięcie pomiędzy obu elektrodami jest największe, gdy ogniwo nie pracuje, spada natomiast tym silniej, im większe jest natężenie prądu pobieranego z ogniwa. Różnicę potencjałów nie pracującego ogniwa nazywamy siłą elektromotoryczną ogniwa (SEM) i oznaczamy symbolem  $E$ .

Jeśli ogniwo nie pracuje, każda z elektrod i każdy z roztworów zachowuje na całej swojej objętości taki sam potencjał. Różnice potencjałów pojawiają się tylko na granicach między elektrodami a roztworami, w których są zanurzone. Siła elektromotoryczna to zatem różnica potencjałów: potencjału elektrody zanurzonej w roztworze soli Fe w stosunku do roztworu soli Fe oraz potencjału elektrody zanurzonej w roztworze soli Sn w stosunku do roztworu soli Sn.

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$$

Potencjały poszczególnych elektrod zależą od stosunku stężeń utleniacza i reduktora. W przypadku roztworów silnie rozcieńczonych mamy:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \quad (1)$$

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{Sn^{4+}}}{c_{Sn^{2+}}} \quad (2)$$

Gdzie:

$E^o$  to potencjał elektrody zanurzonej w roztworze takim, że stężenie utleniacza jest równe stężeniu reduktora,

$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  – stała Faradaya równa ładunkowi 1 mola jonów jednowartościowych. W równaniu (2) piszemy  $2F$ , ponieważ redukcja 1 mola cyny (IV) do cyny(II) wymaga przyłączenia 2 moli elektronów.

Dla roztworów stężonych wzory są analogiczne, jednak zamiast stężeniami posługujemy się aktywnościami jonów (jest to wielkość zastępująca stężenie molowe zawsze, gdy prowadzimy obliczenia dla stężonych roztworów).

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (3)$$

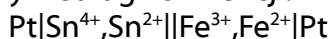
$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} \quad (4)$$

Łącząc wzory (1) i (2) otrzymujemy ogólny wzór na siłę SEM ogniwa zawierającego rozcieńczone roztwory, zaś łącząc wzory (3) i (4) – analogiczny wzór dla roztworów stężonych.

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{c_{Fe^{3+}}^2 \cdot c_{Sn^{2+}}}{c_{Fe^{2+}}^2 \cdot c_{Sn^{4+}}} \right)$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{Fe^{3+}}^2 \cdot a_{Sn^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}^2 \cdot a_{Sn^{4+}}} \right)$$

Opisane powyżej ogniwo opisujemy według konwencji:



Z platyny wykonano elektrody, zaś podwójna kreska oznacza klucz elektrolityczny.

Uogólniając powyższy przypadek można stwierdzić, że w stanie równowagi potencjał ogniwa, w którym zachodzi reakcja



Możemy dla roztworów rozcieńczonych wyrazić wzorem

$$E_{\text{ox}/\text{red}} = E_{\text{ox}/\text{red}}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

A dla rozcieńczonych

$$E_{\text{ox}/\text{red}} = E_{\text{ox}/\text{red}}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

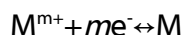
Gdzie ox – to substancja w formie utlenionej, a red – w formie zredukowanej.

Opisany rodzaj półogniwa, w którym elektroda platynowa zanurzona jest w roztworze, który zawiera postać utlenioną i zredukowaną tej samej substancji, nazywamy **półogniwem redoks** (czasem używa się również terminu elektroda redoks).

### Elektrody metaliczne i gazowe

Oprócz wyżej opisanych półogniw redoks przy zestawianiu ogniw galwanicznych korzysta się również z innych typów elektrod, przede wszystkim elektrod metalicznych i gazowych.

**Elektroda metaliczna** to taka, która składa się z metalu zanurzonego w roztworze własnych jonów, np. cynk zanurzony w roztworze siarczanu cynku. Procesy red-ox zachodzące na takiej elektrodzie wyraża równanie



Z tego wynika, że metal może wysyłać do roztworu jony i równocześnie oddawać elektrony, które w ogniwie są zużywane w procesach zachodzących na drugiej elektrodzie. Spełnia on wtedy funkcję reduktora. Może również zachodzić proces odwrotny – jony znajdujące się w roztworze mogą pobierać elektrony z elektrody i wydzielać się na niej w postaci wolnego metalu. Odgrywają więc wówczas rolę utleniacza.

