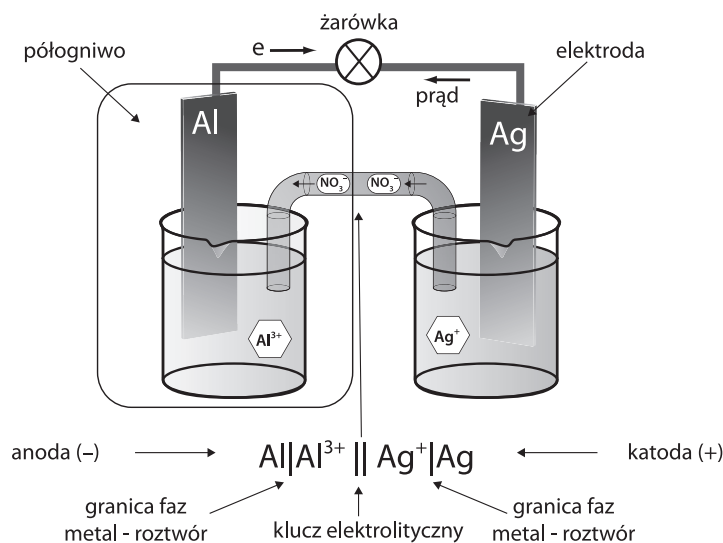


### 2.1.1. Budowa ogniwa galwanicznego

Budowę ogniwa galwanicznego opiszemy na przykładzie ogniwa glinowo-srebrowego, które przedstawiono na **Rysunku 1**.

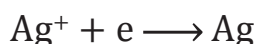


**Rysunek 1.** Budowa ogniwa galwanicznego na przykładzie ogniwa glinowo-srebrowego.

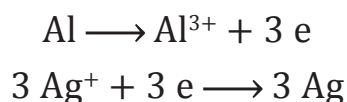
Ogniwo galwaniczne zbudowane jest z dwóch półogniw. W naszym przypadku rolę półogniw pełnią: płytka aluminiowa zanurzona w roztworze jonów glinu ( $\text{Al}^{3+}$ ) oraz płytka srebrna zanurzona w roztworze jonów srebra(I) ( $\text{Ag}^+$ ). Metalowe płytki, nazywane elektrodami, połączone są ze sobą drucikiem. Roztwory są z kolei połączone tzw. kluczem elektrolitycznym, którego rolę szczegółowo opisano w dalszej części tego rozdziału. Prąd elektryczny jest wytwarzany na skutek reakcji utlenienia-redukcji zachodzących na granicach faz elektroda-roztwór. W półogniwie glinowym zachodzi proces utleniania glinu metalicznego. Jony glinu  $\text{Al}^{3+}$  przechodzą do roztworu pozostawiając na płytce elektrony:



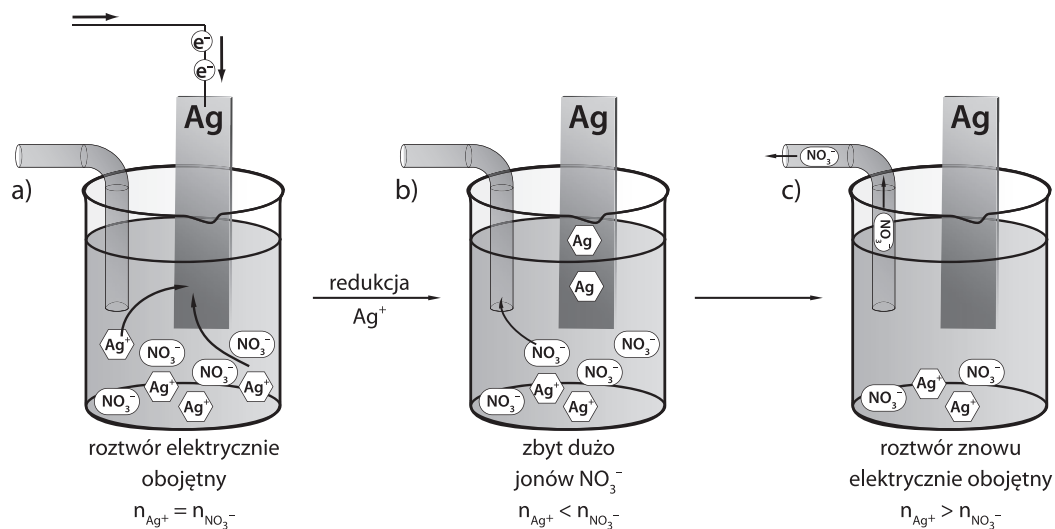
W czasie tego procesu masa aluminiowej płytki maleje. Elektrony pozostawione na płytce metalicznej przez przechodzące do roztworu jony glinu, przemieszczają się drucikiem do elektrody srebrnej. Na jej powierzchni zachodzi proces redukcji. Jony  $\text{Ag}^+$  pobierają dostarczone elektrony i osadzają się na płytce srebrnej:



Zatem masa płytki srebrnej wzrasta. Zapisanie sumarycznego procesu zachodzącego w ogniwie wymaga zbilansowania liczby elektronów w obu reakcjach elektrodowych:



jako przeciwny do kierunku ruchu elektronów. Prąd przepływa więc od katody do anody. Aby prąd elektryczny mógł przepływać przez układ konieczne jest zamknięcie obwodu. Elementem zamykającym układ jest klucz elektrolityczny łączący roztwory przyelektrodowe. Jest to rurka szklana wypełniona roztworem mocnego elektrolitu (np. nasycone roztwory KCl, NaNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), zamknięta na końcach membraną półprzepuszczalną, watą lub zwiniętą bibułą. Zadaniem klucza elektrolitycznego jest umożliwianie przepływu jonów pomiędzy roztworami elektrodowymi (katolit i anolit) oraz zapewnienie im elektroobojętności. Na **Rysunku 2** przedstawiono działanie klucza elektrolitycznego.



**Rysunek 2.** Działanie klucza elektrolitycznego (objaśnienie w tekście).

W niepracującym półogniwie (a) wypadkowy ładunek jonów dodatnich i ujemnych jest równy zero, bo liczby jonów jednododatnich i jednoujemnych są sobie równe. Na skutek procesu redukcji, zachodzącego w ogniwie, liczba jonów Ag<sup>+</sup> w roztworze zaczyna się zmniejszać (b). Obecność klucza elektrolitycznego umożliwia jonom NO<sub>3</sub><sup>-</sup> „ucieczkę” z roztworu katolitu, co pozwala na zachowanie w nim warunku elektroobojętności (c). Analogiczne zależności mają miejsce na anodzie, z tą różnicą, że na skutek utleniania Al do Al<sup>3+</sup> w roztworze pojawiają się dodatkowe ładunki dodatnie. Dzięki obecności klucza elektrolitycznego są one równoważone poprzez dostarczanie anionów z katolitu.

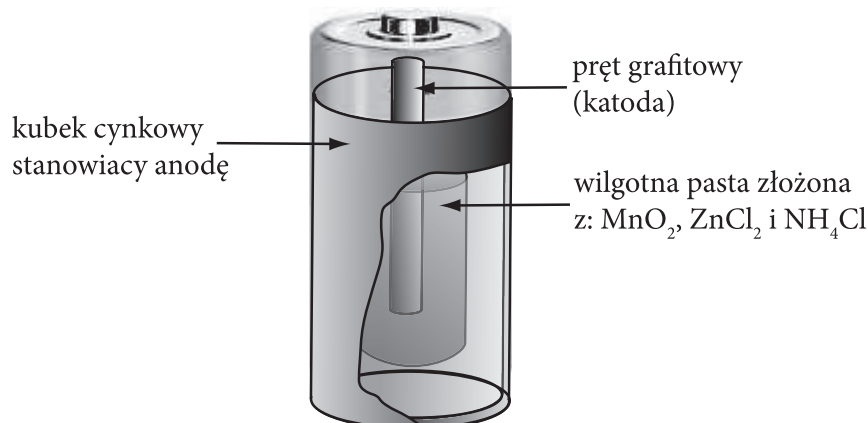
Budowę ogniwa galwanicznego przyjęło się przedstawiać w postaci schematu ogniwa, zgodnego z tzw. konwencją sztokholmską. Wedle jej zasad schemat omawianego półogniwa zapiszemy w postaci:



Zgodnie ze schematem postępowania przedstawionym na **Rysunku 3** najpierw zapiszemy metal z którego zbudowana jest ujemna anoda. Glin budujący anodę w czasie pracy ogniwa ulega utlenieniu do jonów Al<sup>3+</sup>. Pisząc schemat poruszamy się tą samą drogą. Chcąc przejść do punktu 2, czyli roztworu jonów Al<sup>3+</sup> musimy pokonać granicę faz, którą oznaczamy pionową kreską. Przecho-

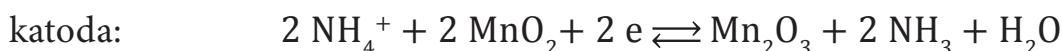
### 2.1.10. \*Ogniwo Leclanchého

Pierwsze baterie budowane były na wzór ogniw Volty i Daniella. Innego typu ogniwo wykorzystywanym do budowy baterii było tzw. suche ogniwo Leclanchého (**Rysunek 6**).



