

Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Sprawy organizacyjne

- 30 godzin wykładu
- Egzamin na ostatnim wykładzie
- Poprawa (jeśli będzie potrzebna) w sesji
- Prowadzący: dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Wydział Chemiczny, Gmach Starej Chemii
(Noakowskiego 3), p. 346 (opis „jak dotrzeć” na www)

telefon: 22 234 7421

email: leszek.niedzicki@pw.edu.pl

www: lniedzicki.ch.pw.edu.pl (wykłady w pdf)

konsultacje: aktualne godziny na stronie www

2

Treść wykładu

1. Podstawy teoretyczne zjawisk elektrochemicznych. Chemia roztworów wodnych.
2. Szereg napięciowy metali. Potencjał chemiczny a potencjał elektrochemiczny. Półogniwa.
3. Zasada działania ogniw galwanicznych. Rodzaje ogniw. Budowa ogniw. Niezbędne składowe ogniwa. Ogniwa pierwotne, wtórne i baterie.
4. Elektrody. Rodzaje elektrod. Parametry elektrod. Kinetyka procesów elektrodowych.
5. Elektrolity. Rodzaje elektrolitów. Mechanizmy przewodnictwa. Ruchliwość jonów. Dyfuzja i konwekcja. Gradient stężeń.
6. Przewodność molowa i jonowa. Lepkość roztworów. Iloczyn Waldena. Współczynniki aktywności jonów. Zjawisko dysocjacji i asocjacji. Względna przenikalność elektryczna.
7. Warstwa międzyfazowa. Przewodnictwo jonowe i elektronowe na styku elektroda-elektrolit.
8. Pasywacja a korozja. Mikroogniwa. Zagrożenia dla ogniw. Zjawiska w ogniwach rzeczywistych.
9. Parametry chemiczne i metody pomiarowe materiałów do produkcji ogniw i całych ogniw. Stabilność i kompatybilność chemiczna materiałów.
10. Metody pomiarowe parametrów elektrochemicznych półogniw i materiałów elektroaktywnych.
11. Parametry fizyczne materiałów do produkcji ogniw. Stabilność termiczna. Przemiany fazowe.
12. Parametry elektrolitów i elektrod a parametry całego ogniw. Wzajemny wpływ i zależności parametrów składowych ogniw.
13. Kondensatory. Opis działania i budowa. Elektrostatyka.
14. Korozja i zabezpieczenia antykorozyjne.

3

Bibliografia

Książki polecane, ale nieobowiązkowe. Polecane dla uzupełnienia wiedzy, powtórzenia materiału, wyjaśnienia teorii w inny sposób. Do zaliczenia wystarczy opanowanie wiedzy przedstawionej na wykładach.

- W. Ufnalski – „*Elementy Elektrochemii*”
- A. Kisza – „*Elektrochemia I. Jonika*”
- A. Kisza – „*Elektrochemia II. Elektrodyka*”
- W. Ufnalski – „*Obliczenia fizykochemiczne*”

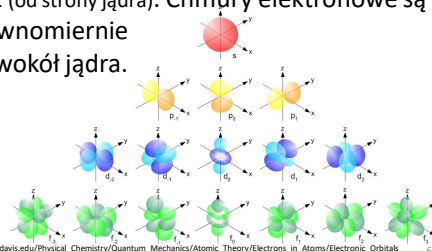
4

Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

**Podstawy zjawisk
elektrochemicznych. Chemia
roztworów wodnych.**

Energia elektronów

Większość elektronów jest niezbędnych do stabilizacji jądra atomowego (mającego ładunek dodatni) – zajmują wszystkie orbitale i warstwy licząc od wewnątrz (od strony jądra). Chmury elektronowe są rozłożone równomiernie (symetrycznie) wokół jądra.