Różnicę potencjału między elektrodą a roztworem możemy obliczyć używając poznanych wcześniej wzorów. Jako że stężenie metalu w elektrodzie metalicznej jest oczywiście stałe, wzory przyjmują postać:

$$E_{M^{m+}/M} = E_{M^{m+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{mF} \ln c_{M^{m+}}$$

$$E_{M^{m+}/M} = E_{M^{m+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{mF} \ln a_{M^{m+}}$$

$E^{\circ}$  jest potencjałem elektrody zanurzonej w roztworze, w której aktywność  $M^{m+}$  jest równa 1.

W **elektrodzie gazowej** mamy do czynienia z przypadkiem, w którym elektroda platynowa jest jednocześnie omywana parami gazu X (pod ciśnieniem 1 atm, czyli  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa) i zanurzona w roztworze zawierającym jony  $X^{n-}$ . Proces elektrodowy możemy przedstawić równaniem



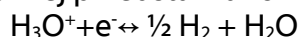
Natomiast potencjał elektrody wobec roztworu równaniami

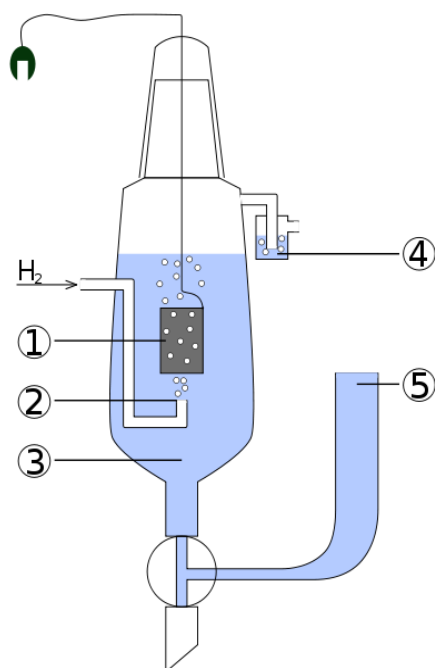
$$E_{X/X^{n-}} = E_{X/X^{n-}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c_{X^{n-}}$$

$$E_{X/X^{n-}} = E_{X/X^{n-}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{X^{n-}}$$

Szczególnie ważnym przykładem elektrody gazowej jest **elektroda wodorowa**. Składa się z blaszki pokrytej czernią platynową (bardzo rozdrobniona platyna) zanurzonej w roztworze jonów  $H_3O^{+}$  (czasem niepoprawnie zapisywanych jako  $H^{+}$ ) i omywanej wodorem pod ciśnieniem 1 atm.

Procesy elektrodowe zachodzące na niej przedstawia równanie:





*Elektroda wodorowa: 1) elektroda platynowa, 2) pęcherzyki wodoru, 3) roztwór kwasu, 4) płuczka blokująca dostęp tlenu, 5) zbiornik z zapasem elektrolitu*

### Potencjały standardowe

Do wykonywania obliczeń związanych z potencjałami elektrod redoks niezbędna jest znajomość ich potencjałów standardowych. Ich wartości dałoby się łatwo wyznaczyć, gdyby istniała elektroda, o której wiemy, że jej potencjał w stosunku do roztworu wynosi zero. Niestety nie znamy takiej elektrody, dlatego przyjmuje się, że wszelkie potencjały standardowe będzie się odnosić do elektrody standardowej. Jest nią omówiona wcześniej **standardowa elektroda wodorowa**, czyli elektroda wodorowa z roztworem jonów wodorowych takim, że aktywność jonów oksyniowych ( $H_3O^+$ ) wynosi 1. Przyjęcie takiej umowy oznacza, że

$$E_{H^+/H_2}^{\circ} = 0$$

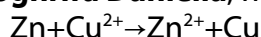
Pomiar potencjału dowolnej elektrody (metalicznej, gazowej czy redoks) wykonujemy zestawiając ją ze standardową elektrodą wodorową i mierząc SEM powstałego ogniwa. W ten sposób wyznaczono wartości wielu elektrod. Poniższa tablica przedstawia niektóre z nich.

