

Elektrodyka, ogniwa, korozja

Potencjał półogniwa

$E = E^0 + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(c_{\text{ox}}^n / c_{\text{red}}^m)$ [równanie Nernsta]
 T – temperatura w kelwinach;
 z – ilość elektronów wymienionych w jednej reakcji;
 F – stała Faradaya; R – stała gazowa;
 n i m – współczynniki stechiometryczne danego reagenta w reakcji półokwowej;
 $c_{\text{ox/red}}$ – stężenie formy utlenionej/zredukowanej jeśli forma jest stała (metal) to $c=1$, jeśli forma jest gazowa, to zamiast stężenia bierzemy ciśnienie/ p_{atm}
 \ln – logarytm naturalny, żeby użyć dziesiętnego trzeba pomnożyć przez 2,303 ($\ln(x) = 2,303 \cdot \log(x)$)
 E^0 – potencjał standardowy.

3

Siła elektromotoryczna ogniwa

- Oblicza się ją z różnicy potencjałów półogniw, tzn. od wyższego potencjału odejmuje się niższy:
 $SEM = E_2 - E_1$ (stąd SEM jest zawsze większy od 0)
- Oprócz **standardowych potencjałów półogniw** (E^0) na końcowy potencjał półogniwa wpływają również: temperatura, stężenie reagentu, ilość elektronów wymienianych w pojedynczej reakcji i ew. ciśnienie (jeśli substratem lub produktem jest gaz).

2

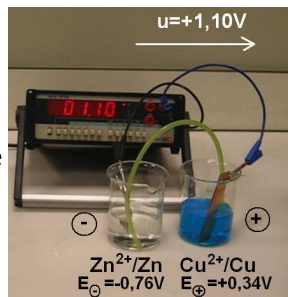
Potencjał półogniwa

- $E = E^0 + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(c_{\text{ox}} / c_{\text{red}})$ upraszcza się w warunkach standardowych ($T=25^\circ\text{C}$, $p=1\text{atm}$) do $E = E^0 + 0,0592/z \cdot \log(c_{\text{ox}} / c_{\text{red}})$
- Czyli dla 1M roztworu Li^+ w ogniwie litowym ($z = 1$, $c = 1$, $E^0 = -3,04 \text{ V}$) wychodzi
 $E = -3,04 + 0,0592 \cdot \log(1) = -3,04 \text{ [V]}$
- Ale dla 0,01M roztworu Li^+ wynik wyjdzie:
 $E = -3,04 + 0,0592 \cdot \log(0,01) =$
 $= -3,04 + 0,0592 \cdot (-2) = -3,1582 \text{ [V]}$

4

Potencjał półogniwa

Zmiana stężenia może spowodować zmianę kierunku reakcji w ogniwie. Przecież o tym, czy w półogniwie zachodzi reakcja utleniania czy redukcji decyduje otoczenie – jaki jest względny potencjał drugiego półogniwa. W półogniwie o niższym potencjale zachodzi utlenianie, a w wyższym redukcja.



5

Potencjał półogniwa

Przykład – ogniwo zbudowane z półogniwa srebrowego i żelazowego:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$$

Dla wszystkich roztworów (Fe^{2+} , Fe^{3+} i Ag^+) 1M:

$$SEM = 0,799 - 0,771 = 0,028 \text{ [V]} \quad (28 \text{ mV})$$

Srebro będzie się redukowało, żelazo utleniało

ALE dla roztworów 0,01M Ag^+ , 1M Fe^{2+} i 1M Fe^{3+}

$$SEM = 0,771 - (0,799 + (-2) \cdot 0,0592) \approx 0,090 \text{ [V]} \quad (90 \text{ mV})$$

I tym razem to żelazo będzie się redukowało a srebro utleniało!

6

Nadpotencjał

- Niestety rzeczywistość w stosunku do wcześniej przedstawionej teorii jest trudniejsza. Każdy proces (chemiczny czy fizyczny) wymaga energii, więc wszystkie zjawiska poboczne tego wymagają – a to oznacza zwiększenie wymagań. W przypadku ogniw oznacza to większy wymagany SEM do zajścia procesu lub też mniejszy efektywny SEM w stosunku do teoretycznego.
- Przykładem może być zmniejszenie potencjału wynikające ze zmiany stężenia elektrolitu w wyniku zużycia jego części przy elektrodach.

