



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

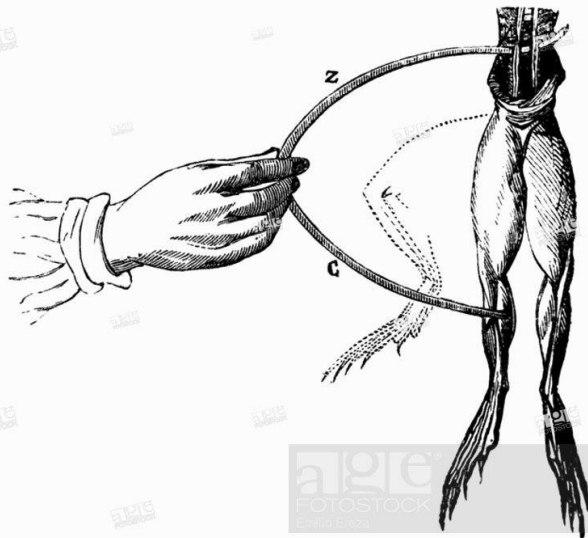


WYDZIAŁ
ODLEWNICTWA

Elektrochemia

Dr hab. Urszula Lelek-Borkowska, prof. AGH

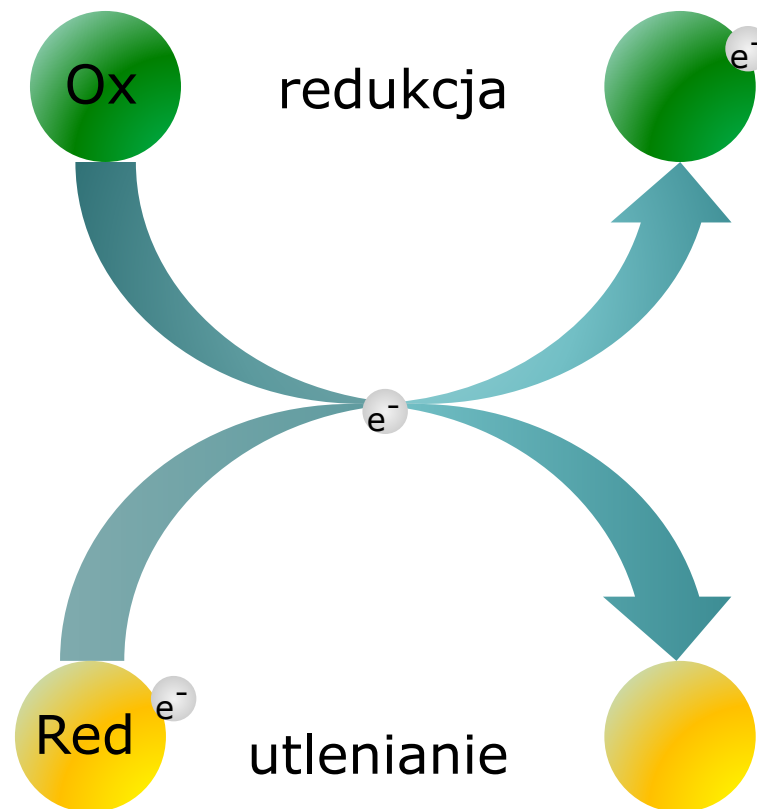
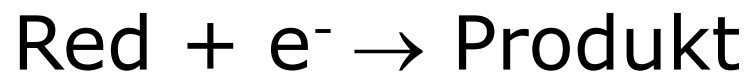
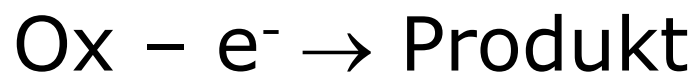
Luigi Galvani 1737-1798



dział chemii zajmujący się badaniem zmian parametrów elektrycznych układu pod wpływem zmian parametrów chemicznych i fizyko-chemicznych oraz badaniem zmian parametrów chemicznych i fizykochemicznych układu pod wpływem zmian parametrów elektrycznych.

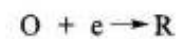
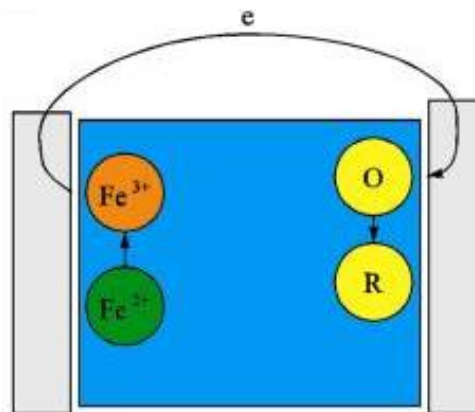
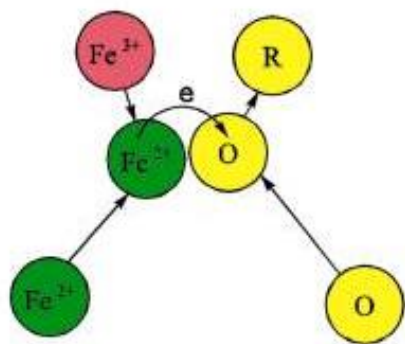


Każda reakcja redox jest związana z przeniesieniem elektronu, elektrony przechodzą od formy zredukowanej do formy utlenionej.



Jeśli procesy utleniania i redukcji zachodzą w tym samym czasie i miejscu – **proces chemiczny**.

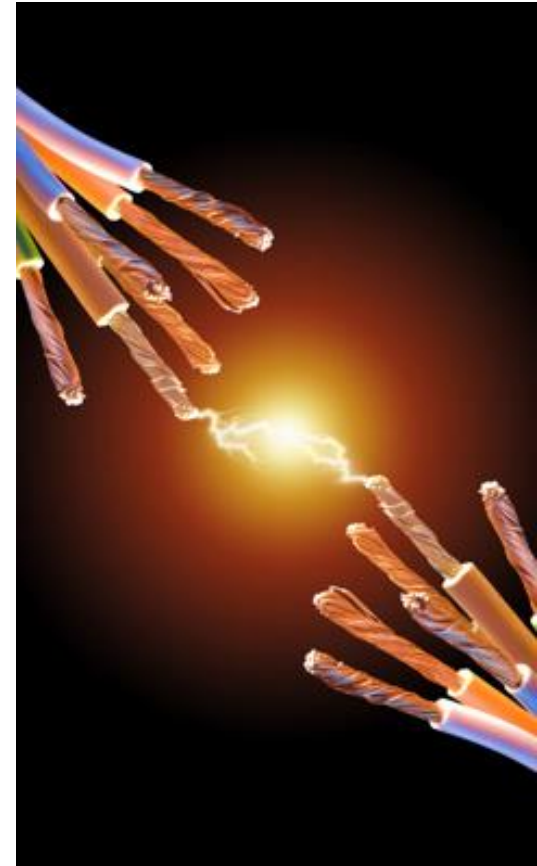
Jeśli procesy utleniania i redukcji są rozdzielone w czasie i przestrzeni, a wymiana ładunku następuje poprzez przewodnik elektronów – **proces elektrochemiczny**.



Rodzaje przewodników

W zależności od rodzaju przemieszczających się cząstek, materiały przewodzące dzielimy na:

- przewodniki I rodzaju,
- przewodniki II rodzaju,
- przewodniki mieszane.



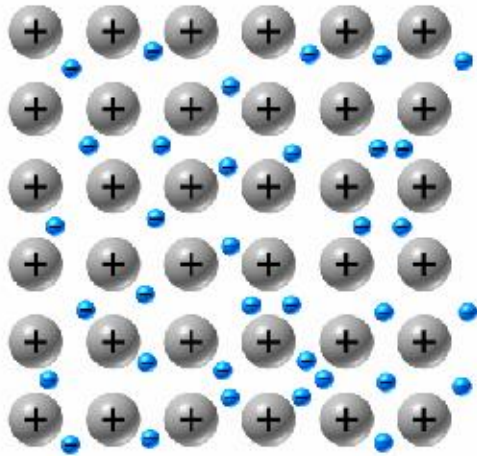
Przewodniki I rodzaju

charakteryzują się tym, że przy przepływie prądu elektrycznego nie ulegają zmianie ich własności chemiczne, prąd elektryczny w przewodnikach pierwszego rodzaju polega wyłącznie na ruchu elektronów swobodnych.

