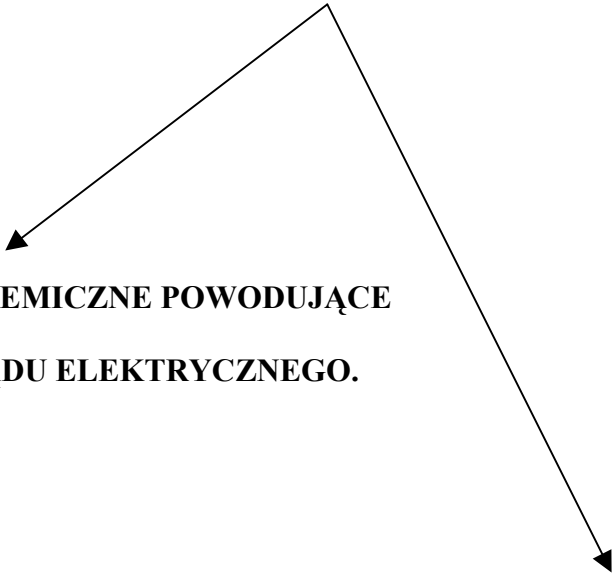


OGNIWA GALWANICZNE I SZREG NAPIĘCIOWY METALI

ELEKTROCHEMIA



PRZEMIANY CHEMICZNE POWODUJĄCE
PRZEPIY W PRĄDU ELEKTRYCZNEGO.

PRZEMIANY CHEMICZNE WYWOŁANE
PRZEPIYWEM PRĄDU.

ELEKTROCHEMIA

ELEKTROCHEMIA dział chemii i fizyki badający przemiany chemiczne wywołane prądem i przemiany chemiczne powodujące przepływ prądu elektrycznego.

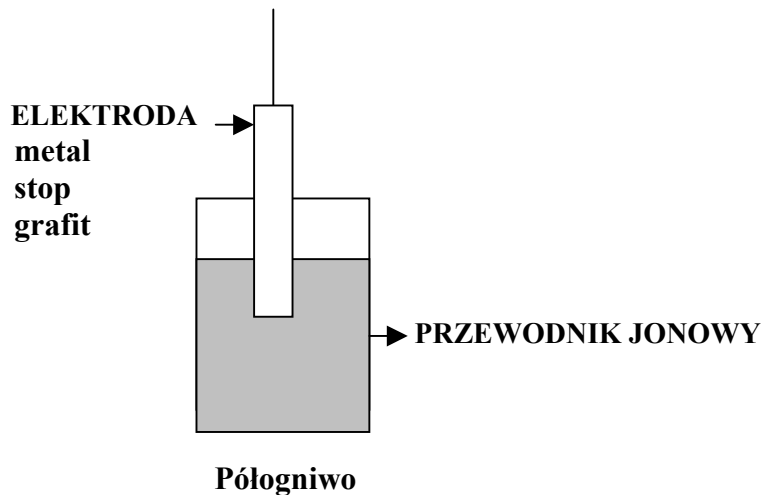
REAKCJE REDOKS: reakcje utleniania i redukcji, w których wymiana elektronów zachodzi bezpośrednio w czasie zderzeń reagujących substancji

REAKCJE ELEKTROCHEMICZNE: reakcje utleniania i redukcji, w których wymiana elektronów zachodzi poprzez przewodnik elektronowy - elektrodę

PRZEWODNIK ELEKTRONOWY: metal, stopy metali, grafit
przewodniki przewodzące prąd elektryczny poprzez elektrony

PRZEWODNIK JONOWY - ELEKTROLITYCZNY : roztwory elektrolitów, stopione elektrolity
przewodniki przewodzące prąd za pośrednictwem jonów

PÓŁOGNIWO: przewodnik elektronowy - elektroda zanurzona w roztworze elektrolitu lub innym przewodniku jonowym

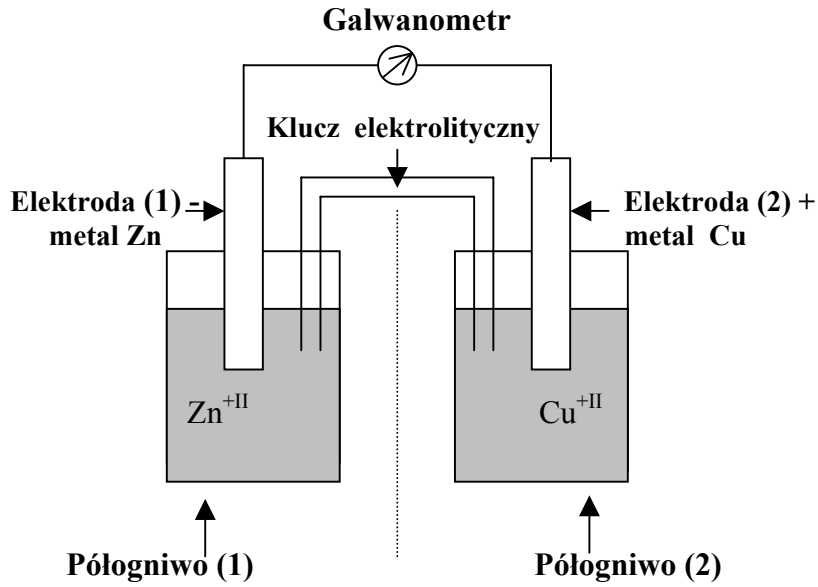


UWAGA!!:

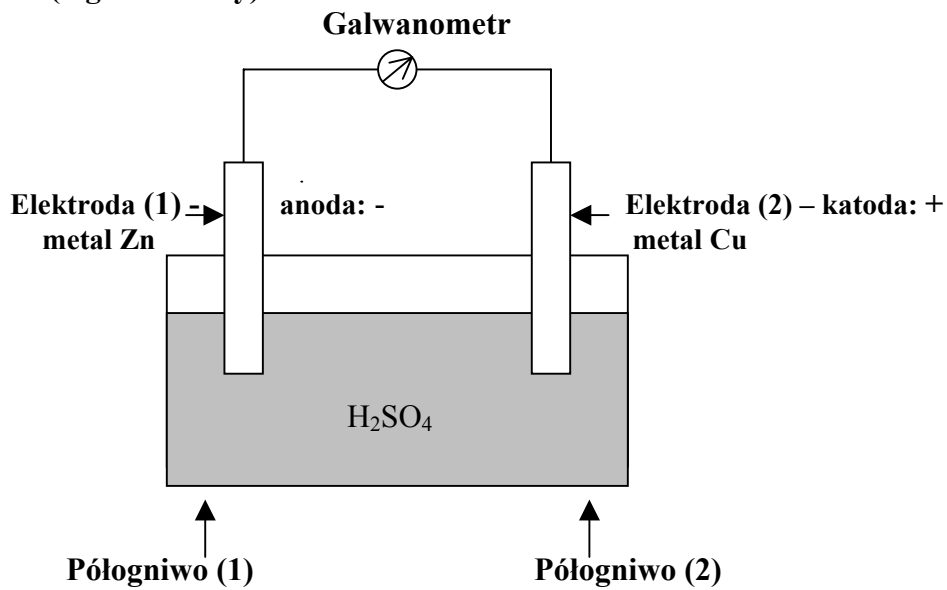
PÓLOGNIWO \equiv ELEKTRODA

OGNIWO ELEKTROCHEMICZNE: zespół dwu półogniw o określonej konstrukcji

I. (Ogniwo Daniella)

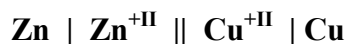
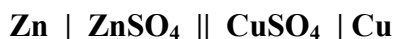


II. (Ogniwo Volty)



SCHEMATYCZNY ZAPIS KONSTRUKCJI:

Lub jonowo:



ZNAK: „|” oznacza granicę faz: metal - elektrolit

ZNAK: „||” oznacza klucz elektrolityczny-mostek elektrolityczny

KLUCZ ELEKTROLITYCZNY: urządzenie służące do łączenia półogniw umożliwia przemieszczanie się jonów, chroni przed mieszaniem się roztworów elektrolitów

PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH**DLA OGNIWA I.****Półogniwo (1):**

na granicy faz metal $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$ elektroda-Zn rozpuszcza się:

**Półogniwo (2):**

na granicy faz metal $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ jony Cu^{+II} pobierają elektrony ze elektrody Cu:

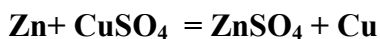


ELEKTRODA Zn: zachodzi utlenianie \equiv ANODA znak -

ELEKTRODA Cu: zachodzi redukcja \equiv KATODA znak +

ELEKTRONY: przez elektrodę Zn płyną do elektrody Cu gdzie są odbierane przez jony Cu^{+II}

JONY: przez klucz jony SO_4^{-II} płyną do anody

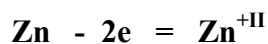
SUMARYCZNIE:

PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH

DLA OGNIWA II.

Półogniwo (1):

na granicy faz metal Zn | H₂SO₄ elektroda-Zn rozpuszcza się:

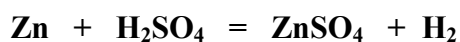


Półogniwo (2):

na granicy faz metal Cu | H₂SO₄ jony 2H^{+I} wydzielają się na elektrodzie Cu:



SUMARYCZNIE:



ENERGIA CHEMICZNA REAKCJI REDOKS = PRĄD

WIELKOŚĆ PRZEPLYWU PRĄDU (SEM) – RÓŻNICA POTENCJAŁÓW

ELEKTROCHEMICZNYCH ELEKTROD

SEM – SIŁA ELEKTROMOTORYCZNA OGNIWA OTWARTEGO

POTENCJAŁ ELEKTRODY, E: praca przejścia jonu lub elektronu przez granicę faz metal-roztwór