7

Nadpotencjał

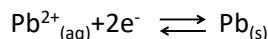
Innym dość ważnym przykładem jest formowanie pęcherzyka gazu (gaz powstaje w wyniku reakcji elektrodowej). Ten nadpotencjał jest dość duży – najlepszym dowodem na jego istnienie jest to, że w akumulatorze kwasowo-ołowiowym nie dochodzi do rozpadu wody. Z wody powinien wydzielać się wodór poniżej 0 V a potencjał Pb/Pb²⁺ wynosi -0,126 V vs SHE. Nadpotencjał utworzenia (zarodkowania) pęcherzyka wodoru na płycie ołowianej wynosi ok. 0,4 V (czyli aby powstały pęcherzyki musi być poniżej -0,4 V vs SHE).

8

Rodzaje półogniw

Półogniwa dzielimy według konstrukcji:

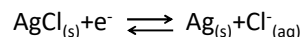
- I rodzaju – metal zanurzony w roztworze dobrze rozpuszczalnej/zdysocjowanej soli tego metalu, czyli np. Pb_(s) | Pb²⁺_(aq). Metal jest zarówno reagentem jak i przewodnikiem elektrycznym odprowadzającym. Reakcja:



9

Rodzaje półogniw

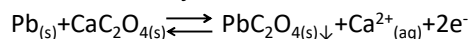
- II rodzaju – metal pokryty trudnorozpuszczalną solą I tego metalu, całość zanurzona w dobrze rozpuszczalnej soli anionu trudnorozpuszczalnej soli I, np. Ag_(s) | AgCl_(s) | Cl⁻_(aq). Metal jest przewodnikiem elektrycznym i reaguje z anionem tworząc/rozkładając trudnorozpuszczalną sól, natomiast cała elektroda jest odwracalna wobec chloru. Reakcja:



10

Rodzaje półogniw

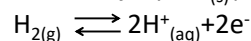
- III rodzaju – metal pokryty trudnorozpuszczalną solą I tego metalu, następnie całość pokryta trudnorozpuszczalną solą II o anionie wspólnym z solą I i cała elektroda zanurzona w roztworze dobrze rozpuszczalnej soli III o kationie wspólnym z solą II, np.: Pb_(s) | PbC₂O_{4(s)} | CaC₂O_{4(s)} | Ca²⁺_(aq). Metal i anion soli II reagują tworząc nierozpuszczalną sól I, ale roztwarza się w ten sposób sól II. Reakcja:



11

Rodzaje półogniw

- Półogniwa redoks – szlachetny metal nie biorący udziału w reakcji, jedynie przewodzący elektrony, zanurzony w roztworze reagentu, który może zmieniać stopień utlenienia, np. Pt_(s) | MnO₄⁻_(aq), Mn²⁺_(aq)
- Podtypem półogniwa redoks są półogniwa gazowe, gdzie zamiast roztworu, elektroda jest obmywana gazem biorącym udział w reakcji elektrodowej, np. Pt_(s) | H_{2(g)} | H⁺_(aq). Reakcja:



12

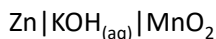
Ogniwa pierwotne i akumulatory

- Ogniwa pierwotne i akumulatory to ogniwa galwaniczne, które zostały skonstruowane tak, aby zmaksymalizować różnicę potencjałów między półogniwami. Przy tym jednocześnie elektrody i produkty reakcji nie mogą być gazowe, ani wyniku reakcji zmieniać znacznie objętości.
- Ogniwa pierwotne mają półogniwa w formie takiej, że nie da się odwrócić procesów elektrodowych (nie da się ładować).
- Akumulatory to ogniwa skonstruowane tak, że reakcję da się „cofnąć” (nadać jej przeciwny kierunek) przykładając napięcie z zewnątrz i wymuszając przepływ prądu z zewnętrznego źródła.