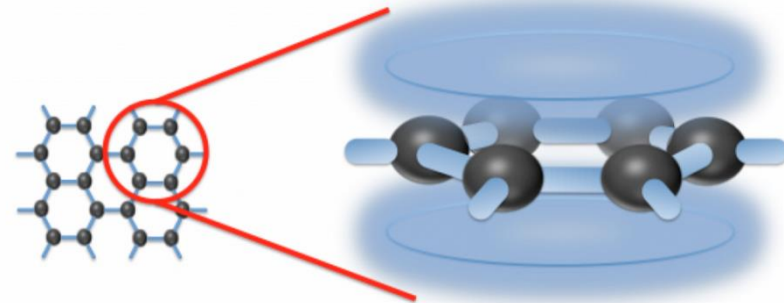
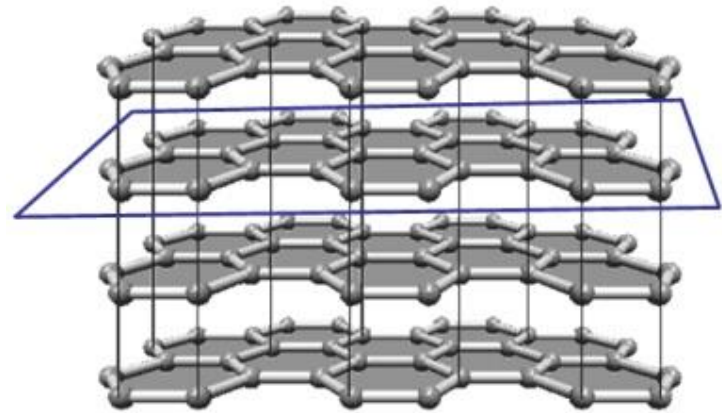


Przewodniki I rodzaju

- metale

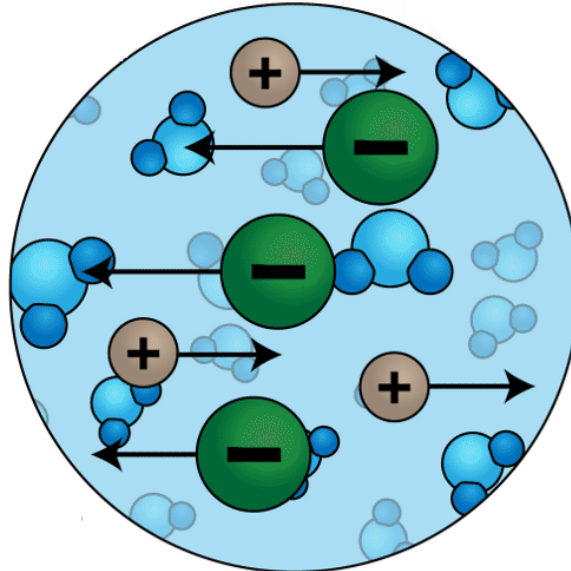


- grafit, grafen



Przewodniki II rodzaju

Przewodniki drugiego rodzaju charakteryzują się tym, że przy przepływie prądu ulegają zmianie ich własności chemiczne, prąd elektryczny w przewodnikach drugiego rodzaju polega na ruchu jonów