Stan równowagi: $\text{Me} \Leftrightarrow \text{Me}^{+n} + ne$

POTENCJAŁ METALU NA GRANICY FAZ (E) : wzór Nernsta :

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln c$$

E⁰ - potencjał normalny elektrody

R - stała gazowa

F - stała Faraday`a

n - liczba elektronów oddanych lub pobranych przez metal

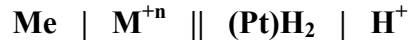
c - stężenie molowe jonów metalu w roztworze

$$c = 1\text{mol/dm}^3$$

$$E = E^0$$

POTENCJAŁ NORMALNY (E^0) ELEKTRODY (PÓŁOGNIWA) = SEM OGNIWA:

ELEKTRODA BADANA + ELEKTRODA WZORCOWA:



ELEKTRODA WZORCOWA - NORMALNA ELEKTRODA WODOROWA =

platyna pokryta czernią platynową

zanurzona w roztworze kwasu o stężeniu jonów H^+ = 1mol/dm^3

omywana wodorem pod ciśnieniem 101.3 kPa

temperatura 298 K

POTENCJAŁ NORMALNEJ ELEKTRODY WODOROWEJ, $E_{\text{PtH}_2/\text{H}} = 0$

SEM OGNIWA I

$$\text{SEM}_I = \Delta E = E_{\text{O}_{\text{Cu}}} - E_{\text{O}_{\text{Zn}}} = 2.303(\text{RT}/2\text{F}) \ln (c_{\text{Cu}^{+II}}/ c_{\text{Zn}^{+II}})$$

W warunkach standardowych: $\text{SEM}_I = 0.34\text{V} - (-0.76\text{V}) = + 1.10 \text{V}$

INNE ELEKTRODY ODNIESIENIA

elektrody mające stały i odtwarzalny potencjał, będący potencjałem odniesienia w pomiarach potencjałów elektrodowych

ELEKTRODA KALOMELOWA

rtęć w kontakcie ze stałym kalomelem Hg_2Cl_2
w roztworze chlorku potasu KCl



Wartość potencjału równowagowego nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) względem normalnej elektrody wodorowej (NEW) = +0,244V.

ELEKTRODA TLENOWA(Pt) O₂ | OH⁻ELEKTRODA CHLOROWA(Pt) Cl₂ | Cl⁻ELEKTRODA CHLOROSREBROWAAg | AgCl | Cl⁻ELEKTRODA SIARCZANOWO-MIEDZIANOWACu | CuSO₄ | SO₄⁻²**SZEREG NAPIĘCIOWY METALI**

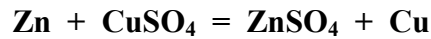
SZEREG NAPIĘCIOWY METALI: stabelaryzowane według rosnących wartości potencjały normalne metali E⁰ zmierzone względem standardowej elektrody wodorowej:

ELEKTRODA (PÓLOGNIWO)	POTENCJAŁ E _o , [V]	ELEKTRODA (PÓLOGNIWO)	POTENCJAŁ E _o , [V]
Li/Li ^{+I}	- 3.05	Cr/Cr ^{+III}	- 0.74
K/K ^{+I}	- 2.92	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Ca/Ca ^{+II}	- 2.87	Ni/Ni ^{+II}	- 0.25
Na/Na ^{+I}	- 2.712	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Mg/Mg ^{+II}	- 2.34	Pb/Pb ^{+II}	- 0.126
Al/Al ^{+III}	- 1.67	Fe/Fe ^{+III}	- 0.036
Ti/Ti ^{+II}	- 1.63	1/2H ₂ /H ^{+I}	0.000
Ti/Ti ^{+III}	- 1.21	Sn/Sn ^{+IV}	+ 0.007
Mn/Mn ^{+II}	- 1.18	Pb/Pb ^{+IV}	+ 0.784
Cr/Cr ^{+II}	- 0.913	Ir/Ir ^{+III}	+ 1.00
Zn/Zn ^{+II}	- 0.762	Au/Au ^{+I}	+ 1.68

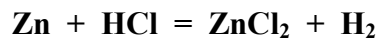
- metale grup 1 i 2: najniższe ujemne wartości potencjałów normalnych
- metale szlachetne: metale o dodatnim potencjale normalnym: miedź, srebro, złoto
- metale o ujemnym potencjale: są aktywne chemicznie
są silnymi reduktorami
łatwo się utleniają = łatwo oddają elektrony
- metale o dodatnim potencjale: są bierne chemicznie
są utleniaczami
łatwo się redukują
trudno je utlenić

**KONSEKWENCJE WYNIKAJĄCE Z POŁOŻENIA METALU
W SZEREGU NAPIĘCIOWYM METALI**

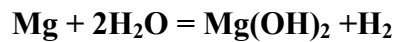
- metale o niższym potencjale normalnym wypierają z roztworów metale o wyższym potencjale:



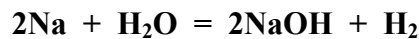
- metale o ujemnym potencjale normalnym rozpuszczają się w kwasach wypierając z nich wodór:



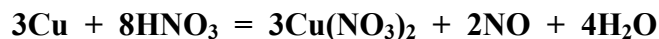
Mg, Al, Zn, Fe ogrzane rozkładają parę wodną:



metale z grupy 1 wypierają wodór z wody na zimno, np.:



- metale o dodatnich potencjalach normalnych rozpuszczają się tylko w kwasach utleniających (HNO_3^* , H_2SO_4):



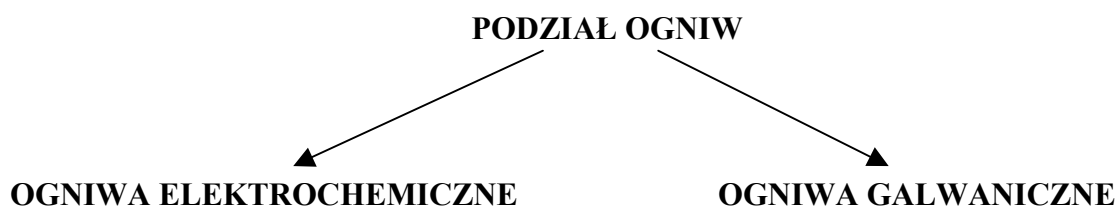
platyna i złoto rozpuszczają się tylko w wodzie królewskiej:



*** UWAGA: SZCZEGÓLNE DZIAŁANIE UTLENIAJĄCE HNO_3**

Większość metali nieszlachetnych np. Mg rozpuszczają się w HNO_3 analogicznie do Cu w wyniku jego silnych zdolności utleniających ($4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)

Niektóre metale takie np. jak Al, Fe, Ni nie rozpuszczają się w stężonym HNO_3 w wyniku zjawiska pasywacji, tj. tworzenia się cienkiej, szczelnie pokrywającej powierzchnię metalu warstewki tlenku odpornego na działanie kwasu.



OGNIWA ELEKTROCHEMICZNE: PROCESY ELEKTRODOWE NIE SĄ SAMORZUTNE-SĄ WYMUSZANE PRĄDEM Z ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA NAPIĘCIA (ELEKTROLIZA)

OGNIWO GALWANICZNE: układ dwu półogniw, w których kosztem energii chemicznej powstaje energia elektryczna

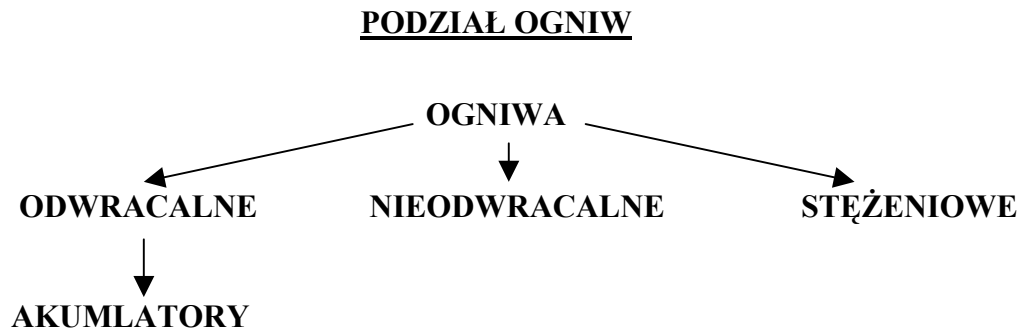
PROCESY ELEKTRODOWE PRZEBIEGAJĄ SAMORZUTNIE

POLARYZACJA ELEKTROD: SPADEK WARTOŚCI POTENCJAŁU ELEKTRODY W CZASIE JEJ PRACY WYWOŁYWANY ZACHODZĄCYMI NA NIEJ PROCESAMI FIZYKOCHEMICZNYMI

POLARYZACJA STĘŻENIOWA:

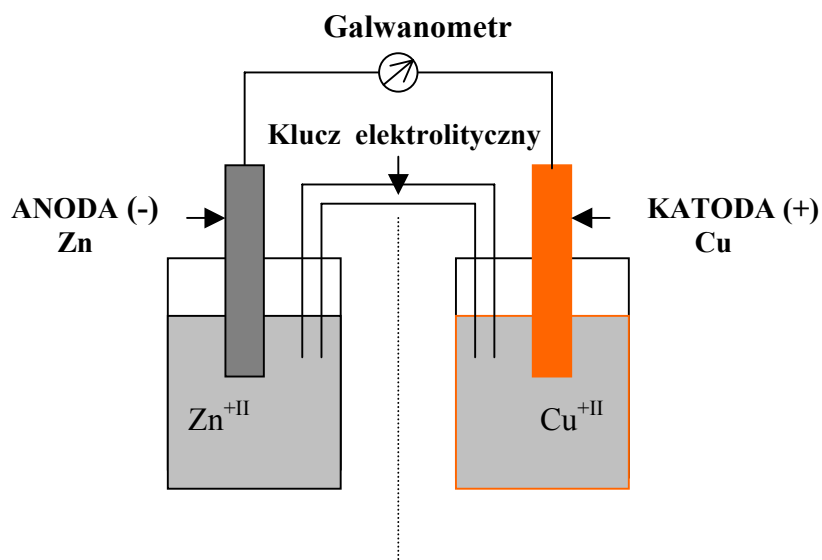
POLARYZACJA AKTYWACYJNA:

DEPOLARYZATORY:

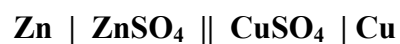


OGNIWA ODWRACALNE: OGNIWO DANIELLA: ROZŁADOWANIE i POWRÓT

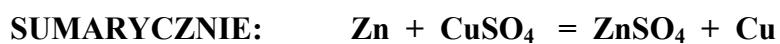
Ogniwo Daniella



ZAPIS SCHEMATYCZNY:

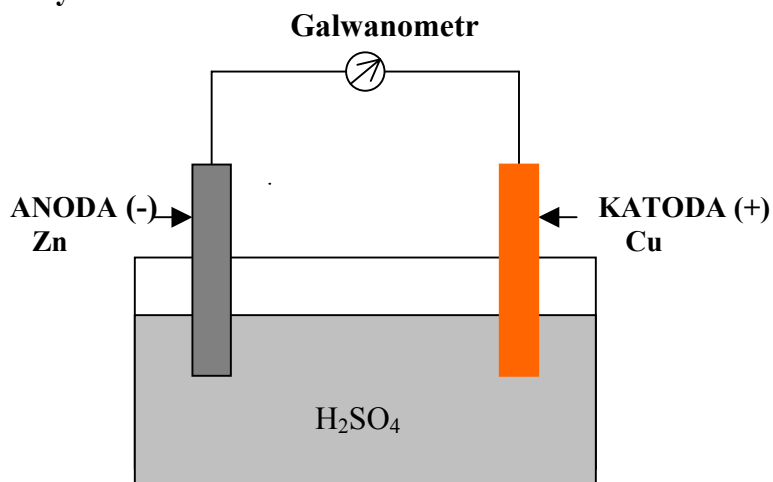


PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTRODOWYCH:



**OGNIWA NIEODWRACALNE: OGNIWO VOLTY i LECLANCHE'GO:
PRACUJĄ DO WYŁADOWANIA**

Ogniwo Volty



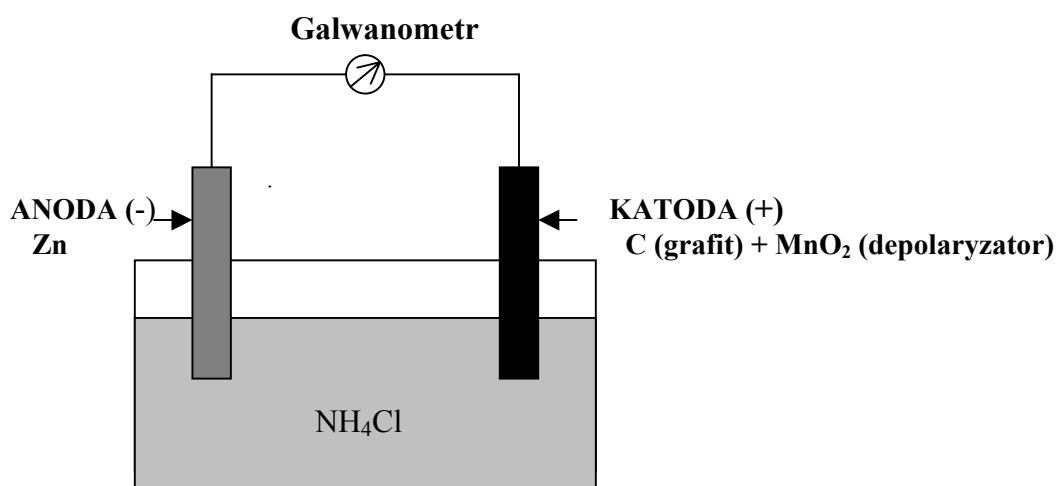
ZAPIS: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$

PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTRODOWYCH:

ANODA(-): $\text{Zn}^0 - 2e^- = \text{Zn}^{+2}$ KATODA(+): $2\text{H}^{+1} + 2e^- = \text{H}_2^0$

SUMARYCZNIE: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2^0$

Ogniwo Leclanche'go



ZAPIS : $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{C} + \text{MnO}_2$