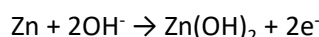
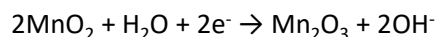
13

Ogniwa pierwotne

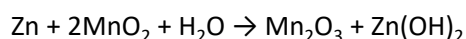
Przykładem może być np. ogniwo alkaliczne (popularnie mówi się o niej bateria alkaliczna).



Reakcje:

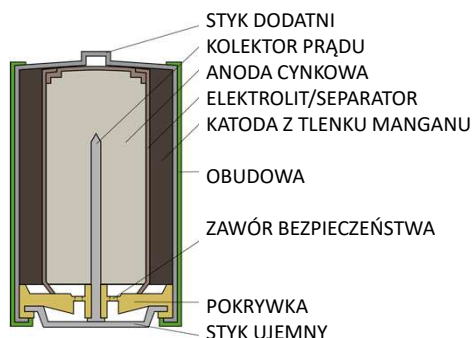


Sumarycznie:



14

Ogniwa pierwotne

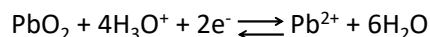
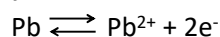


15

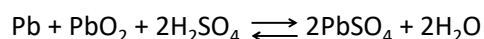
Akumulatory

Przykładem może być popularny akumulator kwasowo-ołowiowy – $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} | \text{PbO}_2, \text{Pb}$

Reakcje:

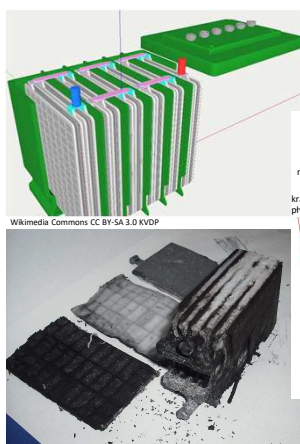


Sumarycznie:



16

Akumulatory



17

Elektroliza

- Elektroliza** to proces, w którym prąd przepływający przez układ elektroda | elektrolit | elektroda (w tym przypadku nazywany elektrolizerem) wynika z przyłożonego z zewnątrz napięcia w taki sposób, żeby proces biegł przeciwnie do spontanicznego.
- Umożliwia rozpad związków w taki sposób, by produkt elektrolizy dał się łatwo oddzielić - w formie gazu lub stałej (np. w formie osadzających się warstw na elektrodzie).

18

Elektroliza-elektrorefinacja

Elektroliza jest powszechnie stosowanym w przemyśle procesem pozwalającym na oczyszczanie rud metali i uzyskiwanie metali w czystej formie (tzw. **elektrorefinacja**) (aluminium, miedź, srebro, ołów, itd.) a także gazów, np. wodoru lub tlenu.

19

Elektroliza-elektrorefinacja

- Przykładowo elektroliza wody to inaczej wydzielanie się wodoru na jednej elektrodzie i tlenu na drugiej. Oczywiście muszą być spełnione odpowiednie warunki, aby zaszła elektroliza (materiał elektrod, nadpotencjał).
- Elektrodamy w tych procesach jest zwykle grafit lub platyna. W elektrorefinacji jest to elektroda z bardzo czystego metalu, który ma być oczyszczany.

20

Elektroliza

- Elektroliza stopionych soli (jak pamiętamy, to także elektrolity) wydziela metal na katodzie i niemetal na anodzie – jest to przemysłowa metoda otrzymywania czystego aluminium (z mieszaniny stopionej soli – kriolitu – Na_3AlF_6 i tlenku glinu Al_2O_3).
- Podobnie obecność cięższych metali i/lub anionu kwasu beztlenowego powoduje odpowiednio wydzielanie się metalu lub niemetalu (także gazu).