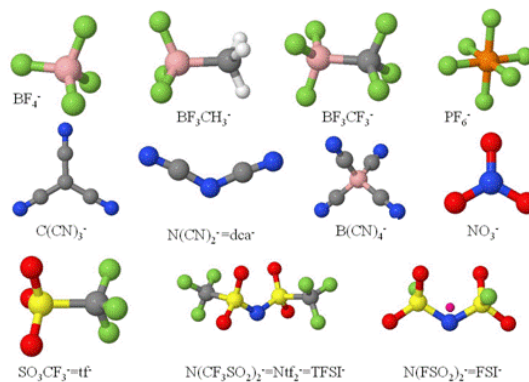


Przewodniki II rodzaju

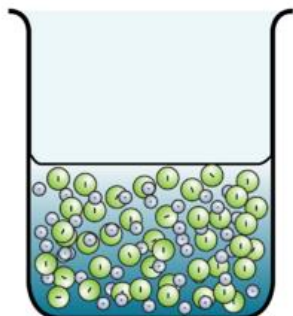
elektrolity



ciecze jonowe



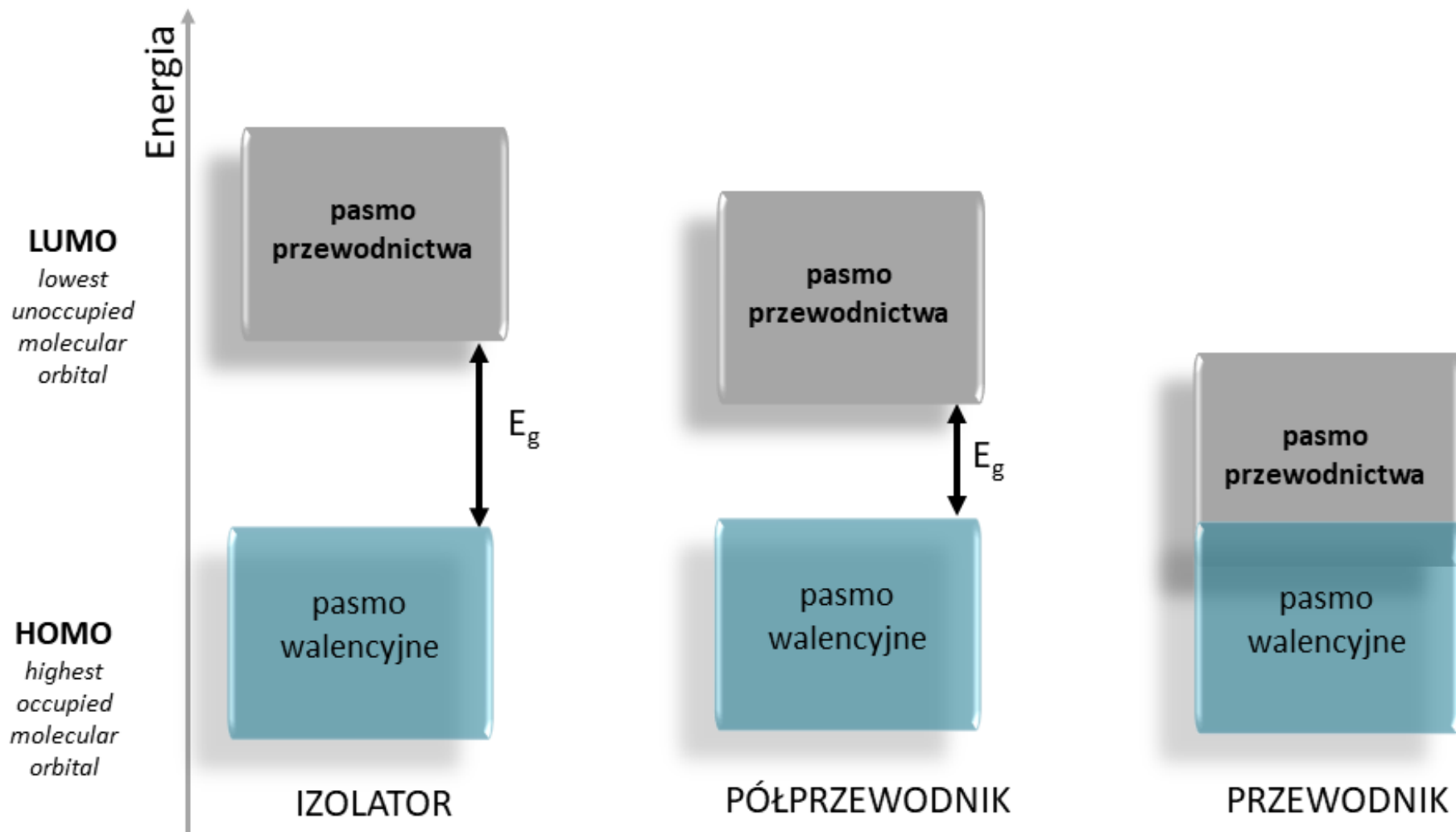
stopione sole



plazma

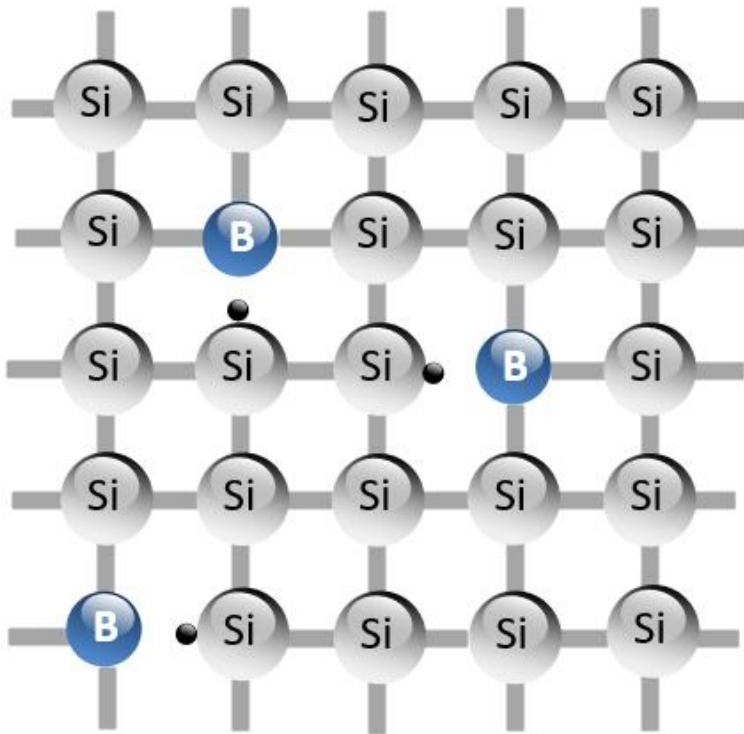


Przewodniki mieszane

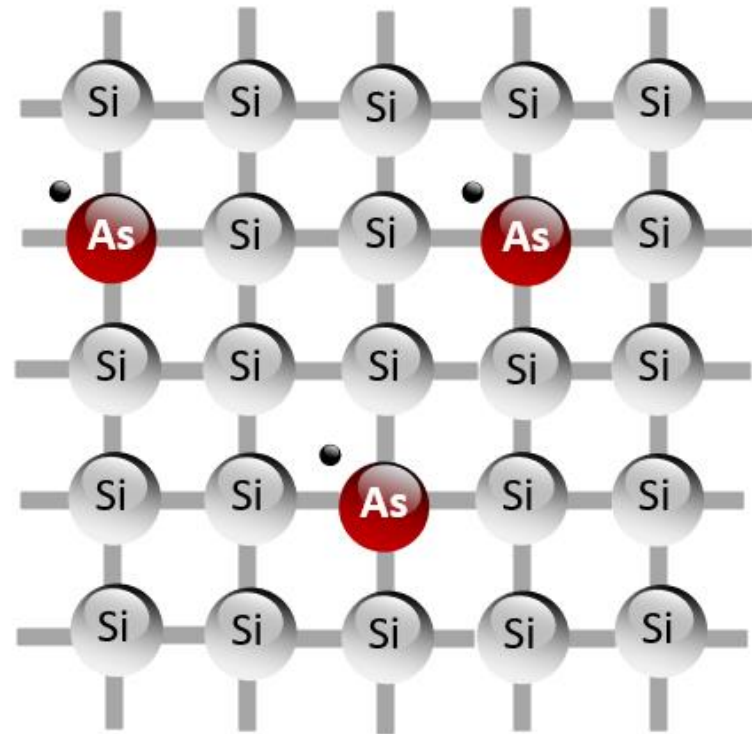


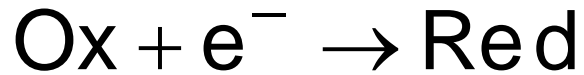
Półprzewodniki domieszkowane

typu p
dziurowy



typu n
elektronowy



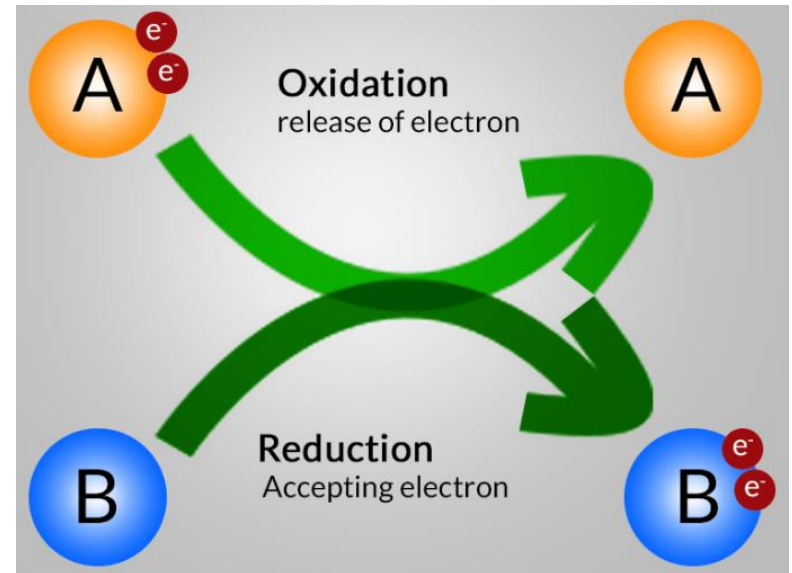


$$K = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} \cdot a_{e^{-}}}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

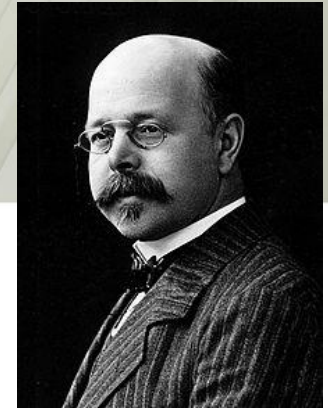
$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} \cdot a_{e^{-}}}$$

$$\Delta G = -zFE$$



Równanie Nernsta

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$



Walter Nernst
1864-1941

E - potencjał,

E⁰ - potencjał normalny,

R – uniwersalna stała gazowa 8,314 J/mol·K

T - temperatura bezwzględna

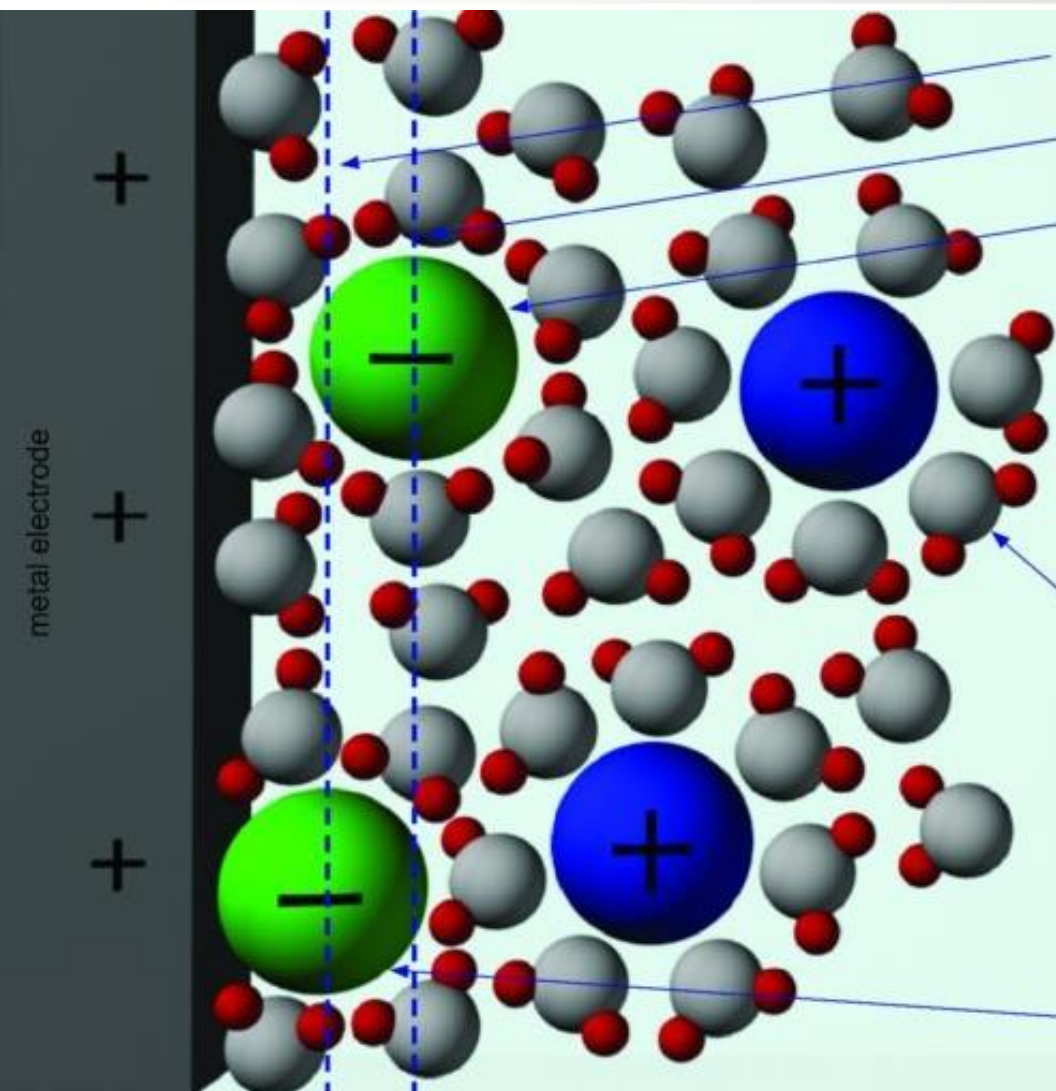
z - liczba elektronów wymienianych w reakcji półokwowej