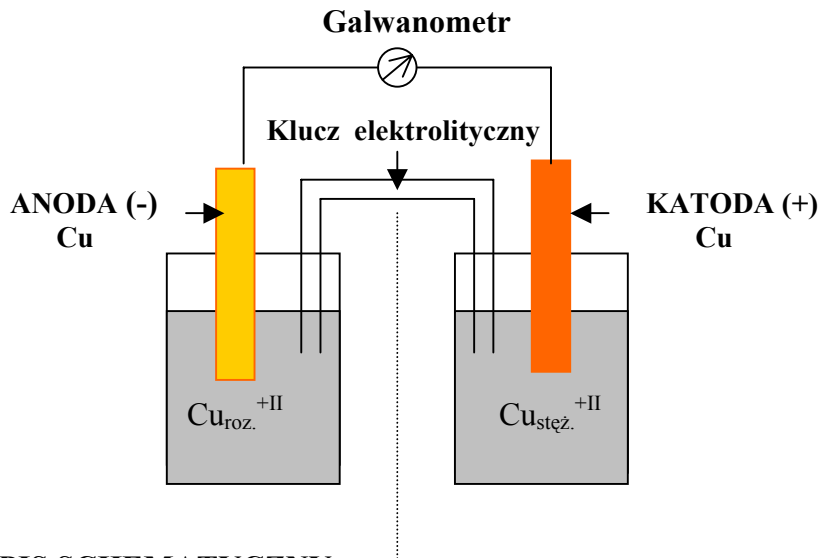
PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTRODOWYCH:

ANODA(-): $\text{Zn}^0 - 2e^- = \text{Zn}^{+2}$ KATODA(+): $2\text{NH}_4^{+1} + 2e^- = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2^0$

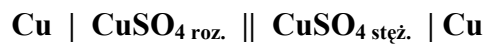
$\text{H}_2 + 2\text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$4\text{NH}_3 + \text{Zn}^{2+} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

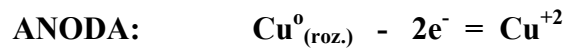
OGNIWA STEŻENIOWE: SEM WYWOŁANE RÓŻNICĄ STEŻEŃ
PRACUJE DO WYRÓWNIANIA STEŻEŃ



ZAPIS SCHEMATYCZNY:



PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTRODOWYCH:



$$\text{SEM} = 2.303RT/nF \log c_{\text{stęż.}}/c_{\text{roz.}}$$

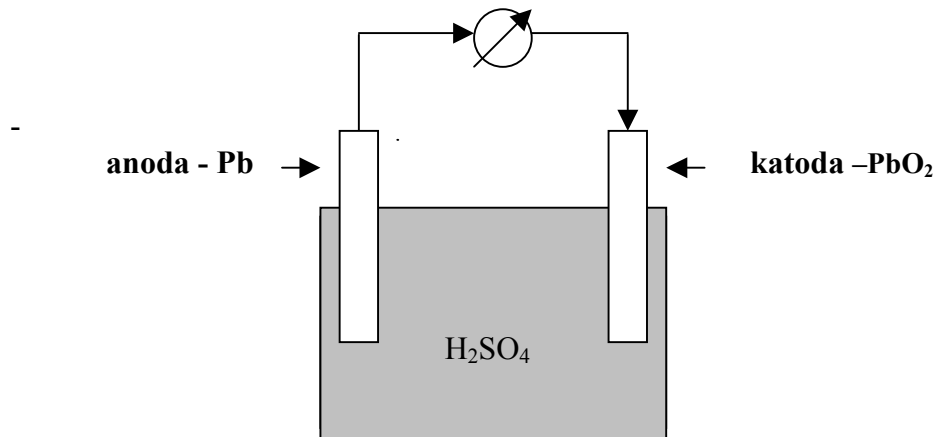
**AKUMULATORY: OGNIWA ODWRACALNE AKUMULUJĄCE ENERGIĘ
ELEKTRYCZNĄ**

AKUMULATOR OŁOWIOWY

ANODA: płyty ołowiowe

KATODA : płyty ołowiowe pokryte tlenkiem ołowiu (IV)

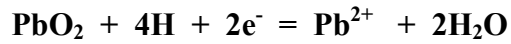
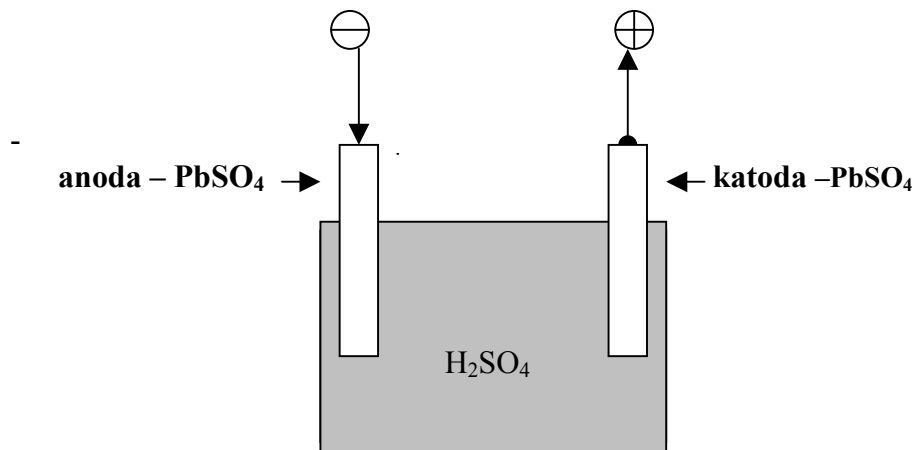
ELEKTROLIT wodny roztwór kwasu siarkowego

