

Elektrochemia stosowana Wydział Chemiczny, kierunek TCh III rok I stopnia studiów, semestr V

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Sprawy organizacyjne

- 30 godzin wykładu
 - Dwa zaliczenia – na ósmym i 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

1

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. Elektroliza. Przemysłowe procesy elektrolizy.
6. Elektrolity. Rodzaje elektrolitów. Mechanizmy przewodnictwa. Ruchliwość jonów. Dyfuzja i konwekcja. Gradient stężeń.
7. Przewodność molowa i jonowa. Lepkość roztworów. Iloczyn Waldena. Współczynniki aktywności jonów. Zjawisko dysocjacji i asocjacji. Względna przenikalność elektryczna.
8. Warstwa międzyfazowa. Przewodnictwo jonowe i elektronowe na styku elektroda-elektrolit.
9. Pasywacja a korozja. Mikroogniwa. Zagrożenia dla ogniw. Zjawiska w ogniwach rzeczywistych.
10. Parametry chemiczne i metody pomiarowe materiałów do produkcji ogniw i całych ogniw. Stabilność i kompatybilność chemiczna materiałów.
11. Metody pomiarowe parametrów elektrochemicznych półogniw i materiałów elektroaktywnych.
12. Parametry fizyczne materiałów do produkcji ogniw. Stabilność termiczna. Przemiany fazowe.
13. Parametry elektrolitów i elektrod a parametry całego ogniwa. Wzajemny wpływ i zależności parametrów składowych ogniw.
14. Kondensatory. Opis działania i budowa. Elektrostatyka.
15. 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. Kisa – „*Elektrochemia I. Jonika*”
- A. Kisa – „*Elektrochemia II. Elektrodyka*”
- W. Ufnalski – „*Obliczenia fizykochemiczne*”

4

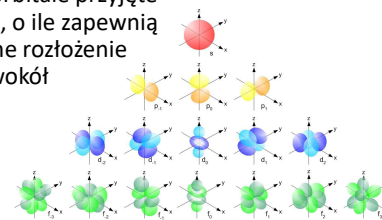
Elektrochemia stosowana Wydział Chemiczny, kierunek TCh III rok I stopnia studiów, semestr V

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Podstawy zjawisk elektrochemicznych - przypomnienie. Chemia roztworów wodnych.

Energia elektronów

Większość elektronów jest niezbędnych do stabilizacji jądra atomowego. Chmury elektronowe są rozłożone symetrycznie wokół jądra. Elektrony na zewnętrznej powłoce elektronowej (walencyjnej) – nie wpływają tak mocno na stabilizację jądra i mogą być współdzielone, lub mogą być na te orbitale przyjęte elektrony z zewnątrz, o ile zapewnią bardziej równomierne rozłożenie ładunku ujemnego wokół jądra.



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

6

Tworzenie jonów

Zależnie od tego, który orbital jest zajęty jako najbardziej zewnętrzny, atomy mają różne możliwości tworzenia wiązań, czyli współdzielenia, oddawania, przyjmowania elektronów – dążą one do posiadania pełnej zewnętrznej powłoki elektronowej.

A periodic table of elements with color-coded groups and highlighted valence electrons. The groups are labeled with letters A through G. The elements are arranged in rows and columns, with the noble gases (Group G) at the far right.

7

Wiązania chemiczne

- Korzyścią dla atomów jest spadek energii - suma energii pojedynczych atomów jest większa od energii cząsteczki.
- Każda drobina dąży do jak najniższej energii w danym układzie (w tym do podzielenia się elektronami).
- Wiązania chemiczne mają różną energię zależnie od formy, tzn. jonowe (przeniesienie elektronu), kowalencyjne (uwspólnienie, równy wkład elektronów) i wszystkie pośrednie (najczęstsze).

8

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:

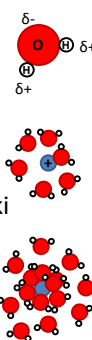


9

Solvatacja

Innym przykładem oddziaływania między $+$ i $-$ jest **solvatacja** jonów w roztworze. Jony w roztworze są otaczane przez cząsteczki rozpuszczalnika, ponieważ atomy rozpuszczalnika polarnego posiadają ładunki cząstkowe (jako całość są obojętne). Tak więc z kationem ($+$) będzie oddziaływała ujemna ($-$) część cząsteczki rozpuszczalnika.

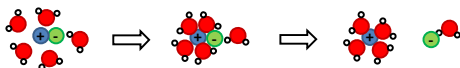
Jony są lepiej solwatowane poprzez cząsteczki rozpuszczalników **polarnych** (ładunki pochodzące od pojedynczych atomów są nierównomiernie rozłożone i tworzą moment dipolowy). Im większe różnice w elektroujemności atomów tworzących rozpuszczalnik, tym lepiej.