F – stała Faradaya 96 500 C/mol

a_{Red} – aktywność formy zredukowanej

a_{Ox} – aktywność formy utlenionej

Warstwa podwójna



wewnętrzna warstwa Helmholtza

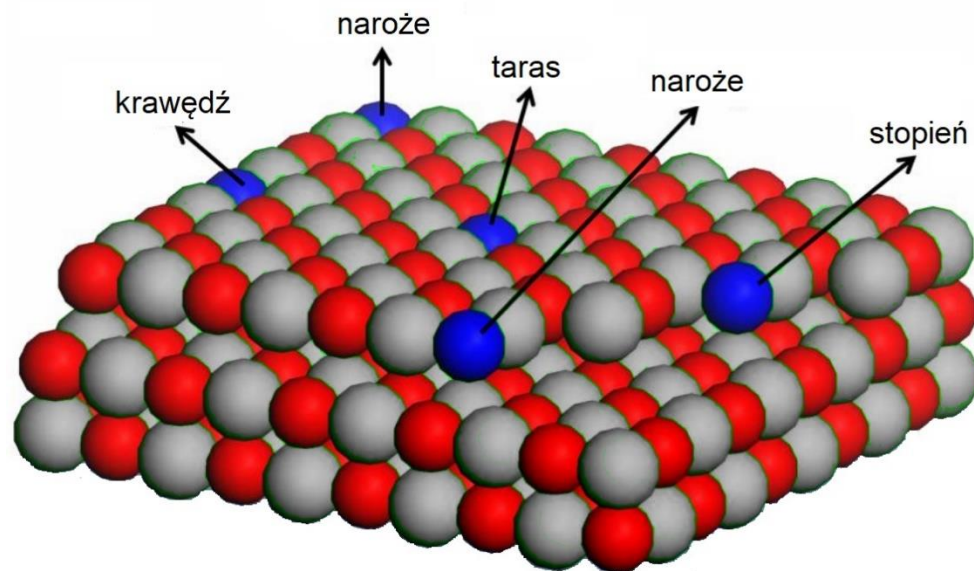
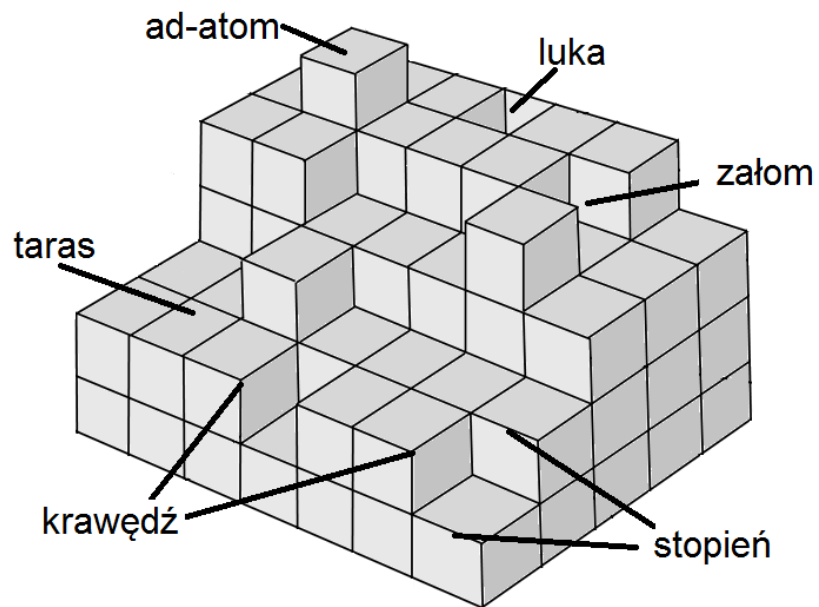
zewnątrzna warstwa Helmholtza

zaadsorbowany anion

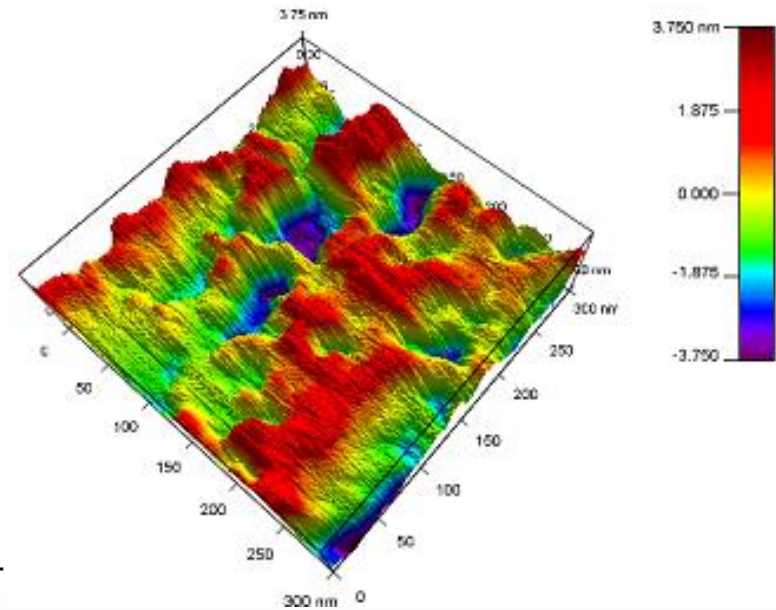
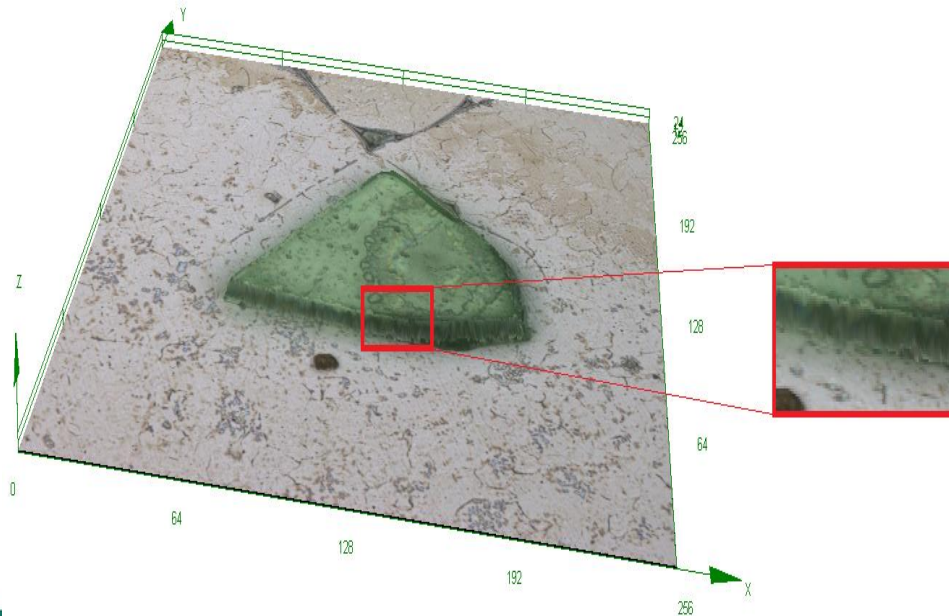
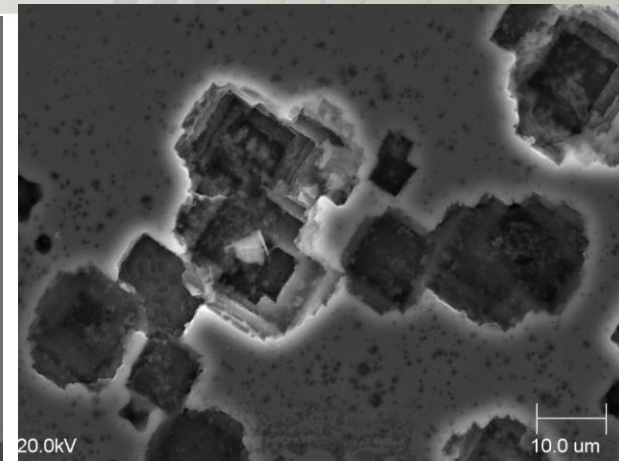
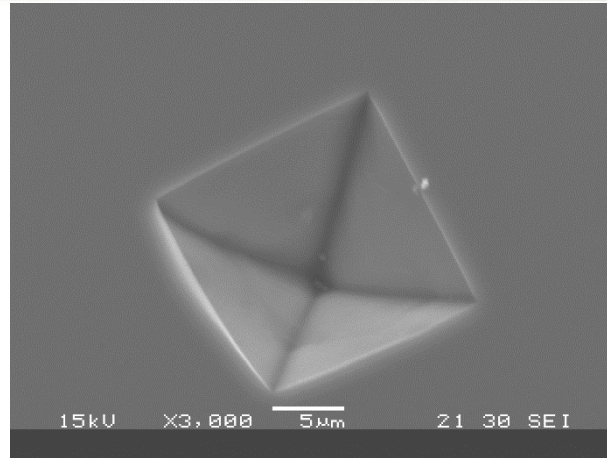
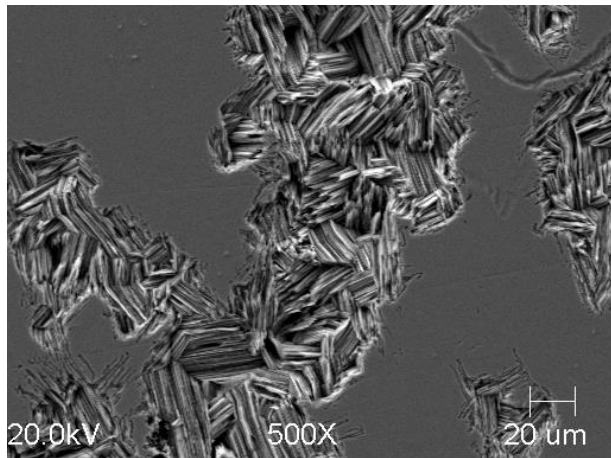
solwatowany kation