POBÓR PRĄDU -ROZŁADOWYWANIE – OGNIWO

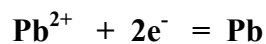
ANODA (-):



KATODA (+):

ŁADOWANIE – ELEKTROLIZA

ANODA (+):



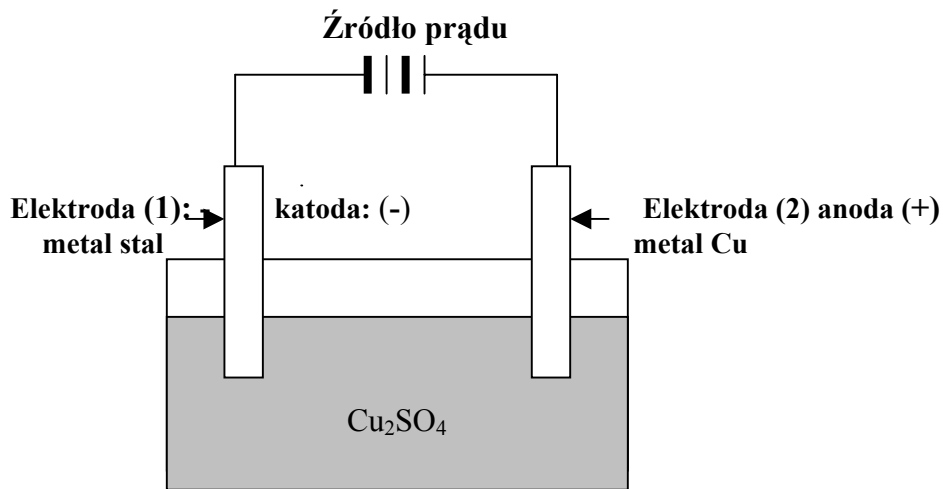
KATODA (-):

ELEKTROLIZA

ELEKTROCHEMIA: dział chemii i fizyki badający przemiany chemiczne wywołane

prądem i przemiany chemiczne powodujące przepływ prądu elektrycznego.

ELEKTROLIZER:



DYSOCJACJA JONOWA: (ELEKTROLITYCZNA) rozpad na jony (kationy i aniony) związków chemicznych (soli, kwasów, zasad) pod wpływem wody



AUTODYSOCJACJA WODY :

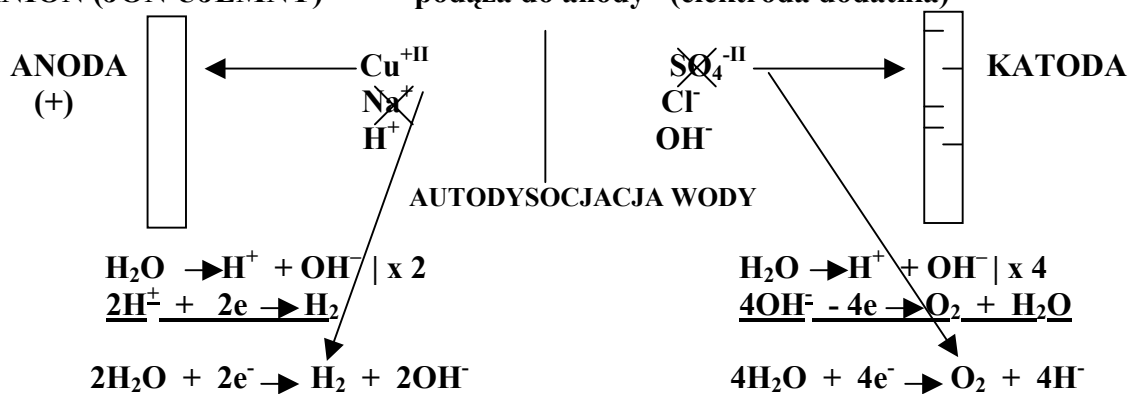


ELEKTROLIZA:

uporządkowany ruch jonów pod wpływem prądu

KATION (JON DODATNI) podąża do katody (elektroda ujemna)

ANION (JON UJEMNY) podąża do anody (elektroda dodatnia)



I prawo Faradaya – podaje zależność pomiędzy masą substancji (m) osadzaną na elektrodzie od natężenia prądu (I) i czasu trwania procesu osadzania (elektrolizy):

$$m = k \cdot I \cdot t$$

m - masa, [g]

k - równoważnik elektrochemiczny, [w SI: kg/C]

I - natężenie prądu, [A]

t - czas, [sek]

I prawo Faradaya – masa substancji wydzielonej na elektrodzie jest proporcjonalna do iloczynu natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy, czyli do ładunku Q

$$Q = I \cdot t$$

$$m = k \cdot Q$$

stad: jeśli $Q = 1 \text{ C}$ to masa substancji wydzielonej równa się współczynnikowi k

II prawo Faradaya – masy różnych substancji wydzielone przez jednakową ilość elektryczności na elektrodzie są proporcjonalne do równoważników chemicznych tych substancji.