Reakcja półwkowa redukcji	$E^{\circ}$ [V]
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,05
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,78
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51

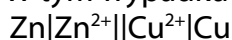
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,40
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,20
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	+0,53
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,27
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,15
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0, z definiciji
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{In}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0,44
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48

$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,91
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,36
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2,52
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05

Obliczając SEM jakiegoś ogniwa, np. **ogniwa Daniella**, w którym zachodzi reakcja



zapisujemy jego schemat zawsze w takiej postaci, by symbol półogniwa, w którym zachodzi redukcja, znalazł się po prawej stronie. W tym wypadku



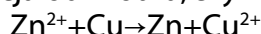
Przy takim zapisie SEM ogniwa stanowi różnicę potencjałów elektrody prawej i lewej. Dla

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$$

mamy

$$E = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

SEM ogniwa, w którym zachodzi reakcja odwrotna, czyli



wynosić będzie -1,10V.

Okazuje się, że tylko pierwsza z wymienionych reakcji, czyli wypieranie miedzi z roztworu przez metaliczny cynk, może zachodzić samorzutnie. Aby to zrozumieć, należy krótko omówić termodynamikę ogniw elektrochemicznych.

Jak już stwierdziliśmy, gdy w ogniwie elektrochemicznym zachodzi reakcja chemiczna, może dostarczać ono pracy elektrycznej. Jest ona określona wzorem

$$w_{el} = -qE$$

Gdzie

E – różnica potencjałów obu elektrod

q – ładunek przepływający między elektrodami.

Jako że praca jest oddana przez ogniwo, uznajemy ją za ujemną. Jak wiadomo, napięcie między elektrodami ogniwa jest zależne od natężenia prądu. Obniża się ono w miarę wzrostu natężenia pobieranego prądu, a rośnie do pewnej wartości granicznej E, zwanej siłą elektromotoryczną, w miarę jak natężenie prądu zmniejszamy do wartości nieskończenie małej. Praca elektryczna wykonana wówczas jest największą, maksymalną pracą, jaką przy przepływie danego ładunku można uzyskać na rozważanym ogniwie. Ogniwo pracuje wówczas w sposób odwracalny, a elektryczna praca maksymalna stanowi miarę zmian entalpii swobodnej ogniwa,  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -qE$$

Ładunek elektryczny można wyrazić w postaci iloczynu stałej Faradaya i liczby moli elementarnych ładunków, które przepłynęły przez ogniwo, n.

$$\Delta G = -nFE$$

Możemy w ten sposób wysnuć wniosek, że na ogniwie, którego SEM jest dodatnia, reakcja będzie zachodzić samorzutnie (gdyż zmiana entalpii swobodnej ogniwa jest ujemna). Ujemna SEM, a więc dodatni znak zmiany entalpii swobodnej, wskazuje, że reakcja nie może zajść samorzutnie. Do jej zrealizowania konieczne byłoby dostarczenie pracy elektrycznej do

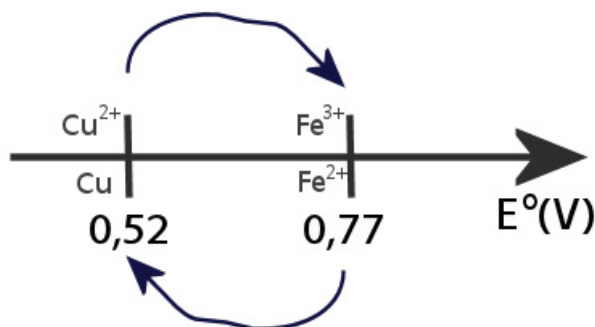


układu, czyli przeprowadzenie **elektrolizy**. Elektrolizę przeprowadzimy, przykładając do elektrod ogniwa napięcie nie mniejsze niż SEM, a przeciwnie do niej skierowane. Analizując termodynamiczny opis ogniwo elektrochemicznych oraz tablicę potencjałów standardowych wysnuć można kilka istotnych wniosków:

- Metal o niższym potencjale standardowym wypiera z roztworów metal o wyższym potencjale standardowym (łatwo wykazać, że SEM takiej reakcji ma znak dodatni)
- Wodór może być wydzielany z roztworu przez metale o ujemnym potencjale standardowym – wszystkie te metale mogą roztwarzać się w kwasach z wydzielaniem wodoru. Metale o dodatnim potencjale standardowym – tzw. metale szlachetne, reagują z kwasami w sposób nietypowy, np.  

$$3\text{Cu}^0 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}^{\text{II}}\text{O}$$
- Metale w stanie wolnym zachowują się jak reduktory. Są one tym silniejszymi reduktorami, im niższy jest ich potencjał standardowy. Odwrotnie, dodatnie jony metali zdolne do przyjmowania elektronów są czynnikami utleniającymi. Ich właściwości utleniające są tym silniejsze, im wyższy jest potencjał standardowy danego metalu. Spośród wymienionych w tabeli metali najsilniejszym reduktorem jest lit, a najsłabszym złoto; kation  $\text{Au}^+$  jest zaś najsilniejszym utleniaczem metalicznym.
- Jeśli zestawiamy dwa półogniwa, na tym, którego  $E^\circ$  jest wyższy, zachodzić będzie proces redukcji, na drugim zaś – utleniania.

Ostatni z wniosków łatwo zapamiętać stosując tzw. regułę zegara. Polega ona na umieszczeniu poszczególnych jonów w formie zredukowanej i utlenionej na osi potencjałów standardowych. Taki wykres pozwala odczytać kierunek zachodzenia reakcji.



Przykład zastosowania reguły zegara

### Ogniwa galwaniczne, elektrolityczne i baterie

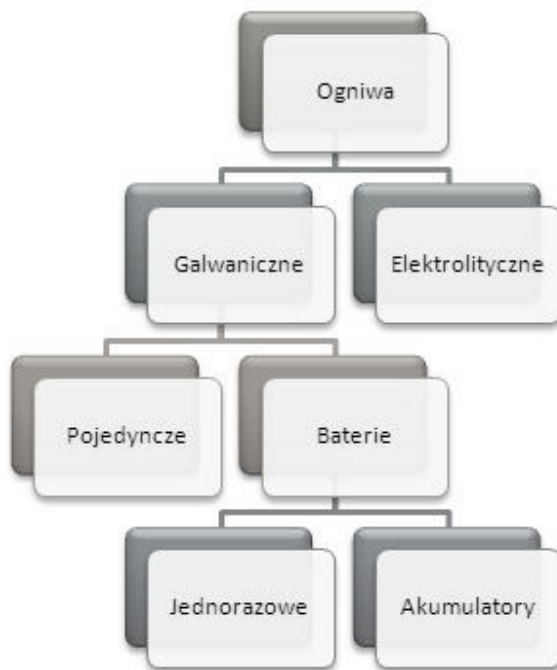
Głównym kryterium podziału ogniwo jest samorzutność reakcji, które na nich zachodzą. W ten sposób dokonuje się podziału na **ogniwa galwaniczne** ( $E > 0$ ) i **elektrolityczne** ( $E < 0$ ). Podstawowe własności ogniwo przedstawia tabela:

Typ ogniwa	Galwaniczne	Elektrolityczne
E	>0	<0
Reakcja na anodzie	Utlenianie	Utlenianie
Ładunek na anodzie	-	+
Reakcja na katodzie	Redukcja	Redukcja
Ładunek na katodzie	+	-

Łatwo zapamiętać, że na katodzie *zawsze* zachodzi redukcja, a na anodzie utlenianie (popularnym chwytem mnemotechnicznym jest zauważenie, że „utlenianie” i „anoda” rozpoczynają się od samogłoski, zaś „redukcja” i „katoda” - od spółgłoski).

**Bateriami** nazywamy zestawy dwóch lub więcej ogniów galwanicznych tego samego typu, dostarczające prąd silniejszy niż pojedyncze ogniwo. Możemy je dalej podzielić na **baterie jednorazowe** i **akumulatory elektryczne**, które możemy rozładowywać i ładować wielokrotnie.