zaadsorbowany anion

Powierzchnia metalu



Powierzchnia metalu



Wielkość oporu przewodnika zarówno I, jak i II-go rodzaju określa II prawo Ohma:

$$R = \rho \frac{l}{S} [\Omega]$$

R - opór

ρ - oporność właściwa [$\Omega \cdot \text{cm}$]

l - odległość elektrod

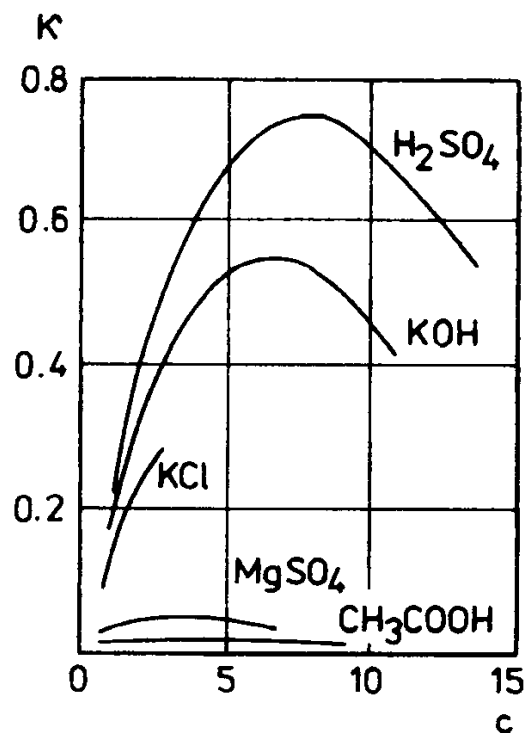
S - powierzchnia elektrod

Przewodnictwo właściwe:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \left[\frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \right] = \left[\frac{\text{S}}{\text{cm}} \right]$$

S - siemens

Przewodnictwo elektrolitów



Zależność przewodnictwa właściwego od stężenia elektrolitu.

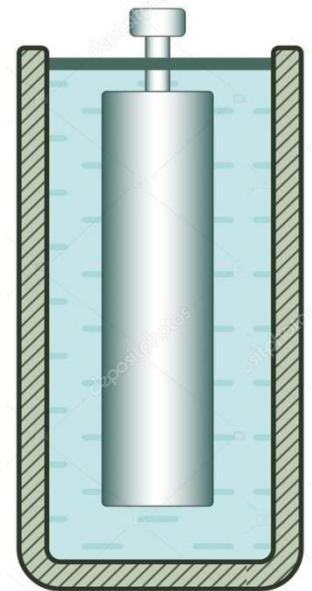


Pomiar przewodnictwa właściwego elektrolitu.

Elektroda

Elektroda (półogniwo) - powierzchnia metalu (lub innego przewodnika), na której zachodzi reakcja wymiany ładunku (utleniania, bądź redukcji).

Elektroda odwracalna - półogniwo w stanie równowagi, czyli takim, w którym reakcja elektrodowa przebiega w obydwie strony z tą samą szybkością. Potencjał każdej elektrody odwracalnej można wyliczyć ze wzoru Nernsta.



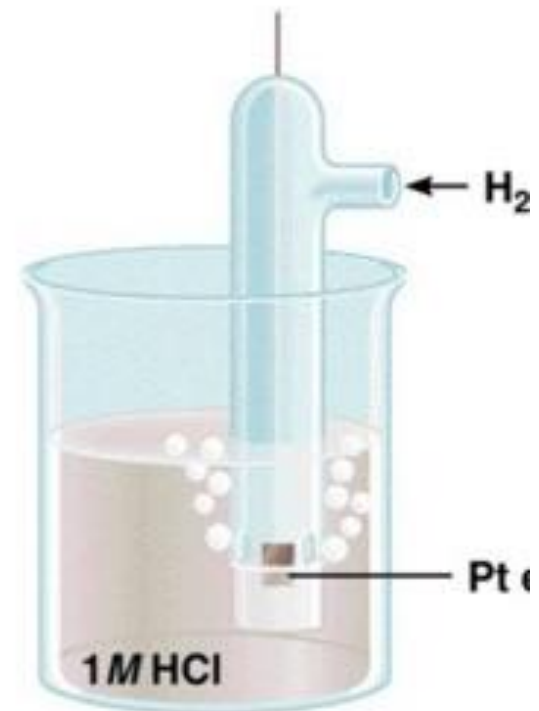
Elektrody I rodzaju

Elektroda I rodzaju - pierwiastek w równowadze z własnymi jonami

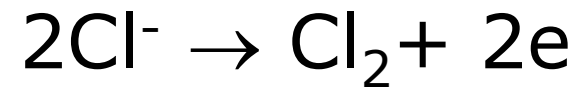
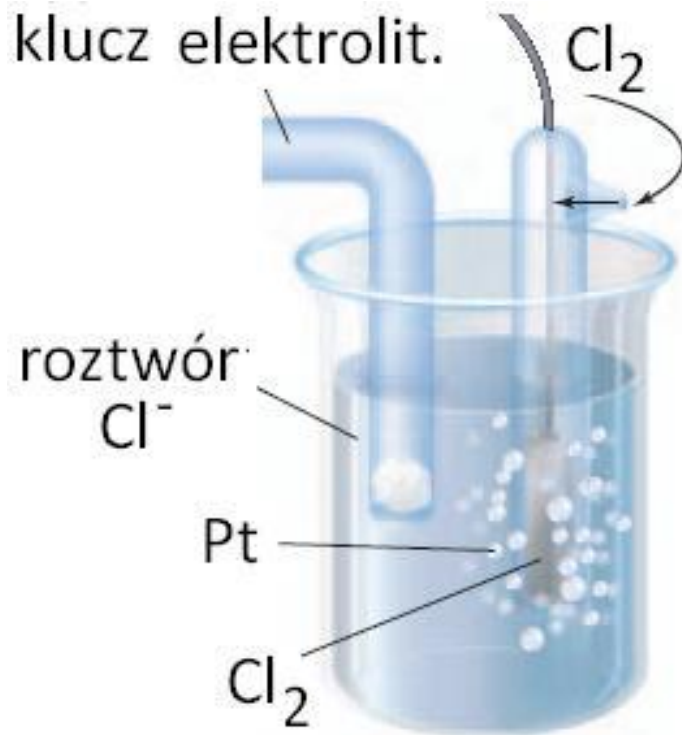


