

Elektrochemia cz.1 Podstawy i jonika

Elektrolit - przypomnienie

Ciecz lub ciało stałe przewodzące prąd za pośrednictwem jonów. Ruch jonów może się odbywać, gdy te mają swobodę ruchu. Swobodę może zapewniać stopiona sól (ciecz jonowa), odpowiednia struktura ciała stałego umożliwiająca ruch jonów lub (najczęściej) solwatacja jonów w roztworze przez cząsteczki rozpuszczalnika (tym samym odgródzenie ich od ich przeciwjonu i dysocjacja).

2

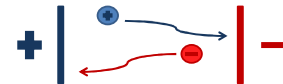
Elektrolit-elektroda

- Fazy, na brzegu których elektrolit wymienia elektrony (utleniając lub redukując jony) nazywamy **elektrodami** (najczęściej są to ciała stałe).
- Przewodzenie prądu wynika z ruchu jonów - konkretnie z przeniesienia elektronu na granicy faz, **elektroda-elektrolit**, ruchu jonu w elektrolicie do drugiego „brzegu” (drugiej elektrody) i ponownego przeniesienia ładunku (elektronu) na granicy elektroda-elektrolit.

3

Pole elektryczne

- W elektrolicie jony mogą poruszać się (jeśli nie jest specjalnie mieszany i bez przepływu prądu) w wyniku dyfuzji własnej lub konwekcji.
- W polu elektrycznym ruch ten ma określony kierunek – kationy (+) ruszają się w kierunku elektrody ujemnej (-), aniony (-) w kierunku elektrody dodatniej (+). Nazywamy to **migracją**.



4

Migracja

Ruch w polu elektrycznym teoretycznie powinien być jednostajnie przyspieszony, jednak w pewnym momencie przyspieszenie jest ograniczone siłą tarcia (istnieje ona też na poziomie cząsteczkowym). To ona decyduje o maksymalnej prędkości jonu (w danym rozpuszczalniku, danym potencjale elektrycznym oraz w danej temperaturze), która nazywa się **ruchliwością jonów (u)**, mierzoną w $m^2/(s \cdot V)$ [(m/s)/(V/m)].

5

Ruchliwość jonów

- Ruchliwość jonu przekłada się na maksymalną prędkość jonu, która dla równowagi decyduje o maksymalnym prądzie, który może przepłynąć przez dany elektrolit.
- Dla roztworu elektrolitu takiego jak NaCl (dysocjujący całkowicie, ilość anionów do kationów 1:1, oba jony mają ładunek pojedynczy) mamy:

$$I = e \cdot A \cdot E \cdot (N_+ \cdot u_+ + N_- \cdot u_-)$$

[A · s · m² · V · m⁻¹ · m⁻³ · m² · s⁻¹ · V⁻¹ = A · m²⁻¹⁻³⁺² = A]

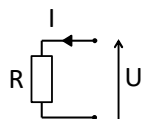
natężenie = ładunek elementarny · powierzchnia przekroju pola ·
· natężenie pola elektrycznego · (ilość jonów · ruchliwość jonu)
ładunek elementarny to 1,602 · 10⁻¹⁹ C [C = A · s]

6

Natężenie prądu a przewodność

- I prawo Ohma: $I = U/R$ ($I = E \cdot L/R$)
- II prawo Ohma: $R = L/(\kappa \cdot A)$

Podstawiając II do I wychodzi: $I = \kappa \cdot E \cdot A$



Gdzie κ oznacza **przewodność elektrolitu**.

Podstawiając powyższy wzór do:

$I = e \cdot A \cdot E \cdot (N_+ \cdot u_+ + N_- \cdot u_-)$ otrzymujemy:

$\kappa = e \cdot (N_+ \cdot u_+ + N_- \cdot u_-)$ (e – stała – ładunek elementarny)

Wniosek: przewodność jonowa zależy od ruchliwości i ilości jonów.

7

Przewodność molowa

- Jeśli w objętości czystego rozpuszczalnika pojawi się jeden jon, to będzie on oddziaływał tylko z rozpuszczalnikiem i będzie miał dowolność ruchu w dowolnym kierunku;
- Gdy pojawi się przeciwjon, jest szansa utworzenia par jonowych i spowolnienia ruchu jonów (zatrzymania na czas trwania pary jonowej). Następnie rozejdą się a po ponownym spotkaniu znów stworzą parę. Para jonowa nie ma ładunku („0”) i nie porusza się w polu elektrycznym. Utworzenie jej choćby na chwilę statystycznie zmniejsza prędkość każdego z jonów.
- Im więcej jest jonów w roztworze, tym większa szansa, że spotkają inne i zostaną zwolnione.