Podział ogniów podsumowuje poniższy wykres.



Ogniwo elektrolitycznych używa się często do otrzymywania czystych pierwiastków chemicznych. Przykładem może być elektroliza wody, prowadząca do otrzymania tlenu i wodoru. Ogniwa galwaniczne mają znacznie szersze zastosowanie w życiu codziennym, jako składniki baterii. Warto omówić najpopularniejsze ich rodzaje, zwłaszcza te, które znalazły zastosowanie w produkcji baterii.

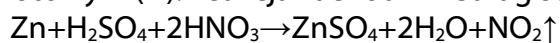
### 1. Ogniwo Daniella (ang. gravity cell, crowfoot cell)

Reakcje chemiczne zachodzące na tym ogniwie zostały opisane wcześniej; warto jedynie wspomnieć, że ze względu na jego prostą budowę często konstruuje się je do celów szkolnych. Było również jednym z wcześniej używanych ogniów elektrochemicznych.

SEM ogniwa wynosi 1,1 V.

### 2. Ogniwo Grove'a

Składa się z cynkowej anody zanurzonej w rozcieńczonym kwasie siarkowym (VI) i platynowej katody w stężonym kwasie azotowym (V). Reakcja zachodzi według schematu:



Co prawda SEM jest wyższe niż dla ogniwa Daniella (1,9 V), lecz wydzielające się pary tlenku azotu (IV) są trujące, dlatego ten typ ogniwa wycofano z użycia jeszcze w XIX wieku.

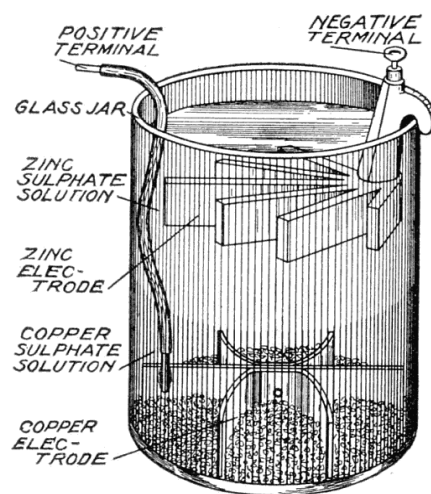


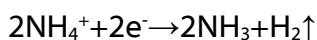
Fig. 64. Gravity Cell

Konstrukcja jednego z pierwszych ogniw Daniella

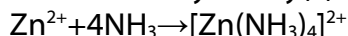
### 3. Ogniwo Leclanchégo

Jest najpopularniejszym obecnie ogniwem galwanicznym; występuje w tzw. bateriach paluszkach (1,5 V) lub bateriach płaskich (4,5V – trzy ogniwa połączone szeregowo).

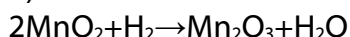
Źródłem energii ogniwa jest utlenienie cynku (anoda cynkowa) i redukcja jonów amonowych (elektroda węglowa).



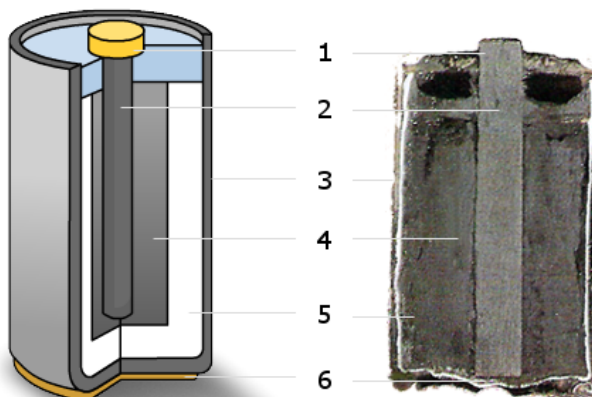
Amoniak jest wiązany przez kationy cynkowe w kompleks tetraaminacynkowy(II):



Natomiast wodór jest wiązany przez tlenek manganu(IV):



Obecnie ogniwa tego rodzaju stosuje się w bateriach cynkowo-węglowych; ich poważną wadą jest możliwość wycieku – cynkowy pojemnik będący elektrodą z czasem staje się cieńszy na skutek przechodzenia cynku do roztworu. To zwiększa ryzyko wycieku soli chlorkowych.



