Ogniwo galwaniczne

SEM ogniwa ★ $\varepsilon = E_k - E_a$

W ogniwie galwanicznym katodą jest półogniwo o wyższym potencjale równowagowym (redukcja), a anodą półogniwo o niższym (utlenianie). W warunkach standardowych porównujemy potencjały standardowe. W innych warunkach używamy rzeczywistych potencjałów półogniw, wyznaczonych z równania Nernsta. Wzór z potencjałami standardowymi E_k i E_a opisuje SEM w warunkach standardowych: aktywności uczestniczących substancji wynoszą 1, a temperatura odpowiada wartościom tabelarycznym.

Równanie Nernsta i elektroliza

równanie Nernsta $E = E^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$

Potencjał równowagowy odwracalnego półogniwa dla redukcji Ox + n e⁻ ⇌ Red. Ta postać wzoru działa, gdy obie formy są rozpuszczone, a współczynniki stechiometryczne Ox i Red wynoszą 1. Dla półogniw z metalem albo gazem (np. Ag⁺/Ag) w ilorazie pomijamy czyste ciała stałe, a gaz wpisujemy jako aktywność, w przybliżeniu gazu doskonałego p/p° (p° = 1 bar). Postać stężeniowa jest przybliżeniem dla roztworu idealnego rozcieńczonego: aktywności a ≈ c/c°. Stężenia obu form podaj w tych samych jednostkach. Gdy współczynniki aktywności nie są bliskie 1, stosuj aktywności albo odpowiedni potencjał formalny zamiast potencjału standardowego. Stężenia [Ox] i [Red] muszą być dodatnie, n jest dodatnią całkowitą liczbą elektronów, a T jest temperaturą bezwzględną w kelwinach. E° dotyczy tej samej temperatury co E. Dla ogólnej reakcji redukcji użyj E = E° − (RT/nF) ln Q. Iloraz reakcyjny Q jest iloczynem aktywności produktów podzielonym przez iloczyn aktywności substratów, z potęgami równymi współczynnikom stechiometrycznym; pomija elektrony. Aktywności czystych ciał stałych i cieczy wynoszą 1, więc nie podstawiaj ich stężeń do stosunku [Ox]/[Red].

prawo Faradaya dla elektrolizy $m = \frac{MIt}{zF}$

Zapis dotyczy ładunku zużytego na rozpatrywaną reakcję elektrodową; z ustal z jej równania, a przy reakcjach ubocznych uwzględnij wydajność prądową.

Standardowe potencjały redukcji w 25 °C, część 1

układ / reakcja	E° [V]
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,800
$AgBr + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Br^{-}$	0,071
$AgCl + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}$	0,222
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	−1,676
$Al(OH)_4^{-} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al + 4OH^{-}$	−2,310
$Au^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Au$	1,498
$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ba$	−2,912
$Be^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Be$	−1,847
$Bi^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Bi$	0,308
$Br_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\,Br^{-}$	1,066
$BrO_3^{-} + 6H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons Br^{-} + 3H_2O$	1,423
$BrO_3^{-} + 3H_2O + 6e^{-} \rightleftharpoons Br^{-} + 6OH^{-}$	0,61
$CO_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HCOOH$	−0,199
$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca$	−2,868
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	−0,403
$Cd(OH)_4^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd + 4OH^{-}$	−0,658
$Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	1,358
$ClO_3^{-} + 6H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-} + 3H_2O$	1,451

Standardowe potencjały redukcji w 25 °C, część 2

układ / reakcja	E° [V]
$ClO_3^{-} + 3H_2O + 6e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-} + 6OH^{-}$	0,62
$Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Co$	−0,28
$Co^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,92
$Cr^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cr$	−0,913
$Cr^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,407
$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr$	−0,744
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^{-}$	−0,13
$Cs^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cs$	−3,026
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,342
$Cu_2O + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^{-}$	−0,360
$2Cu(OH)_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_2O + 2OH^{-} + H_2O$	−0,080
$F_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2F^{-}$	2,866
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	−0,447
$Fe^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe$	−0,037
$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$	0,000
$2H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^{-}$	−0,828

Standardowe potencjały redukcji w 25 °C, część 3

układ / reakcja	E° [V]
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,776
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0,851
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,536
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1,085
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	−2,931
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−3,040
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	−2,372
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	−1,185
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,224
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,558
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,595
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,957
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 2H_2O$	0,803
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	−2,71
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	−0,257
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695

Standardowe potencjały redukcji w 25 °C, część 4

układ / reakcja	E° [V]
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229
$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^-$	-0,146
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	−0,126
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1,691
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	−0,359
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	1,18
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	−2,98
$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	−0,476
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	−0,138
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,151
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	−2,899
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	−0,762
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	−1,199

Standardowe potencjały redukcji w 25 °C. Warunki i jednostki podano w nagłówkach tabeli.

Symbole i jednostki

symbol	znaczenie	jednostka
E	potencjał elektrody (półogniwa)	V
E°	potencjał standardowy półogniwa	V
E_a	potencjał standardowy półogniwa, które jest anodą	V
E_k	potencjał standardowy półogniwa, które jest katodą	V
F	stała Faradaya $\approx 96\,485$	$\mathrm{C/mol}$
I	natężenie prądu	A
m	masa substancji wydzielonej na elektrodzie	g
M	masa molowa tej substancji	$\mathrm{g/mol}$

symbol	znaczenie	jednostka
n	liczba elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej	—
$[\mathrm{Ox}]$	stężenie formy utlenionej	$\mathrm{mol/dm^3}$
R	stała gazowa ≈ 8,314	$\mathrm{J/(K\cdot mol)}$
$[\mathrm{Red}]$	stężenie formy zredukowanej	$\mathrm{mol/dm^3}$
t	czas elektrolizy (przy stałym natężeniu prądu; dla zmiennego bierzemy natężenie średnie)	s
T	temperatura w skali Kelvina	K
z	liczba moli elektronów potrzebna do otrzymania jednego mola danej substancji; wynika z reakcji elektrodowej	—
ε	siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa	V