Elektrody gazowe

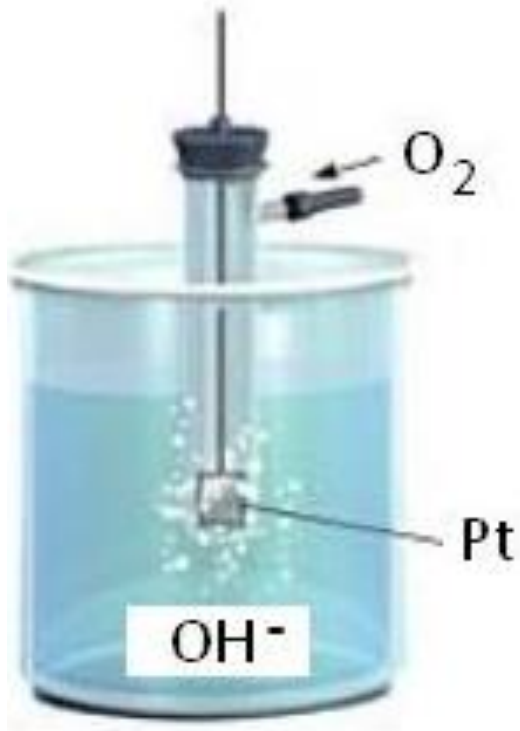
przewodnik metaliczny (najczęściej platyna),
obmywany gazową postacią pierwiastka, zanurzony
w roztworze jonów danego pierw



Elektroda chlorowa Pt | Cl₂ | Cl⁻

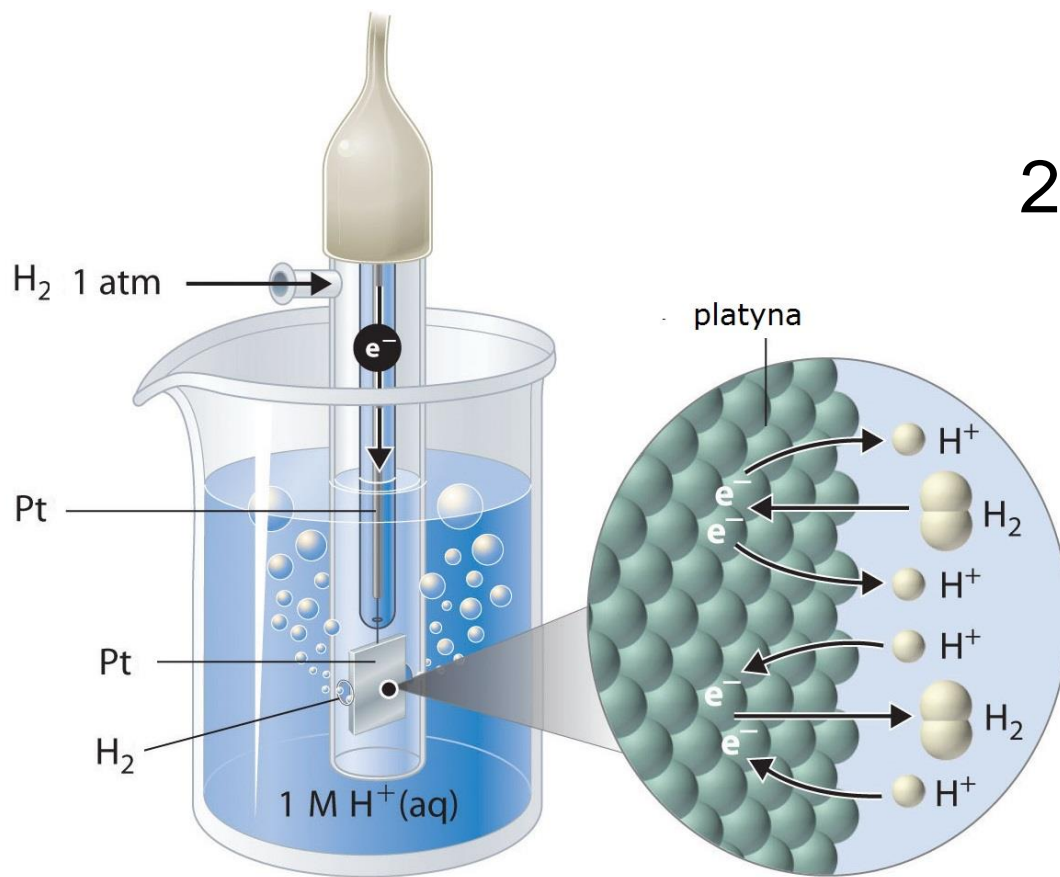


Elektroda tlenowa Pt | O₂ | OH⁻



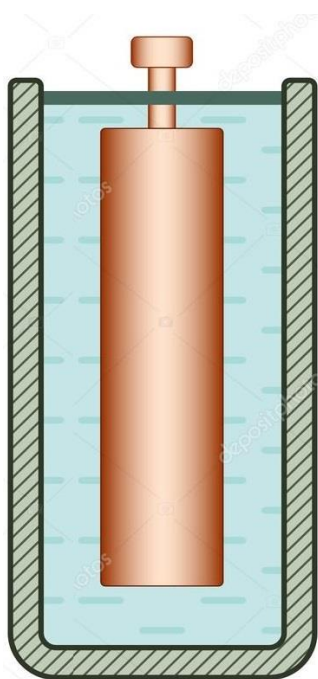
Normalna elektroda wodorowa NEW

Elektrodę wodorową, w której ciśnienie gazowego wodoru wynosi **$p = 1 \text{ atm.}$** (101 325 Pa), zaś aktywność jonów wodorowych równa jest jedności **$a = 1$** przyjęto za wzorcową i ustalono, że jej potencjał jest równy zero (**$E_{\text{NEW}} = 0 \text{ V}$**). Potencjały wszystkich pozostałych elektrod odniesione do tej elektrody noszą nazwę **potencjałów normalnych lub standardowych E^0** .



Elektrody metaliczne Me | Me^{z+}

Elektroda metaliczna - metal zanurzony w roztworze własnych jonów. Na takiej elektrodzie zachodzi reakcja:



$$E_{\text{Me/Me}^{z+}} = E_{\text{Me/Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}$$

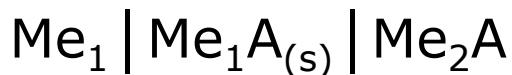
E - potencjał ,

E⁰_{Me/Me^{z+}} - potencjał normalny elektrody,

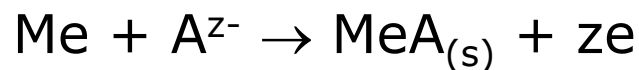
a_{Me^{z+}} - aktywność jonów metalu.

Elektrody II rodzaju

Elektroda II rodzaju - metal pokryty swoją trudno rozpuszczalną solą w równowadze z roztworem soli innego metalu o takim samym anionie.