Bateria cynkowo-węglowa wykorzystująca ogniwo Leclanchégo.

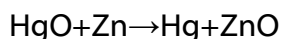
### 4. Ogniwo Westona

Ogniwo Westona przez długi czas było stosowane jako wzorzec jednostki miary napięcia elektrycznego, gdyż jego napięcie jest bardzo bliskie 1V. Do dziś stosuje się je czasem przy kalibrowaniu woltomierzy.

Katodę ogniwa stanowi rtęć, anodę amalgamat (stop z rtęcią) kadmu, a elektrolitem jest nasycony roztwór siarczanu (VI) kadmu.

### 5. Bateria rtęciowa

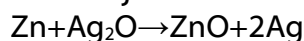
Baterie rtęciowe należą do jednorazowych; charakteryzują się długim czasem przydatności do użytku i dużym napięciem na pojedynczej komórce (1,35 V). Zawierają tlenek rtęci (czasem wzbogacony tlenkiem manganu (IV)) na katodzie i cynk na anodzie. Reakcja zachodzi według schematu



Jako elektrolitu używa się wodorotlenku sodu lub potasu. Istnieją również zmodyfikowane baterie, w których cynk zastępuje się kadmem. Baterie rtęciowe znalazły zastosowanie w zegarkach i kalkulatorach; obecnie w wielu krajach jej użycie jest zakazane, jako że rtęć jest pierwiastkiem szkodliwym dla żywych organizmów.

### 6. Bateria srebrowo-cynkowa

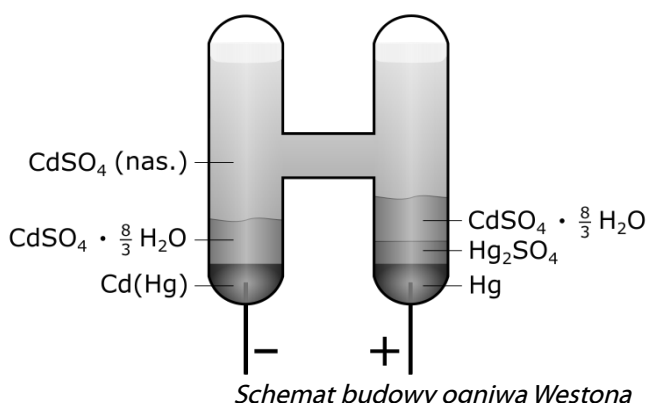
Zasada działania tej baterii jest bardzo zbliżona do baterii rtęciowej, jednak bateria srebrowo-cynkowa charakteryzuje się większym SEM (1,55V), może być również używana jako akumulator. Podstawą jej działania jest reakcja



w środowisku NaOH lub KOH.

Kolejną zaletą tego typu baterii jest jej długowieczność, jednak użycie srebra wiąże się z

- 1 - metalowe wieczko (+)
- 2 - grafitowy pręt (dodatnia elektroda)
- 3 - cynkowy pojemnik (ujemna elektroda)
- 4 - tlenek manganu(IV)
- 5 - wilgotna pasta chlorku amonu (elektrolit)
- 6 - metalowe denko (-)



Schemat budowy ogniwa Westona

wysokimi cenami. Co więcej, po kilku latach użytkowania rośnie ryzyko wycieku.

### 7. Baterie alkaliczne

Reakcje chemiczne zachodzące w bateriach alkalicznych są takie same jak w zwykłych bateriach cynkowo-węglowych; podstawową różnicą jest rodzaj użytego elektrolitu. Jak można wywnioskować z nazwy, w bateriach alkalicznych jest to silna zasada – KOH. Ponadto baterie alkaliczne są zdatne do użytku dłużej, niż zwykłe cynkowo-węglowe, lecz krócej niż srebrno-cynkowe. Mają jednak nad tymi ostatnimi przewagę w postaci niższej ceny.