CC BY-SA 3.0 http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Quantum_Mechanics/Atomic_Theory/Electrons_in_Atoms/Electronic_Orbitals

6

Energia elektronów

Elektrony na najbardziej zewnętrznej powłoce elektronowej – powłoce walencyjnej - nie wpływają tak mocno na stabilizację jądra (zwłaszcza, że są, pomijając gazy szlachetne, rozłożone nierównomiernie). Mogą być one współdzielone z innymi atomami. Atom może również na taką powłokę przyjąć elektrony z zewnątrz (od innych atomów) o ile zapewnią bardziej równomierne rozłożenie ładunku ujemnego wokół jądra i lepszą stabilizację.

7

Tworzenie jonów

- Zależnie od tego, który orbital jest zajęty jako najbardziej zewnętrzny, atomy mają różne możliwości tworzenia wiązań, czyli współdzielenia – oddawania lub przyjmowania elektronów - dążą one do posiadania pełnej zewnętrznej powłoki elektronowej.
- Stąd pierwiastki bloku s mogą być kationami +1 (litowce) lub +2 (berylowce), a pierwiastki bloku p mogą posiadać ładunek pomiędzy +1 i +7 (jeśli oddają elektrony) lub pomiędzy -1 i -3 (jeśli je przyjmują).

8

Tworzenie jonów

9

Wiązania chemiczne

- Wiązania pomiędzy dwoma (lub więcej) atomami mogą być tworzone gdy jest to „opłacalne” dla wszystkich biorących udział w wiązaniu atomów. Atomy dążą do posiadania pełnej zewnętrznej powłoki elektronowej. Zależnie od stanu początkowego – czyli, w którym kierunku jest bliżej do osiągnięcia tego celu – mogą „przyjmować” (akceptor) elektrony od innych atomów lub je „oddawać” (donor) innym atomom.

10

Wiązania chemiczne

- Korzyścią dla atomów jest także spadek energii - suma energii pojedynczych atomów jest większa od energii cząsteczki.
- Każda drobina dąży do jak najniższej energii w danym układzie (w tym przypadku do podzielenia się elektronami).

Np. dwa atomy **litu** (każdy z 1 elektronem walencyjnym) oddadzą swój elektron atomowi **tłenu** (który w stanie podstawowym ma 6 elektronów walencyjnych - 2s², 2p⁴), sprawiając, że będzie miał ich 8 (pełne powłoki 2s i 2p). Atomy litu będą miały wtedy pełną powłokę 1s.

11

Energia wiązań

- Wiązania chemiczne mają różną energię - wśród popularniejszych rozróżniamy wiązania:
 - jonowe** - oddziaływania elektrostatyczne między dwoma jonami powstałymi w wyniku przeniesienia elektronu;
 - kowalencyjne** - wiązanie tworzy się poprzez równy wkład elektronów od obu atomów o zbliżonej elektroujemności;
 - koordynacyjne** - wszystkie elektrony w wiązaniu pochodzą od jednego atomu.

12

Kryształ jonowy

- Większość zjawisk zachodzących w obrębie atomów, jonów i cząsteczek można wytłumaczyć przyciąganiem się $+$ i $-$, lub odpychaniem się takich samych ładunków.
- Przykładem jest istnienie związków jonowych w postaci stałej – kryształów zbudowanych z jonów. Jony przyciągają się równomiernie i tworzą tak upakowane struktury, jak to możliwe w danych warunkach:



13

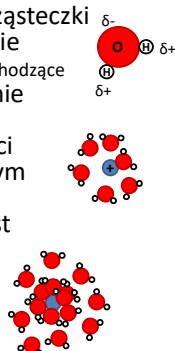
Solvatacja

Innym przykładem oddziaływania między $+$ i $-$ jest **solvatacja** jonów w roztworze. Jony w roztworze są otaczane przez cząsteczki rozpuszczalnika, ponieważ atomy rozpuszczalnika są naładowane. Mimo, że cząsteczki rozpuszczalnika są obojętne jako całość, to w poszczególnych miejscach cząsteczki są nieco bardziej dodatnie lub nieco bardziej ujemne. Tak więc z kationem ($+$) będzie oddziaływała ujemna ($-$) część cząsteczki rozpuszczalnika.