8

Przewodność molowa

- Przewodnictwo (i ruchliwość) jonu w przeliczeniu na stężenie nosi nazwę **przewodności molowej**:

$$\Lambda = \kappa / c$$

- Zwykle jest ona największa dla nieskończenie małego stężenia (Λ_0 - **graniczna przewodność molowa**). Gdy jon nie ma żadnych „przeszkód”, porusza się najszybciej – wraz z dodawaniem kolejnych jonów ruchliwość (a więc i przewodność molowa, bo stężenie rośnie) względnie spada. Nie zmienia to faktu, że wraz ze wzrostem stężenia przewodność jonowa rośnie (przewodność molowa spada nieliniowo ze stężeniem).

9

Przewodność molowa

- Jeśli aniony do kationów są 1:1 (zakładając, że ładunki są +1 i -1) to w danej objętości ilość jonów jest równa:

$$N_+ = N_- = c \cdot N_A \quad (\text{stężenie} \cdot \text{liczba Avogadra})$$

- Stała Faradaya to ładunek w jednym molu jonów:

$$F = e \cdot N_A \approx 96500 \text{ C/mol}$$

$$(N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

- Ze wzoru $\kappa = e \cdot (N_+ \cdot u_+ + N_- \cdot u_-)$ wyprowadzamy:

$$\kappa = F \cdot c \cdot (u_+ + u_-)$$

- Po podstawieniu do $\Lambda = \kappa/c$ otrzymujemy:

$$\Lambda = F \cdot (u_+ + u_-)$$

10

Przewodność molowa jonów

Jak dotychczas łatwo było zauważyć, przewodność molowa składa się z przewodności molowych poszczególnych rodzajów jonów (tak samo działa to przy większej ilości jonów):

$$\Lambda = F \cdot u_+ + F \cdot u_- \quad \lambda_i = z_i \cdot F \cdot u_i \quad (z - \text{ładunek jonu})$$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

Dzięki temu równaniu można wyznaczać ruchliwość jonów, co inaczej byłoby niemożliwe, np. mierząc przewodność NaCl, KBr i KCl można wyznaczyć **przewodnictwo molowe jonów** Cl⁻, Br⁻, Na⁺ i K⁺, ale również ustalić bez pomiaru przewodność NaBr (oczywiście dla danej temperatury, rozpuszczalnika i stężenia; niestety działa to dobrze tylko dla stężeń nieskończenie małych).

11

Przewodność molowa jonów

Wyznaczyć przewodnictwo molowe HCl w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu (Λ_0), wiedząc, że:

$$\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 860 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$$

$$\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 260 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$$

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = 126 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) - \lambda_0(\text{Na}^+) - 0,5\lambda_0(\text{SO}_4^{2-}) + \lambda_0(\text{H}^+) + 0,5\lambda_0(\text{SO}_4^{2-})$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \Lambda_0(\text{NaCl}) - 0,5\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) + 0,5\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = 126 - 260/2 + 860/2 = 426 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$$

12

Przewodność molowa jonów

Przewodność molową jonów można zastosować do potwierdzenia iloczynu stężeń jonów wody (pochodzących z autodysocjacji) ($[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$) (wszystkie dane w 25°C):

$$\Lambda_0(H^+OH^-) = \lambda_0(H^+) + \lambda_0(OH^-) = 548 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$$

Przewodność wody: $5,8 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$

Stężenie wody w wodzie(!): $55,3 \text{ mol/dm}^3$

$$\Lambda = \kappa/c = 1,048 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$$

Stopień dysocjacji wody: $\alpha = \Lambda/\Lambda_0 = 1,91 \cdot 10^{-9}$

Stężenie jonu (H^+ jak i OH^-) to: $\alpha \cdot c_{H_2O} = 1,056 \cdot 10^{-7}$

Zatem iloczyn stężeń: $[H_3O^+][OH^-] = 1,11 \cdot 10^{-14}$

13

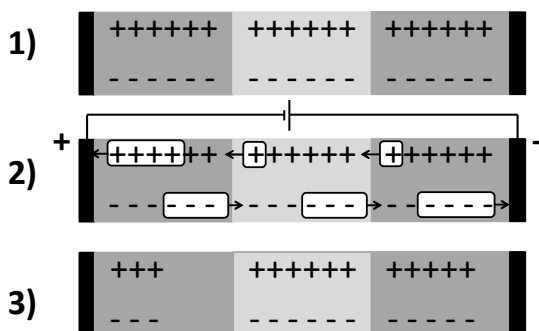
Liczby przenoszenia

- W rzeczywistych pomiarach przewodności nie da się wyznaczyć udziału jonów. By uzyskać przewodność molową jonu i , trzeba zmierzyć **liczbę przenoszenia** (t_i) tego jonu.
- Jeśli przez elektrolit przeniesiono ładunek Q , to liczba przenoszenia jonu i jest równa: $t_i = Q_i/Q$, czyli udział ładunku przeniesionego przez dany jon w całym przeniesionym ładunku: $t_+ = \lambda_+/\Lambda$