10

Dysocjacja

Związek o budowie jonowej (min. jedno wiązanie jonowe) zostaje rozerwany na dwa jony w ramach dysocjacji. Wpierw związek jest solwatowany (zwykle kation jest otaczany przez cząsteczki rozpuszczalnika). Następnie cząsteczki rozpuszczalnika oddziałują na tyle silnie z jonami, że energia tego oddziaływania jest większa niż energia wiązania jonowego. Wiązanie to zostaje zerwane i tworzą kation(y) i anion(y).



11

Jony w roztworze

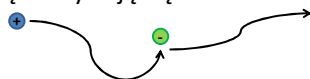
Jeśli w dużym zbiorniku pełnym rozpuszczalnika umieścimy jeden jon, to będzie on pływał bez żadnych ograniczeń w całej objętości, ponieważ jedynymi oddziaływaniami, z jakimi będzie miał do czynienia, to solvatacja. Ze względu na brak oddziaływań, będzie poruszał się z maksymalną prędkością możliwą dla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



12

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.



13

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) stale istnieje w każdym momencie w formie **par jonowych** (niekoniecznie bezpośrednich, stąd nie mówimy o niezdysocjowanej soli) i ew. większych asocjacji.

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.

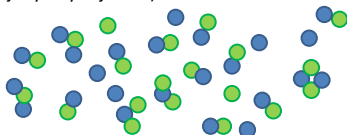


14

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.



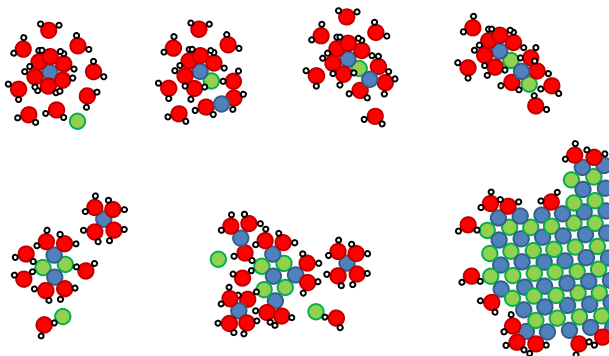
15

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 wykrystalizowują 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 przeciwjonem 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 solwatacyjnych, aby skutecznie ekranować jon przed trwałym połączeniem z przeciwjonami.

16

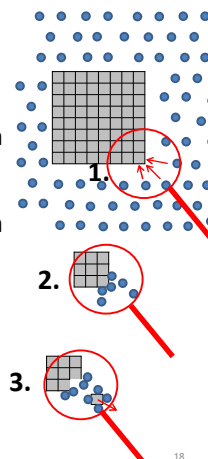
Jony w roztworze



17

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.



18

Rozpuszczanie związków jonowych

Kryształ związku, który zawiera wiązanie jonowe (wiązanie między atomami z przeciwległych 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 przeciwjonem (otaczającymi go jeszcze przeciwjonami), wiązanie jonowe zostaje rozerwane a jon zostaje wyrwany z kryształu. Przeciwjon pozbawiony wiązań również odpycha w głąb roztworu.

19

Dysocjacja - znowu

Poziom dysocjacji zależy od budowy substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika. Gdy cała substancja rozpuszcza się (w granicach rozpuszczalności), znajduje się w dynamicznej równowadze. Ta równowaga decyduje w jak dużym stopniu zdysocjowany jest związek – **stopień dysocjacji (α)** ($0 < \alpha < 1$).

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



20

Dysocjacja c.d.

Im jest bardziej rozpuszczalnik jest polarny, tym mocniej oddziałuje z jonami i ułatwia rozpuszczanie/dysocjację związku jonowego.

Polarność rozpuszczalnika opisywana jest **stałą dielektryczną** (względna przenikalność elektryczna) – ϵ .

Im bardziej jonowe jest wiązanie w związku jonowym, tym lepiej on dysocjuje. Siła wiązania zależy od tworzących go atomów i ich elektroujemności. Np. HCl , NaCl , LiBr to związki silnie jonowe i w pełni dysocjują w wodzie. $\text{Al}(\text{OH})_3$ jest też związkiem jonowym, ale bardzo słabo jonowym, stąd jest bardzo trudno rozpuszczalny i niemal nie dysocjuje.

21

Elektrolit

- Oficjalna definicja to związek zdolny do dysocjacji i przewodzenia prądu elektrycznego po rozpuszczeniu lub stopieniu.
- W praktyce 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.

22

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 silnie zasocjowanej (asocjaty o ładunku, często wieloimiennym).
- Istnieją również elektrolity stałe – niektóre związki/polimery/stopy/mieszanki umożliwiają ruch jonów w ciele stałym; elektrolity stałe zwykle mają niskie wartości przewodnictwa i bardzo wysoką energię aktywacji przewodzenia.

23

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).

24