14

Solvatacja

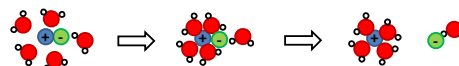
Jony są lepiej solwatowane poprzez cząsteczki rozpuszczalników **polarnych**. Są to takie rozpuszczalniki, w których ładunki (pochodzące od pojedynczych atomów) są nierównomiernie rozłożone i tworzą moment dipolowy. Im większe różnice w elektroujemności atomów tworzących rozpuszczalnik, tym lepiej. Najpowszechniejszym rozpuszczalnikiem jest woda, która jest polarna. Solwatacja przez wodę to **hydratacja**.



15

Dysocjacja

Dysocjacja to zjawisko, w wyniku którego związek o budowie jonowej (który zawiera przynajmniej jedno wiązanie jonowe) zostaje rozerwany na dwa jony. Wpierw związek jest solwatowany. Następnie cząsteczki rozpuszczalnika oddziałują na tyle silnie z jonami, że energia tego oddziaływania jest większa niż energia wiązania jonowego. Wiązanie to zostaje zerwane i od tego momentu związek (sól, kwas, zasada) przestaje istnieć a zamiast niego pojawiają się dwa jony – kation i anion (lub większa ich ilość, jeśli sól, kwas lub zasada były wielojonowe).



16

Jony w roztworze

Jeśli w dużym zbiorniku pełnym rozpuszczalnika umieścimy jeden jon, to będzie on pływał bez żadnych ograniczeń w całej objętości, ponieważ jedynymi oddziaływaniami, z jakimi będzie miał do czynienia, to solvatacja. Ze względu na brak oddziaływań, będzie poruszał się z maksymalną prędkością możliwą dla danego jonu w danym rozpuszczalniku. Jest to przypadek tzw. Rozcieńczenia nieskończenia wielkiego (c_{∞})



17

Jony w roztworze

Jeśli dodamy drugi jon do roztworu, wówczas potencjalnie mogą się spotkać. Wtedy przez moment będą oddziaływały ze sobą. Mogą to robić na odległość, jedynie elektrostatycznie (pośrednio) poprzez cząsteczki rozpuszczalnika, czy też bezpośrednio przez zetknięcie się i utworzenie wiązania jonowego. W obu przypadkach jednak w końcu się rozdziela, gdyż tego typu równowagi są dynamiczne i mają stały skład (np. stałą ilość utworzonych par jonowych) tylko dla miliardów miliardów jonów, natomiast pojedyncze jony w kółko oddziałują ze sobą i odrywają się od siebie.

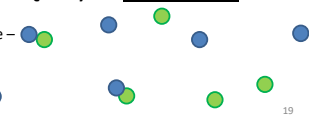


18

Jony w roztworze

Im więcej jonów w roztworze, tym większa szansa na spotkanie się jonów i coraz częściej tworzenia się par jonowych. Wraz ze wzrostem stężenia jonów pewna ich część (coraz większa) staje istnieć w każdym momencie w formie **par jonowych** (niekoniecznie bezpośrednich, stąd nie mówimy o niezdysocjowanej soli) i ew. większych asocjatów.

Obrazek z pominięciem cząsteczek rozpuszczalnika, wszystkie jony są solwatowane – wszystkie kationy (przynajmniej jedną warstwą cząsteczek rozpuszczalnika) i aniony – przynajmniej niektóre oddziałują z jedną cząsteczką rozpuszczalnika.