21

Elektroliza

- Elektroliza wody może nastąpić, gdy w roztworze są tylko metale lekkie (o potencjałach półogniwa poniżej $-1,7 \text{ V vs SHE}$) i aniony kwasów tlenowych.
- Ilość uzyskanego materiału w wyniku elektrolizy wynika z przepuszczonego przez elektrolit ładunku oraz ilości elektronów w jednostkowej reakcji półokwowej. Ładunek przepuszczony przez elektrolit jest równy iloczynowi natężenia prądu i czasu.

22

Elektroliza

Masa wydzielonej substancji w czasie elektrolizy:

$$m = M \cdot I \cdot t / (F \cdot z)$$

gdzie:

M – masa molowa pierwiastka/substancji;
 I – natężenie prądu; t – czas; F – stała Faradaya (96484 A·s);
 z – ilość elektronów wymienianych w reakcji półokwowej.

Choć we wzorze nie ma uwzględnionego potencjału, to jest wymagany minimalny potencjał, żeby dana reakcja w ogóle zaszła!

23

Elektroliza

Przykładowo uzyskanie grama miedzi za pomocą prądu o natężeniu 10 A potrwa:

$$m = M \cdot I \cdot t / F \cdot z$$

$$1 \text{ g} = 64 \text{ g/mol} \cdot 10 \text{ A} \cdot t / (96484 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot 2/\text{mol})$$
$$t \approx 300 \text{ s (ok. 5 minut)}$$

W uzyskiwaniu przemysłowym metali używa się prądu o natężeniu dziesiątek tysięcy amperów.

24

Elektroosadzanie

- Szczególnym przypadkiem elektrolizy jest **elektroosadzanie**. Polega ono na przewodzeniu elektrolizy z elektrodą, na której może osadzać się (i w ogóle utworzyć zarodek) wydzielana substancja (zwykle metal).
- Jest to jedna z lepszych i prostszych metod pokrywania jednego metalu innym (czasem niemetalem lub związkami metalu).
- Ilość osadzanej substancji liczy się tak samo jak w typowej elektrolizie.

25

Elektroosadzanie

- Produkuje się w ten sposób gwoździe (cynkowane), monety (niklowanie, miedziowanie), dachówki (cynkowanie), pokrywa się obudowy komputerów (aluminium), karoserie samochodów, statków, wagonów, itd.
- Pokrywa się także przedmioty dekoracyjne – biżuterie, zastawy, zderzaki, felgi (chromowanie) itd.

26

Elektroosadzanie

- Elektroosadzanie wykorzystuje się w różnych celach, np.:
 - Dekoracyjnie – aby przedmiot/detal wyglądał lepiej (np. był błyszczący);
 - Pokrywa się metal łatwo ścierną warstwą odporną na ścieranie;
 - Wzmacnianie powierzchni, wygładzanie (zmniejszanie porowatości powierzchni);
 - Wprowadzanie warstwy katalitycznej (wspierającej reakcje na powierzchni) lub odpornej chemicznie;
 - Ochrona antykorozyjna;

27

Korozja

- **Korozja** to ogólna nazwa procesów chemicznych i/lub elektrochemicznych niszczących materiały (zwykle metale) w wyniku styczności z otaczającym środowiskiem (a więc samorzutnie).
- Wynika z kontaktu z wilgotnym powietrzem, wodą (zwłaszcza słoną), wilgotną glebą lub niektórymi mikroorganizmami. Możliwa jest także korozja wynikająca z kontaktu z niektórymi gazami (zwłaszcza wilgotnymi) lub wynikająca z wysokich temperatur (zwłaszcza często zmieniających się).

28

Korozja

- Korozja najczęściej wynika z procesu, w którym metal (np. żelazo) w kontakcie z wodą tworzy półogniwo (Fe/Fe^{2+}) i rozpoczyna się roztwarzanie – w wodzie znajdują się zawsze jony H_3O^+ tworzące w tym momencie półogniwo $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$
- Wszystkie metale o potencjale standardowym półogniwa poniżej 0 V vs SHE będą się roztwarzały w wodzie. Im bardziej kwaśna (i/lub zawierająca np. chlorki, fluorki) tym szybciej.
- Korozja może też przebiegać w zasadowych środowiskach (reagując z tlenem O_2/OH^-).