**Rysunek 6.** Budowa ogniwa Leclanchého.

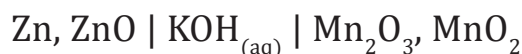
Ogniwo to jest zbudowane ze stanowiącej anodę cynkowej puszką, w której wnętrzu znajduje się pręt grafitowy pełniący rolę katody, otoczony wilgotną pastą, w skład której wchodzi tlenek manganu(IV), chlorek cynku oraz chlorek amonu. Procesy elektrodowe zachodzące w takim ogniwie można opisać równaniami:



Ogniwo Leclanchého jest ogniwo nieregenerowalnym. Kiedy zużyją się składniki tworzące baterię, nie można ich odtworzyć. Bateria<sup>5</sup> tego typu nie jest wygodna w użyciu. Zdecydowanie bardziej komfortowe są tzw. akumulatory, czyli ogniwa, które po wyczerpaniu mogą zostać zregenerowane i pracować ponownie. Regeneracja zachodzi w wyniku podłączenia zewnętrznego źródła prądu, który wymusza zachodzenie procesów przeciwnych do tych, które mają miejsce w czasie pracy ogniwa. Przykładem tego typu układu jest akumulator ołowiowy.

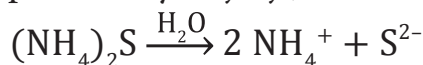
### 2.1.11. \*Modyfikacje ogniwa Leclanchého.

Omawiane w rozdziale 2.1.10 ogniwo Leclanchého zostało wyparte z powszechnego użytku przez stanowiące jego modyfikację ogniwa alkaliczne. Za twórcę ogniwa alkalicznego uważa się amerykańskiego chemika Lewisa Urry'ego. Schemat tego ogniwa możemy zapisać w sposób następujący:

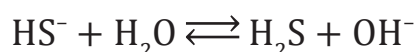
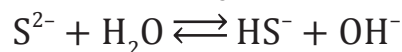


5 Baterią nazywamy układ będący źródłem energii, zbudowany z kilku lub wielu ogniw galwanicznych połączonych szeregowo.

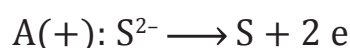
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$  jest solą, wykazującą odczyn zbliżony do obojętnego. Procesem odpowiedzialnym za taki stan rzeczy jest proces hydrolizy kationowo-anionowej (dla przejrzystości, jak już to miało miejsce wcześniej, równania hydrolizy poprzedzono równaniem procesu dysocjacji):



(lub alternatywnie:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ )



Podążając za schematycznymi równaniami omawianymi na początku tego podrozdziału jesteśmy w stanie określić, że podczas elektrolizy wodnego roztworu siarczku amonu zachodzą następujące procesy:

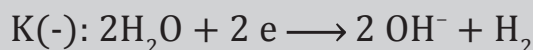


Odczyn roztworu pozostaje obojętny. Dochodzi do zahamowania procesu hydrolizy na skutek wydzielania się gazowego amoniaku i powstawania siarki elementarnej.

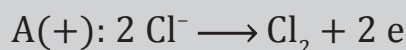


*Czy wiesz że...*

Jedną z popularnych metod otrzymywania wodorotlenku sodu na skalę przemysłową jest proces elektrolizy chlorku sodu. Na katodzie zamiast redukcji kationów sodu zachodzi proces redukcji wody do jonów wodorotlenkowych i gazowego wodoru:



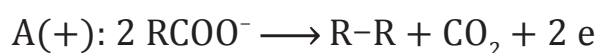
Na anodzie dochodzi do utleniania jonów  $\text{Cl}^-$ :



Oba gazowe produkty elektrolizy ( $\text{Cl}_2$  oraz  $\text{H}_2$ ) opuszczają elektrolizer, zatem w wodzie pozostają jedynie kationy sodu i aniony wodorotlenkowe. Produktem procesu elektrolizy jest więc zasada sodowa.