Na elektrodzie II rodzaju zachodzi reakcja:



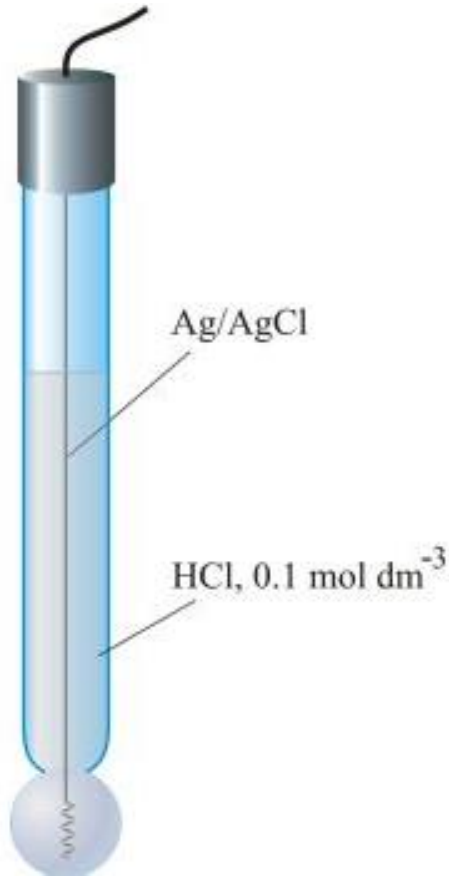
Potencjał elektrody II rodzaju jest funkcją aktywności anionu A^{z-} , więc jeżeli w elektrodzie II rodzaju zastosujemy nasycony roztwór soli $Me_2A_{(nas)}$, to aktywność jonów będzie równa 1 (aktywność ciała stałego zawsze wynosi 1).

$$E_{Me/Me^{z+}} = E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{0,059}{z} \log 1 \quad \log 1 = 0$$

$$E_{Me/Me^{z+}} = E_{Me/Me^{z+}}^0$$

Potencjał elektrody II rodzaju jest stały!

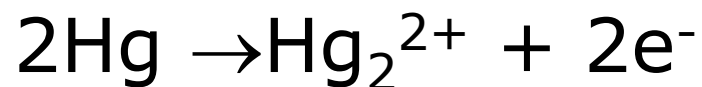
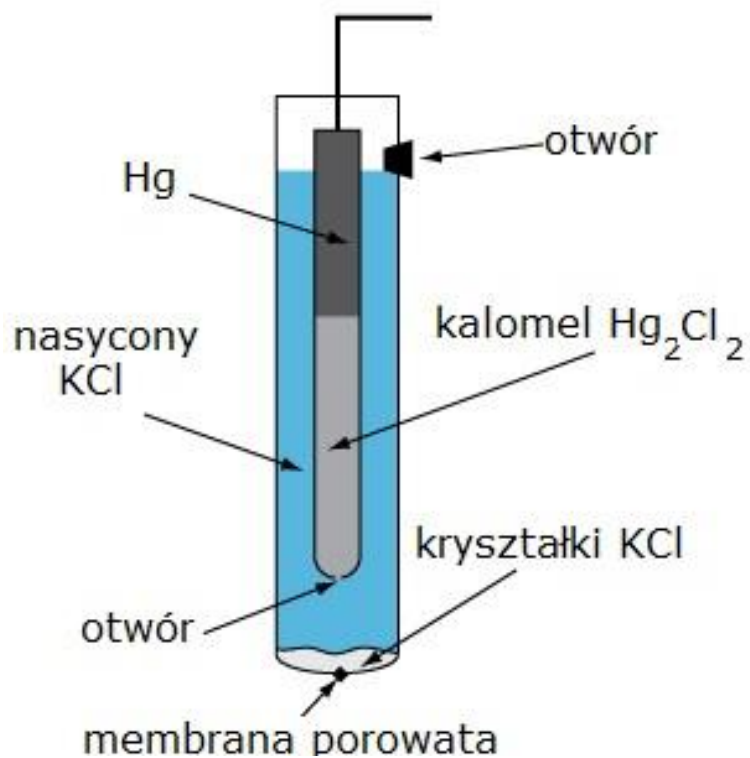
Elektroda $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{Cl}^-$



Elektroda chlorosrebrowa zbudowana jest z drutu srebrnego pokrytego chlorkiem srebra w równowadze z jonami chlorkowymi.

W przypadku zastosowania nasyconego roztworu chlorku potasu $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{KCl}_{(\text{nas})}$ w warunkach standardowych jej potencjał wynosi: $E^0 = 0,222\text{V}$.

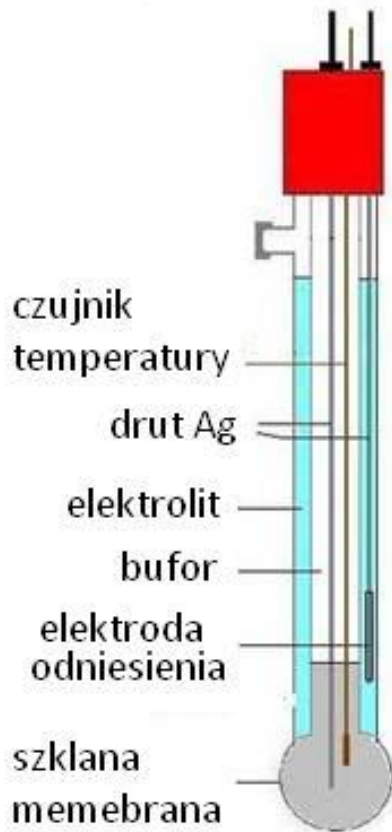
Nasycona elektroda kalomelowa NEK



Nazwa elektrody pochodzi od kalomelu – chlorku rtęci (I) Hg_2Cl_2 .

$$E_{\text{NEK}} = 0,244 \text{ V}$$

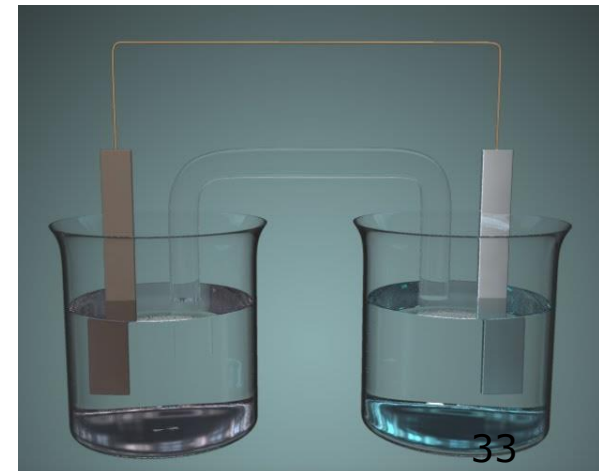
Elektroda szklana



Membrana (w kształcie kulistej bańki) wykonana jest z odpowiedniego szkła przenikalnego tylko dla jonów H^+ . Stosunek aktywności jonów wodorowych po obydwu stronach bańki szklanej (określony poprzez pomiar siły elektromotorycznej) pozwala wyznaczyć pH roztworu.

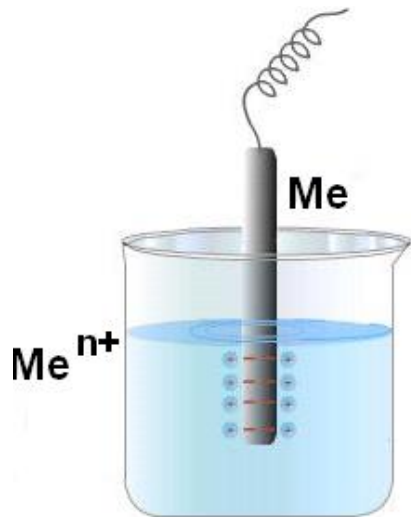


Ogniwo - układ dwóch elektrod, połączonych ze sobą w taki sposób, że możliwa jest między nimi wymiana ładunków elektrycznych. Jeżeli obydwie elektrody są w stanie równowagi, to ogniwo jest **ogniwem odwracalnym**. Różnicę potencjałów występującą pomiędzy elektrodami ogniwa odwracalnego nazywamy **siłą elektromotoryczną (SEM)**.

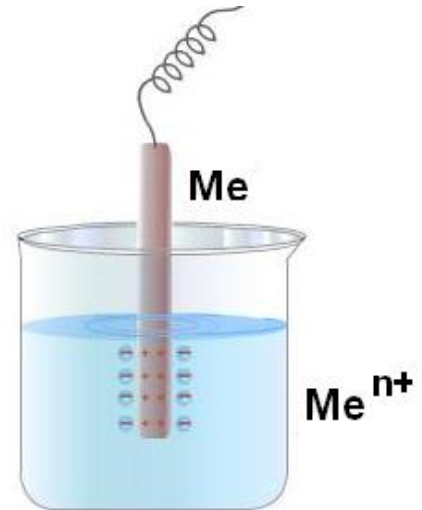


OGNIWO

ANODA
utlenianie



KATODA
redukcja



SEM ogniwa

Ogniwo galwaniczne zapisujemy podając schematycznie:



z_1, z_2 - wartościowości jonów metalu,

| - granica faz

|| - klucz elektrolityczny (mostek) elektrolityczny, pozwala na wymianę ładunku bez mieszania elektrolitów

Zapis schematu ogniwa rozpoczyna się od anody – elektrody, na której zachodzi utlenianie!