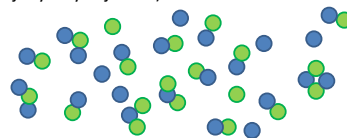


19

Jony w roztworze

Chwilowe „zatrzymywanie się” jonów w wyniku oddziaływań z jonami przeciwnymi powoduje w skali miliardów miliardów jonów statystyczne zmniejszenie ich prędkości (**ruchliwości**). Ma to konsekwencje takie, że wraz ze zwiększaniem stężenia są one coraz mniej ruchliwe. Są też coraz mniej chętne do oddziaływania z innymi związkami/jonami. Coraz mniejszy ich procent w danym momencie jest w formie wolnej (pojedynczych jonów).

Obrazek z pominięciem cząsteczek rozpuszczalnika, wszystkie jony są solwatowane.



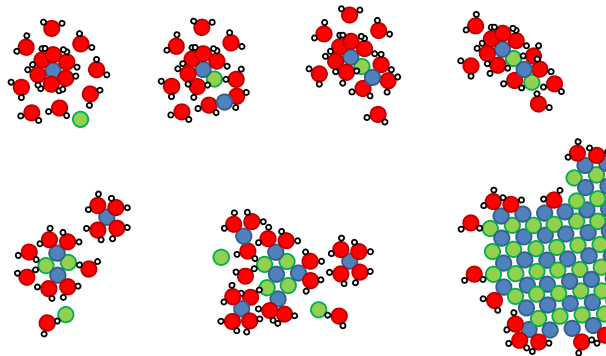
20

Jony w roztworze

Powyżej pewnego stężenia nie da się już dodawać jonów do roztworu – albo się nie da ich rozpuścić (nie dochodzi do dysocjacji), albo na bieżąco przy próbie rozpuszczania jednych wykrywalizują drugie. Wynika to z tego, że do dysocjacji wymagana jest duża ilość cząsteczek rozpuszczalnika. Jednocześnie każdy jon musi być otoczony przez cząsteczki rozpuszczalnika, aby był jonem, jeśli ich zabraknie, połączy się z pierwszym lepszym przeciwnikiem i utworzy z powrotem niezdisocjowany związek jonowy. Tak więc rozpuszczalność danego związku określa ilość cząsteczek rozpuszczalnika w całym rozpuszczalniku i ich ilość potrzebna w warstwach solwacyjnych, aby skutecznie ekranować jon przed trwałym połączeniem z przeciwnikiem.

21

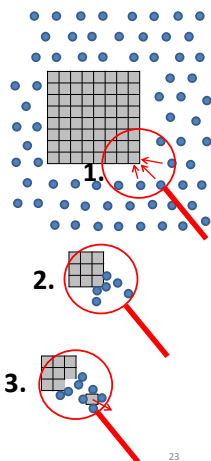
Jony w roztworze



22

Rozpuszczanie

Rozpuszczanie substancji stałej w rozpuszczalniku zasadniczo polega na tym, że cząsteczki rozpuszczalnika otaczają cząsteczki substancji rozpuszczanej. Siła oddziaływań między cząsteczkami rozpuszczalnika (ze względu na ich ilość bądź charakter oddziaływania) jest większa od siły spajającej cząsteczki substancji rozpuszczanej, więc pojedyncze cząsteczki substancji z granic ciała stałego są odrywane od niego i „odpływają” w głąb roztworu.



23

Rozpuszczanie związków jonowych

Kryształ związku, który zawiera wiązanie jonowe (wiązanie między atomami z przeciwnymi końców okresów, np. Na^+ i Cl^-) zostaje wrzucony do rozpuszczalnika polarnego (np. wody). Kryształ rozpuszcza się, tzn. cząsteczki związku na granicach kryształu są otaczane przez cząsteczki rozpuszczalnika (częściowa solwatacja). Gdy siła oddziaływania cząsteczek rozpuszczalnika z jonem jest większa niż tego jonu z jego przeciwnikiem (otaczającymi go jeszcze przeciwnikami), wiązanie jonowe zostaje zerwane a jon zostaje wyrwany z kryształu. Przeciwnion pozbawiony wiązań również odpływa w głąb roztworu.