Oczywiście po długim czasie użytkowania istnieje możliwość wycieku. Aby go uniknąć, nie należy powtórnie ładować jednorazowych baterii, przechowywać je w suchym miejscu, nie używać jednocześnie baterii różnego typu lub zużytych w różnym stopniu.

Choć niektórzy z powodzeniem powtórnie ładują alkaliczne baterie, producenci odradzają tego typu próby ze względu na duże ryzyko zniszczenia sprzętu przez wyciek KOH.

### 8. Baterie litowe

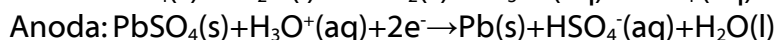
Do rodziny baterii litowych zalicza się wiele podtypów, które łączy użycie litu lub jego związków jako anody. Wśród związków używanych na katodzie są m.in. tlenek manganu (IV), chlorek tionylu, tlenek siarki (IV), jod, chromian (VI) srebra i inne. Tego typu baterie mogą wytwarzać napięcie od 1,5 V do 3,7 V – w zależności od użytych związków chemicznych. Mają niezwykle długi czas działania (nawet 15 lat), dlatego często używa się ich do rozruszników serca; rzadko natomiast spotkamy ten typ baterii w sprzętach niskiej jakości – bateria działałaby dłużej od nich.



Akumulator kwasowo-ołowiowy

### 9. Akumulatory kwasowo-ołowiowe

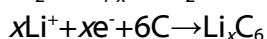
Jest to najstarszy typ baterii, jaki udało się skonstruować. Mimo dużej masy i dzięki niskiej cenie pozostaje najczęściej używanym akumulatorem samochodowym; stosuje się go również jako źródło prądu w sytuacjach awaryjnych. Podczas rozładowywania akumulatora zachodzą następujące reakcje:



Potencjał jednego ogniwa wynosi około 2V; akumulator jest złożony z sześciu połączonych ogniw, więc daje napięcie ok. 12V. Podczas ponownego ładowania tego typu akumulatora istnieje ryzyko, że nastąpi elektroliza wody i dojdzie do eksplozji; możliwy jest również wyciek stężonego kwasu siarkowego. Dlatego też akumulatory przechowuje się w amoniaku lub sodzie. Z powodu opisanych niebezpieczeństw zaczyna się stosować akumulatory litowo-jonowe i akumulatory niklowo-metalowo-wodorkowe.

### 10. Akumulatory litowo-jonowe (Li-ion)

W tego typu urządzeniach jedna z elektrod wykonana jest z porowatego węgla, a druga z tlenków metali; rolę elektrolitu pełnią złożone sole litu rozpuszczone w mieszaninie organicznych rozpuszczalników (lub, w wypadku baterii litowo-polimerowych, w polimerach). Najczęściej używanym materiałem na katodę jest LiCo<sub>2</sub>. W tego typu akumulatorach zachodzą następujące reakcje:



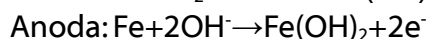
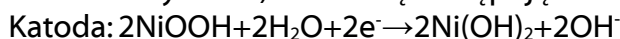
Ten rodzaj akumulatorów rozładowuje się wolniej niż urządzenia wykorzystujące nikiel, jest

również od nich lżejszy. Otrzymywane z nich napięcie jest również wyższe. Należy jednak pamiętać, że akumulatory litowo-jonowe należy naładowywać często i od razu po rozładowaniu (w przeciwieństwie do akumulatorów niklowych). Należy je przechowywać w chłodnym miejscu; wysoka temperatura może spowodować spadek żywotności, a nawet w skrajnych wypadkach eksplozję baterii. Ten typ akumulatorów jest w powszechnym użyciu w sprzętach elektronicznych, np. w telefonach komórkowych.

#### 11. Akumulatory niklo-żelazowe (NiFe)

Podstawową zaletą tego typu akumulatorów jest duża odporność na nadmierne ładowanie i rozładowywanie oraz zmiany temperatury; nawet tak fatalnie traktowane działają do 20 lat. Ze względu na wysokie koszty produkcji i szybkie samorzutne rozładowywanie się obecnie wypierają je inne typy baterii.