14

Liczby przenoszenia

- Jeśli mamy tylko $+i$ - i np. $t_+ = 0,25$ i $t_- = 0,75$



15

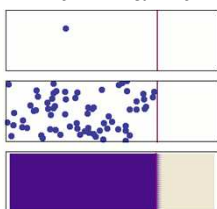
Dyfuzja

- Jak widać, w pewnym momencie może zabraknąć jonów po jednej stronie. Nawet jeśli jony pojawiają się po jednej stronie (elektroda „produkuje” nowe), to i tak może do tego dojść. Co wtedy?
- Dojdzie do spadku natężenia prądu.
- Zabraknie obu rodzajów jonów przy elektrodzie. Po drugiej stronie ogniwa produkowane są wciąż nowe jony. Stężenie będzie więc wciąż próbowało się wyrównać. Utworzy się **gradient stężenia**.
- Gdy zwiększanie napięcia między elektrodami nie powoduje dalszego wzrostu prądu, to znaczy, że został osiągnięty **graniczny prąd dyfuzyjny**. Ma to zarówno wiele konsekwencji ale i zastosowań.

16

Dyfuzja

- Dyfuzja jest to zjawisko, w którym drobiny rozchodzą się w danej fazie aż do osiągnięcia równomiernego stężenia w całej dostępnej objętości fazy.
- Dyfuzja „napędzana” jest różnicą w stężeniu danej drobin – im większa różnica, tym szybsza dyfuzja.



17

Dyfuzja

- Szybkość ruchu jonów w polu elektrycznym ($u_i \cdot E$) wynika z ruchliwości jonów, tak samo szybkość dyfuzji wynika ze **współczynnika dyfuzji** ($D_i/(R \cdot T)$). W przypadku wyczerpania się jonów i utworzenia stabilnego gradientu stężenia, szybkości te będą sobie równe $u_i \cdot E = D_i/(R \cdot T)$, z czego można wyliczyć D_i : $D_i = u_i \cdot k \cdot T / (z_i \cdot e)$ (gdzie k to stała Boltzmanna = R/N_A) ponieważ k i e są stałe, w związku z czym dyfuzja zależy od ruchliwości drobin (danego typu drobin) i temperatury.

18

Lepkość

- Ze wzoru na siłę tarcia lepkiego można uzyskać informację, jak mocno „hamuje” drobinę lepkość: $6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i$. Jest to równoważone przez ruch w polu elektrycznym (maksymalna prędkość jest wynikiem działania tarcia).

Stąd można wyliczyć wzór na ruchliwość, a także i na dyfuzję zawierającą lepkość (η):

$$u_i = e \cdot z_i / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i) \quad (r_i - \text{promień drobiny})$$

$$D_i = k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i)$$

19

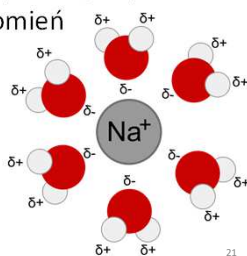
Lepkość

- Ponieważ ruchliwość jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości, więc i przewodność (także molowa) jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości, np. $\Lambda_0 \cdot \eta = \text{const}$
- Lepkość jest odwrotnie zależna od temperatury (gdy temperatura rośnie, lepkość spada). Przewodność jest wprost proporcjonalna do temperatury (gdy temperatura rośnie, przewodność rośnie).

20

Solvatacja jonów

Obecność promienia drobiny we wzorze np. na dyfuzję (przy znanej lepkości) można użyć do zmierzenia stopnia hydratacji (solvatacji). Ponieważ promienie jonów są znane, to jeśli z obliczeń wynika większy promień jonu to jest on większy o cząsteczki rozpuszczalnika. Ponieważ ich wielkość również jest znana, można więc ocenić ilość cząsteczek otaczających jon.



21

Skąd ruch jonów do elektrod?

Ruch jonów w kierunku elektrod (a także czemu elektrody mają ładunki) może wynikać z jednego z dwóch powodów:

- Może być przyłożone do elektrod napięcie ze źródła zewnętrznego;
- Elektrody mogą być zbudowane z różnych materiałów (o różnym potencjale elektrochemicznym). Jeśli na każdej elektrodzie zanurzonej w elektrolicie zachodzą samoistne reakcje, to na każdej granicy elektroda-elektrolit powstają potencjały (parametr niemierzalny). Ich różnicę nazywamy **siłą elektromotoryczną (SEM)** (można go zmierzyć). SEM określa ilość prądu, jaką można uzyskać z danego układu elektrod.

