

Przypomnienie podstawowych pojęć:

ogniwo - jest to układ, w którym energia reakcji chemicznych jest zamieniana na energię elektryczną

klucz elektrolityczny - zapewnia kontakt elektryczny między dwoma roztworami, równocześnie zapobiegając ich mieszanii się

elektroda - to przewodnik elektryczny, np. blaszka metalowa, który zanurza się w roztworze elektrolitu

półogniwo - układ składający się z elektrody zanurzonej w roztworze odpowiedniego elektrolitu wraz z tym roztworem.

Jedną z wielkości opisujących półogniwo jest jego potencjał elektryczny, który oblicza się ze **wzoru Nernsta**:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}$$

gdzie:

R - stała gazowa równa $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T - temperatura wyrażona w kelwinach

n - liczba elektronów wymienianych w reakcji półokwowej

a - aktywność molowa indywiduów chemicznych biorących udział w reakcji elektrodowej

F - stała Faradaya równa $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dla temperatury 298 K i roztworów na tyle rozcieńczonych, że współczynnik aktywności jonów w nich zawartych jest z dobrym przybliżeniem równy 1 upraszcza się do:

$$E = E^0 + \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]}$$

[red] - stężenie molowe formy zredukowanej

[utl] - stężenie molowe formy utlenionej

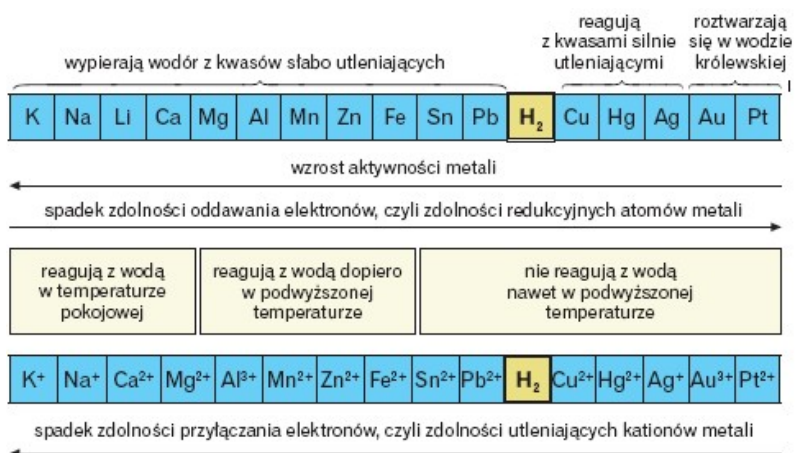
W rzeczywistości nie można zmierzyć wartości potencjału pojedynczego półogniwa – zawsze mierzy się różnicę potencjałów między dwoma półogniwami.

Przyjęto, że potencjał tzw. standardowego półogniwa wodorowego (zwanego także normalną elektrodą wodorową) w każdej temperaturze wynosi 0 V. Półogniwo to zbudowane jest z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową, opłukiwanej gazowym wodorem, zanurzonej w roztworze, w którym: $[\text{H}^+]$ wynosi 1 mol/dm^3 .

Potencjał standardowy elektrody $E^0_{\text{Me/Me}^{z+}}$ to potencjał elektrody, zbudowanej z metalu (Me) zanurzonego w roztworze, w którym stężenie jonów potencjałotwórczych wynosi 1 mol/dm^3 i wszystkie gazy są pod ciśnieniem 1000 hPa, w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K), mierzony w stosunku do standardowej elektrody wodorowej.

Zestawienie metali biorąc pod uwagę standardowe potencjały elektrod metalicznych, uporządkowane według rosnących wartości, tworzy tzw. szereg napięciowy metali, dla którego prawdziwe są stwierdzenia:

- ⇒ ujemna wartość potencjału w szeregu wskazuje, że metal ma większą zdolność do utraty elektronów niż wodór (większa zdolność metalu do utleniania się) - metal jest silniejszym reduktorem,
- ⇒ najbardziej aktywne metale znajdują się na początku szeregu napięciowego, najmniej aktywne są na końcu (metale szlachetne),
- ⇒ metal bardziej aktywny wypiera metal mniej aktywny z roztworu jego soli,
- ⇒ ze wzrostem wartości potencjału rosną właściwości utleniające jonów metali,
- ⇒ metale o ujemnym potencjale wypierają wodór z kwasów słabo utleniających.



Rysunek. Szereg napięciowy metali