W akumulatorze (podczas rozładowywania) zachodzą następujące reakcje półkowe:

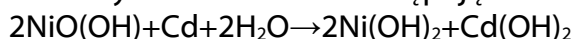


Oczywiście podczas ładowania akumulatora reakcje zachodzą w przeciwnym kierunku. Elektrolitem jest KOH, zaś potencjał jednego ogniwa wynosi 1,2V.

#### 12. Akumulatory niklo-kadmowe (NiCd)

Akumulatory tego typu są coraz popularniejsze – często używamy ich w przenośnych urządzeniach elektronicznych – aparatach cyfrowych, zabawkach itd. Należy jednak pamiętać, że ze względu na niższe napięcie, którego mogą dostarczać (1,2 V, podczas gdy jednorazowe „paluszki” dają 1,5 V) nie mogą zastępować baterii jednorazowych we wszystkich ich zastosowaniach.

Na elektrodach podczas rozładowywania zachodzi następująca reakcja:



w środowisku KOH.

Ze względu na zawartość toksycznego kadmu stosowanie tego typu akumulatorów zostało zakazane w wielu krajach. Wywoływanie zwarcia, ogrzewanie i podłączanie do silnego źródła prądu może prowadzić do eksplozji. Akumulatory niklo-kadmowe są jednak lżejsze od kwasowo-ołowiowych; są także mniej podatne na uszkodzenia niż litowe lub niklo-metalowo-wodorkowe.

#### 13. Akumulatory niklo-cynkowe (NiZn)

Jako że potencjał między elektrodami tego typu baterii wynosi 1,6 V, są one idealnymi substytutami jednorazowych baterii alkalicznych. Z początku ich znaczącą zaletą była ograniczona ilość cykli ładowania i rozładowywania, lecz ten problem udało się rozwiązać.

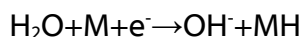
Sumarycznie reakcja redoks zachodząca na ogniwie przebiega następująco:



Baterie niklo-cynkowe to tzw. „zielone baterie” - nie zawierają metali ciężkich ani metali ziem rzadkich trudnych do recyklingu. Cynk i nikiel to pierwiastki powszechnie dostępne, zaś elektrolit nie jest łatwopalny.

#### 14. Akumulatory niklo-metalowo-wodorkowe (NiMH)

Zasada działania tych akumulatorów jest zbliżona do baterii niklo-kadmowych, lecz – jak wynika z nazwy – nie zawierają one szkodliwego kadmu. Reakcje półkowe zachodzą według następujących równań:



Gdzie M to metal ziem rzadkich – najczęściej używa się mieszaniny lantanu, ceru, neodymu, prazeodymu i innych. Ze względu na użycie tych pierwiastków akumulatory te wymagają skomplikowanego procesu recyklingu; są one jednak stosunkowo tanie i są przydatne do użycia dłużej niż akumulatory litowo-jonowe.

## Które baterie wybierać?

Odpowiedź na tak postawione pytanie nie jest prosta. Wydawałoby się, że używanie akumulatorów jest rozsądniejszym wyjściem – co prawda kosztują więcej, ale możemy je ładować wielokrotnie. Jak już wcześniej wspomniano, niektóre akumulatorki dostarczają mniejszego napięcia niż zwykłe baterie alkaliczne, dlatego nie możemy ich stosować wymiennie w każdej sytuacji. Ponadto akumulatory mają tendencję do samorzutnego rozładowywania się, co może prowadzić do niepożądanych problemów z uruchomieniem sprzętu elektrycznego. Dlatego w urządzeniach alarmowych czy np. latarkach, które zawsze muszą być gotowe do użytku, lepiej polegać na sprawdzonych „paluszkach”.

Obecnie korzystamy z baterii niemal dwadzieścia cztery godziny na dobę, więc podstawowa wiedza z zakresu ich działania pozwala nie tylko odpowiedzieć na pytanie „skąd właściwie bierze się ten prąd?”, ale również dokonać wyboru, który pozwoli zaoszczędzić pieniądze i jak najefektywniej korzystać z posiadanego sprzętu. Mam nadzieję, że ten krótki artykuł okaże się w tym pomocny :)

*Źródło: Adam Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.*