#### D. Elektroliza wodnych roztworów soli i kwasów karboksylowych.

Elektrolizę związków organicznych - głównie soli kwasów karboksylowych opisał w 1848 roku Herman Kolbe. Na anodzie w wyniku elektrolizy powstają rodniki, które następnie łączą się ze sobą tworząc alkan. W uproszczeniu proces anodowy możemy zilustrować równaniem:

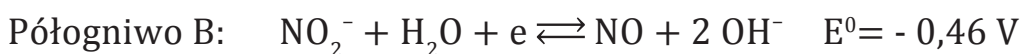
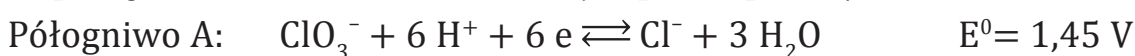


### 3. To było na maturze.

Poniżej zebrano kilkadziesiąt przykładowych zadań związanych z tematyką omawianą w niniejszym opracowaniu, pochodzących z egzaminów maturalnych przeprowadzanych przez Centralną Komisję Egzaminacyjną. Staraliśmy się, aby rozwiązania do zadań nie były tylko przedstawieniem poprawnego wyniku, ale także ukazywały drogę dotarcia do niego. Zachęcamy do tego, aby najpierw samemu spróbować rozwiązać zadanie, a dopiero później sprawdzić poprawność rozwiązania.

Zadanie 1. (Źródło: CKE, Matura maj 2007)

W półogniwach A i B zachodzą reakcje opisane podanymi równaniami.



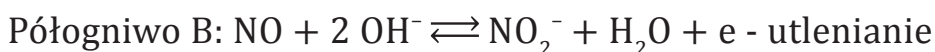
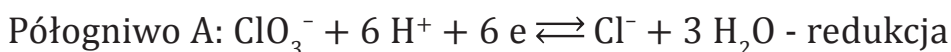
Zbudowano ogniwo z półogniw A i B.

- Na podstawie podanych wartości potencjałów standardowych określ, w którym półogniwie (A czy B) zachodzi proces utleniania, a w którym redukcji.
- Napisz w formie jonowej sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w ogniwie.

#### Rozwiązanie:

W zadaniu tym mamy podane wartości potencjałów dwóch reakcji mogących zachodzić w półogniwach redoks. Analizując je jesteśmy w stanie zdecydować, w którym z półogniw zachodzić będzie proces utleniania, a w którym proces redukcji (rozpatrując oczywiście procesy zachodzące w ogniwie zbudowanym z tych dwóch półogniw). W półogniwie o wyższej wartości potencjału (A) zachodzi proces redukcji, a w półogniwie o niższej wartości potencjału (B) proces utleniania.

W ogniwie zachodzić będą zatem następujące procesy:



Aby otrzymać równanie sumaryczne musimy równanie reakcji zapisane dla półogniwa B pomnożyć przez 6, tak aby liczba oddawanych i przyjmowanych elektronów była taka sama. Dodając równania półowkowe stronami otrzymujemy równanie sumaryczne.



Nie jest to oczywiście wersja ostateczna. Po uproszczeniu otrzymujemy:



## 4. Poćwicz przed egzaminem.

Przed Tobą kilka zadań, z którymi mieli okazję się zmierzyć uczestnicy warsztatów dla maturzystów „Ostatni dzwonek przed maturą” organizowanych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Postaraj się rozwiązywać te zadania nie patrząc do szkiców rozwiązań, a to z pewnością zwiększy efektywność Twojej nauki. Powodzenia!

### Zadanie 1.

Określ czy poniższe zdania są prawdziwe (P) czy fałszywe (F) stawiając krzyżyk w odpowiednim polu tabeli.

	P	F
Elektroliza jest procesem samorzutnym.		
Katoda jest elektrodą, na której zachodzi redukcja.		
Anoda w procesie elektrolizy jest naładowana ujemnie.		
Metaliczna cyna umieszczona w roztworze azotanu(V) srebra(I) ulega rozтворzeniu.		
Metaliczny nikiel umieszczony w wodnym roztworze chlorku cynku ulega rozтворzeniu.		
Potencjał półogniwa złożonego z blaszki cynkowej umieszczonej w wodnym roztworze chlorku cynku nie zależy od stężenia roztworu.		

### Rozwiązanie:

	P	F
Elektroliza jest procesem samorzutnym.		x
Katoda jest elektrodą, na której zachodzi redukcja.	x	
Anoda w procesie elektrolizy jest naładowana ujemnie.		x
Metaliczna cyna umieszczona w roztworze azotanu(V) srebra(I) ulega rozтворzeniu.	x	
Metaliczny nikiel umieszczony w wodnym roztworze chlorku cynku ulega rozтворzeniu.		x
Potencjał półogniwa złożonego z blaszki cynkowej umieszczonej w wodnym roztworze chlorku cynku nie zależy od stężenia roztworu.		x