24

Dysocjacja - znowu

Poziom dysocjacji zależy od budowy substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika. Cała substancja rozpuszcza się (w granicach rozpuszczalności), ale znajduje się w dynamicznej równowadze. Ta równowaga decyduje w jak dużym stopniu zdysocjowany jest związek – jest to **stopień dysocjacji** (α). Jego wartość mówi, ile faktycznie cząsteczek uległo dysocjacji na jony w stosunku do rozpuszczonej ilości ($0 < \alpha < 1$).

$$\alpha = c_{\text{jon}}/c_{\text{substancji}}$$

25

Dysocjacja c.d.

- O stopniu dysocjacji (i o rozpuszczalności) związku decyduje m.in. rozpuszczalnik – im jest bardziej polarny, tym lepiej pozwala na rozpuszczanie/dysocjację związku jonowego. **Polarność** rozpuszczalnika najprościej można ująć **stałą dielektryczną** (względna przenikalność elektryczna) – ϵ .

26

Dysocjacja c.d.

- Im bardziej jonowe jest wiązanie w związku jonowym, tym lepiej on dysocjuje. Siła wiązania zależy od tworzących go atomów i ich elektroujemności. W uproszczeniu: im dalej od siebie w układzie pierwiastków są atomy połączone wiązaniem, tym bardziej jest ono jonowe (tym jest słabsze). HCl, NaCl, LiBr to związki silnie jonowe i w pełni dysocjują. Al(OH)₃ jest też związkiem jonowym, ale bardzo słabo jonowym, stąd jest bardzo trudno rozpuszczalny i prawie nie dysocjuje.

27

Elektrolit

- Elektrolit to każda materia przewodząca jony, czyli posiadająca jony w formie ruchomej.
- Najczęściej elektrolitem nazywamy roztwór dobrze zdysocjowanej soli, kwasu lub zasady. W roztworach związków jonowych jony są ruchome i mają dużą swobodę, chociaż występują w formie solwatowanej.

28

Elektrolit

- Elektrolitem może być także stopiona sól – oddziaływania między jonami są tak słabe w stosunku do drgań powodowanych temperaturą, że wiązania jonowe są rozrywane i jony mogą się swobodnie poruszać, chociaż zwykle i tak istnieją w formie par jonowych i niedużych asocjatów naładowanych.
- Istnieją również elektrolity stałe - niektóre związki/stopy/mieszaniny umożliwiają ruch jonów w ciele stałym; elektrolity stałe zwykle przewodzą słabo.

29

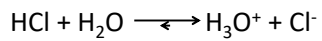
Rozpuszczalnik i związek rozpuszczany

- CH₄ w wodzie nie jest elektrolitem (C jest w środku okresu);
 - NH₃ jest bardzo słabym elektrolitem (N jest w środku okresu);
 - HCl jest silnym elektrolitem (Cl jest na brzegu okresu);
- Al(OH)₃ to słaby elektrolit, NaOH – silny. Ale HNO₃ jest także silnym elektrolitem, choć N jest w środku okresu. Wynika to z tego, że wodór łączy się z tlenem a nie azotem.

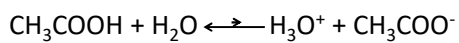
30

Silni i słabi

- Silny elektrolit to taki, który jest w pełni lub prawie w pełni zdysocjowany (>99% jonów)



- Słaby elektrolit to taki, który jest słabo zdysocjowany (<<99% jonów)



31

Efekty dysocjacji

- W wyniku dysocjacji cały roztwór zawierający jony różni się od rozpuszczalnika w kilku ważnych parametrach:

- Roztwór zaczyna przewodzić prąd
- Zwiększa się temperatura wrzenia
- Zmniejsza się temperatura topnienia
- Możliwe są reakcje pomiędzy jonami różnych związków, które są rozpuszczone i zdysocjowane w tym samym roztworze (także reakcje z samym rozpuszczalnikiem).

32