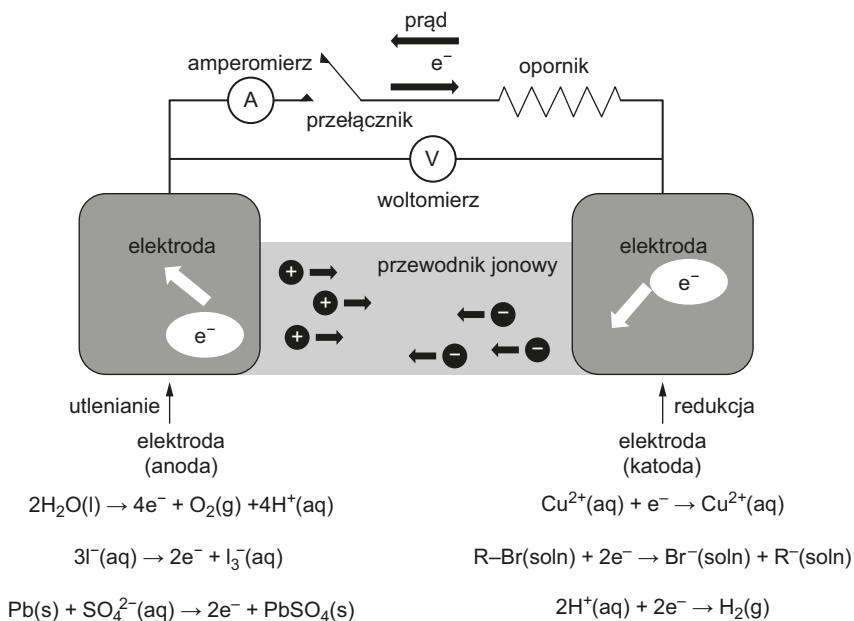


Problemem jest to, że aby płynął prąd, musimy stworzyć różnicę potencjałów (tj. *SEM*). W dodatku, nie możemy w nieskończoność usuwać elektronów z anody i dostarczać ich do katody, ponieważ zwiększa się ładunek na każdej elektrodzie, a wraz z nim rośnie trudność w usuwaniu lub dodawaniu kolejnych elektronów, aż do momentu, gdy elektrody zostaną pokryte pełną warstwą jonów dodatnich (lub ujemnych). Proces tworzenia się dodatniego lub ujemnego ładunku na powierzchni elektrody jest nazywany polaryzacją. W celu depolaryzacji elektrod jest konieczne dostarczenie elektronów do anody i usunięcie elektronów z katody. Elektrony są dostarczane i usuwane z elektrody (depolaryzacja) poprzez reakcje redoks z udziałem indywiduów obecnych w roztworze.

Po stronie anodowej indywidua oddają elektrony (tzn. są utleniane). Kilka przykładów takich procesów pokazano, poniżej anody, na rys. 1.4. Elektrony są usuwane z katody przez redukwalne związki chemiczne (niektóre przykłady podano poniżej katody). Podstawowym wymaganiem jest to, że musi istnieć siła napędowa (ΔG jest ujemna) dla reakcji anodowych i katodowych; to znaczy sumaryczna reakcja w ogniwie musi być samorzutna.



Rysunek 1.4. Zestawienie procesów elektrodowych i symboli elementów obwodu elektrycznego. Przedstawiony obwód zawiera przełącznik (linia zakończona trójkątami), obciążenie (zwykle opornik reprezentowany przez linię zygzakowatą), amperomierz do pomiaru przepływu prądu (A) i woltomierz do pomiaru różnicy potencjałów (V) pomiędzy dwoma punktami w obwodzie (tj. dwóch elektrod).

Jeśli ΔG jest ujemne, to ogniwo nazywamy **ogniwem galwanicznym**, jeśli ΔG jest dodatnie, ale reakcje zachodzą po przyłożeniu zewnętrznego napięcia (tj. wprowadzenie energii do układu), wówczas jest ono określane jako **ogniwo elektrolityczne**. Ogniwa galwaniczne i elektrolityczne omówimy dokładnie w Rozdziale 2.

1.1.1.1. Kulomb (C), ładunek (Q) i prąd (I)

W elektrochemii, ze względów historycznych, ładunek (oznaczany symbolem Q) nie jest wyrażany w postaci liczby jonów lub elektronów, w zamian za to jest używana jednostka układu SI „Kulomb” (jednostkę oznacza się symbolem C). Ładunek jednego elektronu wynosi $1,6022 \cdot 10^{-19}$ C (określany jako ładunek elementarny). Oznacza to, że 1 mol elektronów ma całkowity ładunek 96 485 C; czyli jest to stała Faradaya. Stała Faradaya jest używana do powiązania ładunku (w C) z liczbą moli elektronów równaniem: $Q = nF$. Genezę tej zależności i praw Faradaya stanowi zaobserwowanie faktu, że reakcje elektrochemiczne (przynajmniej niektóre) zachodzą z ubytkiem/ ze wzrostem masy na anodzie/katodzie wprost proporcjonalnym do ilości prądu stałego, który przepłynął. Prąd płynący w obwodzie to ilość ładunku (Q), która przepływa przez określony punkt w jednostce czasu, co matematycznie wyraża się jako $I = dQ/dt$.

Pierwsze prawo elektrolizy Faradaya
– zmiana masy elektrody podczas elektrolizy jest wprost proporcjonalna do ładunku przechodzącego przez tę elektrodę.

Drugie prawo elektrolizy Faradaya
– zmiana masy elektrody złożonej z jednego elementu, przy określonej ilości ładunku przepływającego w postaci prądu stałego, jest wprost proporcjonalna do masy tego elementu.

1.1.1.2. Mylące konwencje

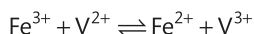
Anoda i katoda pokazane na rys. 1.4, w ogniwie elektrolitycznym stają się odpowiednio katodą i anodą. Ta inwersja jest powszechnym źródłem nieporozumień i zostanie omówiona później. Prosty sposób na uniknięcie pomyłki jest zapamiętanie tego, że utlenianie związków obecnych w roztworze zachodzi na anodzie, a redukcja na katodzie. Ponadto, zgodnie z konwencją, katoda jest rysowana po prawej stronie, a anoda po lewej stronie, przy założeniu, że ogniwo jest ogniwem galwanicznym.

Utlenianie i redukcja w różnych sytuacjach mają różne znaczenie

UTLENIONY	ZREDUKOWANY
utleniacz	reduktor
utrata elektronów	zysk elektronów
anoda	katoda
usuwanie wodoru	usuwanie tlenu
przyłączanie tlenu	przyłączanie wodoru

1.1.2. Terminologia w procesach utleniania i redukcji

Z elektrochemicznego punktu widzenia koncentrujemy się głównie na zysku i utracie elektronów. Przykładem jest reakcja:



W powyższej reakcji Fe^{3+} jest czynnikiem utleniającym (utleniaczem), podczas gdy V^{2+} jest czynnikiem redukującym (reduktorem), gdy patrzymy od lewej do prawej. Ważne, aby być