Równoważnik chemiczny, G: mol podzielony przez jego wartościowość (n).

STAŁA FARADAYA, F: ilość elektryczności potrzebna do wydzielenia gramorównoważnika dowolnej substancji.

$$F = 96\,500 \text{ C}$$

$$F = \frac{M}{k n}$$

II prawo Faradaya : $m = \frac{M I t}{n F}$

Równoważnik chemiczny, G: $= M/n = kxF$

G dla

$\text{Cu} = M_{\text{Cu}}/2$
$\text{Na} = M_{\text{Na}}/1$
$\text{Al} = M_{\text{Al}}/3$

POWŁOKI GALWANICZNE

MIEDŹ: Powłoki miedziowe = miedziowanie

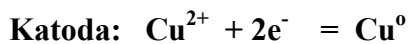
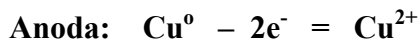
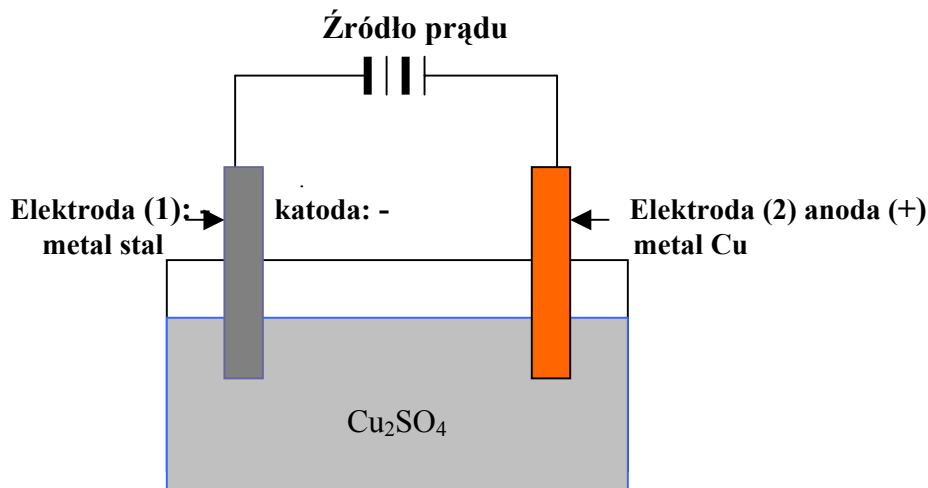
Miedziowanie bezprądowe: powłoki otrzymywane są na metalach o niższym potencjale w roztworach soli miedzi

Proces zachodzi samorzutnie:



Element wykonany ze stopu żelaza pokryje się warstwą miedzi ale część jego się rozpuści.

Miedziowanie elektrolityczne: powłoki otrzymywane są w elektrolizerach przy zastosowaniu jako kąpeli soli miedzi (II), np.: siarczanu lub cyjanku



POWŁOKI MIEDZIOWE: POWŁOKI KATODOWE (IZOLUJĄCE)

Uszkodzenie powłoki powoduje powstanie mikroogniwa korozyjnego, gdzie metal chroniony staje się anodą i jest niszczone (patrz:

CYNK: = cynkowanie = powłoki cynkowe

Cynkowanie bezprądowe: powłoki otrzymywane są przez zanurzenie metalu w stopionym cynku

Cynkowanie elektrolityczne: powłoki na metalu otrzymywane są w elektrolizerze przy zastosowaniu w charakterze elektrolitu soli cynku

POWŁOKI CYNKOWE: POWŁOKI ANODOWE (EKRANUJĄCE)

Powłoki cynkowe w środowisku:

slabo kwaśnym (powietrze + CO₂) pokrywają się pasywną warstwą węglanową

slabo zasadowym pokrywają się pasywną warstwą Zn(OH)₂

UWAGA: tlenek cynku (ZnO), wodorotlenek cynku (Zn(OH)₂) i ich sole są

AMFOTERYCZNE

DLATEGO warstwa spasywowanego cynku chroni podłoże w zakresie pH od 6-11
poza tym zakresem warstwa pasywna rozpuszcza się :



Powłoki cynkowe w przypadku uszkodzenia są anodą (ochrona protektorowa).