22

Siła elektromotoryczna

Elektrony pomiędzy elektrodami „płyną” przez obwód zewnętrzny (o ile są nim połączone). Może wówczas dochodzić na jednej elektrodzie do utleniania (i oddania elektronu do obwodu) i do redukcji na drugiej elektrodzie (odebrania elektronu z obwodu). Sumarycznie dochodzi do reakcji redox, choć z odseparowanymi reakcjami półokwowymi (bez potrzeby kontaktu między reagentami, jak to było omawiane przy okazji chemii nieorganicznej).

Elektroda, na której zachodzi utlenianie, to **anoda**.

Elektroda, na której zachodzi redukcja, to **katoda**.

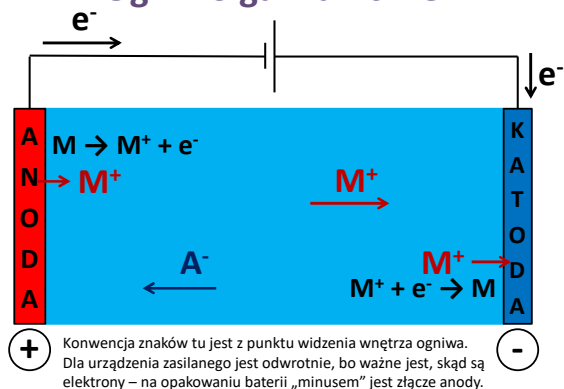
23

Ogniwo galwaniczne

- Układ anody, elektrolitu i katody nazywamy **ogniwem galwanicznym**.
- Prąd (elektrony) płynący przez obwód między elektrodami może zasilać odbiornik (silnik, żarówkę, itd.).
- Układ jednej elektrody i elektrolitu ją otaczającego nazywamy **półogniwem**.
- Półogniwa mogą mieć wspólny elektrolit lub być połączone kluczem elektrolitycznym (przewodnikiem jonowym z membranami niepozwalającymi się mieszać elektrolitom z półogniw).

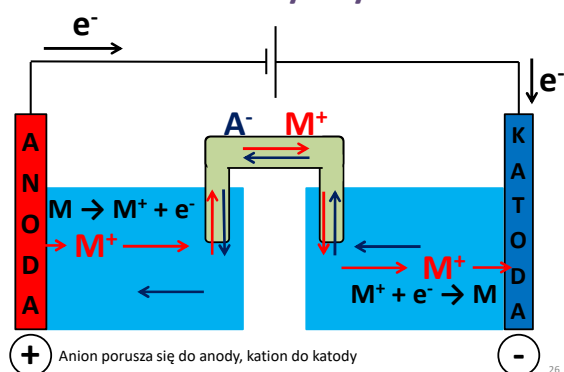
24

Ogniwo galwaniczne



25

Ogniwo galwaniczne z kluczem elektrolitycznym



26

Granica międzyfazowa

- Granica między fazami jest bardzo ważna – to na styku elektrolitu z elektrodą zachodzą wszystkie procesy związane z przenoszeniem elektronów. Tylko na granicy jony mogą oddać/przyjąć elektron. Elektroda przewodzi wyłącznie elektrony, elektrolit - tylko jony.

27

Szereg elektrochemiczny

- Elektrody (a konkretnie reakcje na nich zachodzące) pojedynczo nie posiadają żadnego potencjału. Dopiero po zestawieniu ich z jakąkolwiek inną reakcją (elektrodą) można ustalić względny potencjał między nimi.
- Potencjały elektrod względem siebie mierzy się w warunkach standardowych (25°C, 1013hPa).
- Zmierzone reakcje redox ustawia się w tzw. **szeregu elektrochemicznym**.
- Punktem odniesienia w szeregu jest **standardowa elektroda wodorowa** ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (zapis półogniwa: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$).
- Powyżej potencjału standardowego (danego półogniwa) zachodzi reakcja utleniania (poniżej zachodzi redukcja).

28

Szereg elektrochemiczny

Li^+/Li	-3,045 V	AgCl/Ag	+0,222 V
Ca^{2+}/Ca	-2,864 V	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}$	+0,268 V
Na^+/Na	-2,711 V	Cu^{2+}/Cu	+0,338 V
Mg^{2+}/Mg	-2,370 V	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	+0,536 V
Al^{3+}/Al	-1,700 V	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	+0,558 V
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0,932 V	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,771 V
Zn^{2+}/Zn	-0,763 V	Ag^+/Ag	+0,799 V
Cr^{3+}/Cr	-0,744 V	Pt^{2+}/Pt	+0,963 V
Fe^{2+}/Fe	-0,441 V	Cl_2/Cl^-	+1,358 V
Ni^{2+}/Ni	-0,234 V	Au^{3+}/Au	+1,498 V
Pb^{2+}/Pb	-0,126 V	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1,531 V
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	0,000 V	F_2/F^-	+2,866 V

$(\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-)$ $(2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$

29