29

Korozja

Korozja może jednak przebiegać na kilka sposobów: jony metalu które zostały już utworzone na powierzchni metalu mogą odpłynąć (oddyfundować) poza obszar powierzchni, mogą też przereagować z dostępnymi jonami, np. z jonem OH^- , tworząc wodorotlenki lub tlenki; także z siarczkami, siarczanami, chlorkami, itd. Rdza jest przykładem właśnie takiego zachowania metalu.

30

Korozja

Inaczej zachowują się takie metale jak aluminium, miedź, czy nikiel, które również reagują z wodą lub powietrzem, ale produkt reakcji (tlenki) osadza się szczelną i jednolitą warstwą na powierzchni metalu i nie są przepuszczalne dla tlenu lub wody. Takie zachowanie nazywamy

pasywacją metalu

i powoduje, że w praktyce taki metal nie koroduje dalej

(poza utworzeniem warstewki pasywnej na powierzchni i dopóki nie zostaną wprowadzone inne czynniki korozji poza wodą).

31

Korozja

- Popularnym przykładem korozji wynikającej z chlorków jest woda królewska rozpuszczająca złoto – kwas solny dostarcza chlorków a kwas azotowy środowisko kwaśne i utleniające. Tworzące się chlorki złota są rozpuszczalne w wodzie i stąd złoto się rozpuszcza (w wodzie tworzące się wodorotlenki i tlenki tworzą normalnie warstwę pasywną).
- Innym przykładem jest patyna – miedź normalnie pasywuje, ale w obecności siarczanów (kwaśne deszcze) tworzy skomplikowane sole zawierające siarkę, które osadzają się na powierzchni i są przepuszczalne dla kolejnych jonów i wody.

32

Rodzaje korozji

Następnymi korozji jest nie tylko rozpuszczanie czy przemiana metalu w sole, ale też dalsze tego konsekwencje:

- Słabsza konstrukcja (kruchość soli);
- Zmiana objętości i w związku z tym zmiana naprężeń lub pęknięcie/odwarstwianie powłok na powierzchni metalu.

Zwłaszcza nieszczelne pokrycia metalu (pokrycia zwykle mają zabezpieczać przed korozją) mogą powodować korozję szczelinową.

Innym typem jest korozja wżerowa. Wynika ona ze struktury metalu/stopu i/lub przetwórstwa, ew. wykończenia powierzchniowego.

33

Ochrona przed korozją

- Do standardowych sposobów zabezpieczania przed korozją należy pokrywanie materiału warstwą polimeru (farby, lakieru).
- Często w wyniku stosowania metalu i naruszania jego struktury (nitowanie, spawanie, itd.) nie da się uniknąć korozji wżerowej. Nie zawsze da się również pokryć konstrukcję szczelną warstwą, np. lakieru (nieszczelna warstwa może być groźniejsza niż brak warstwy), stosuje się elektrochemiczne zabezpieczenia antykorozyjne.

34

Ochrona przed korozją

Pasywna – pokrywa się metal warstwą metalu o niższym potencjale elektrochemicznym (np. żelazo cynkiem), tak że w pierwszej kolejności koroduje pokrycie, a nie konstrukcja. Podobnie może być stosowane podłączenie do konstrukcji metalowej dużego kawałka metalu o bardzo niskim potencjale elektrochemicznym (np. wapnia).

Pierwszy sposób służy do ochrony małych konstrukcji/przedmiotów, większe, np. kadłuby statków częściej chroni się drugim sposobem (i jednocześnie innymi metodami).

35

Ochrona przed korozją

Aktywna ochrona (katodowa) może być stosowana poprzez podłączenie źródła prądu stałego do chronionej konstrukcji a z drugiej strony do materiału niekorodującego w danym środowisku (np. grafit, platyna). Dostarczanie elektronów z zewnątrz znacząco utrudnia metalowi oddawanie tych elektronów (wymuszana jest redukcja metalu na bieżąco).

Chroni się w ten sposób np. rurociągi i zbiorniki paliwa na stacjach benzynowych.

36