Szereg napięciowy

Szereg napięciowy - metale ułożone według wzrastającego potencjału normalnego, zmierzonego względem NEW.

Szereg napięciowy metali

Metal	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe _(II)	Ni	Sn	Pb	Fe _(III)	H ₂	Cu	Hg	Ag	Pd	Pt	Au
E° V	-3.045	-2.925	-2.870	-2.713	-2.361	-1.660	-0.763	-0.740	-0.440	-0.250	-0.136	-0.126	-0.036	0.000	0.337	0.792	0.799	0.830	1.200	1.680

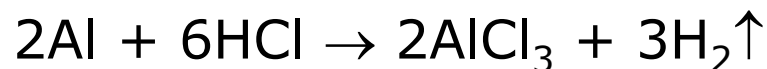
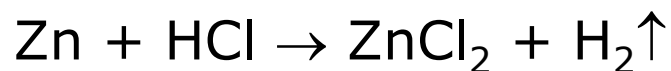
Szereg napięciowy

Metal	Reakcja elektrodowa	Potencjał normalny E° [V]
Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.05
K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.87
Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.37
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.66
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.7628
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.74
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.44
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.25
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.14
H_2	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.00
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.799
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0.885
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1.50

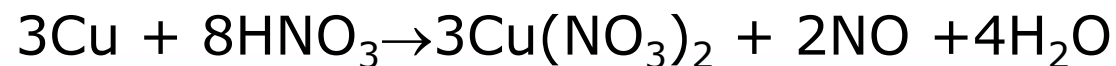
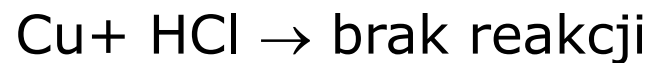
Właściwości metali wynikające z położenia w szeregu napięciowym



Metale o ujemnym potencjale wypierają wodór z kwasów:

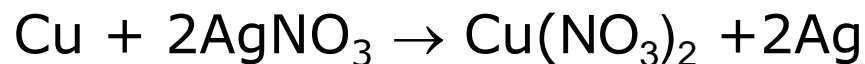
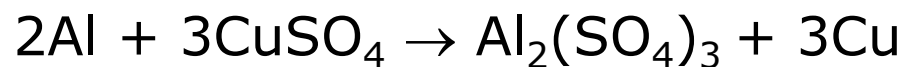
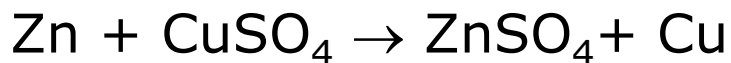
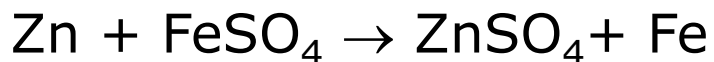


Metale o dodatnim potencjale nie wypierają wodoru z kwasów, reagują ze stężonymi kwasami utleniającymi redukując niemetal:



Właściwości metali wynikające z położenia w szeregu napięciowym

Metale o niższym potencjale wypierają z roztworów metale o wyższym potencjale:



Właściwości metali wynikające z położenia w szeregu napięciowym

AKTYWNOŚĆ METALU

Li K Ca Na Mg Al Zn Cr Fe_(II) Ni Sn Pb Fe_(III) H₂ Cu Hg Ag Pd Pt Au

WYPIERAJĄ WODÓR Z KWASÓW ROZCIEŃCZONYCH

REAGUJA ZE
STĘŻONYMI KWASAMI
UTLENIAJĄCYMI



OGNIWA

galwaniczne

spontaniczna reakcja redoks w ogniwie powoduje przepływ prądu w obwodzie zewnętrznym

elektrolityczne

reakcja redoks w ogniwie jest wymuszana przez przepływ prądu z zewnętrznego źródła zasilania

**energia
chemiczna**



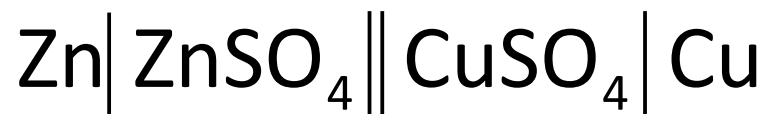
**energia
elektryczna**

rodzaj ogniwa	galwaniczne	elektrolityczne
reakcja	spontaniczna	wymuszona przepływem prądu
proces utleniania	anoda	anoda
proces redukcji	katoda	katoda
polaryzacja anody	ujemna	dodatnia
polaryzacja katody	dodatnia	ujemna
przepływ elektronów	anoda → katoda	anoda → katoda
przepływ jonów	aniony → anoda kationy → katoda	aniony → anoda kationy → katoda

SEM ogniwa cd.

Potencjał ogniwa obliczamy odejmując potencjał anody od potencjału katody (od prawej strony ogniwa – lewą)

$$SEM = E_{\text{katody}} - E_{\text{anody}}$$

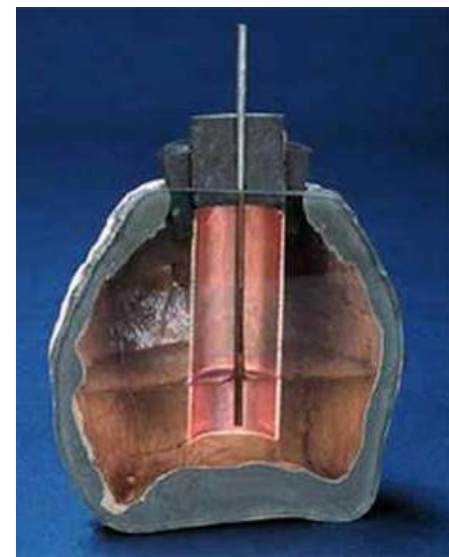


$$SEM = 0,330 \text{ V} - (-0,780 \text{ V}) = +1,110 \text{ V}$$

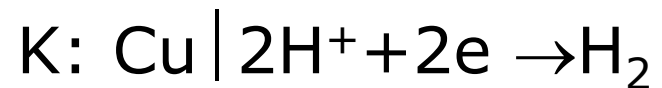
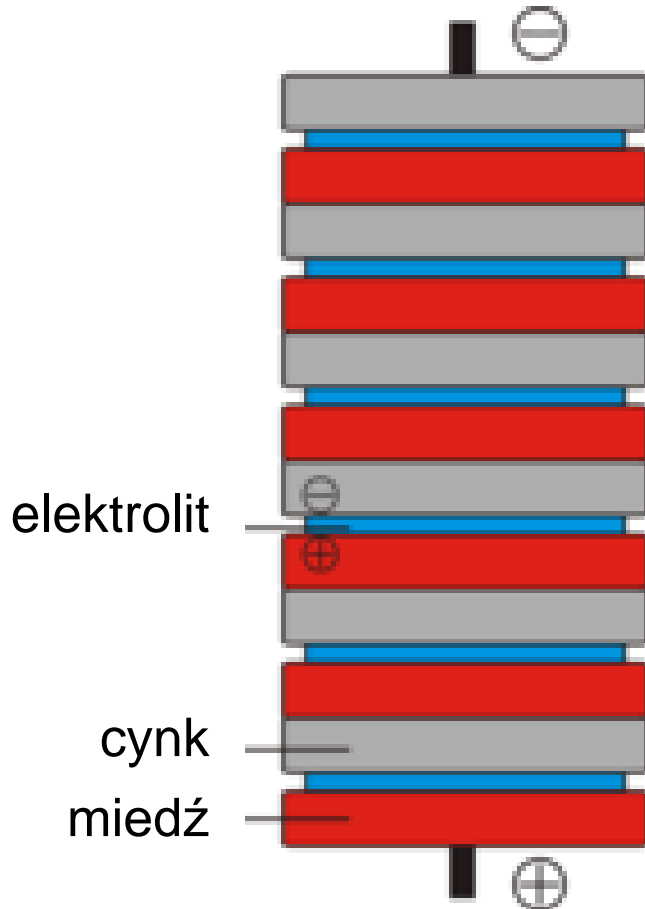
Najstarsze ogniwa

Pierwszym historycznym ogniwem z około III wieku p.n.e. było znalezione z 1936 r. w ChudŜat Rabua (koło Bagdadu) przez niemieckiego archeologa Wilhelma Königa naczynie z gliny zatkane korkiem.

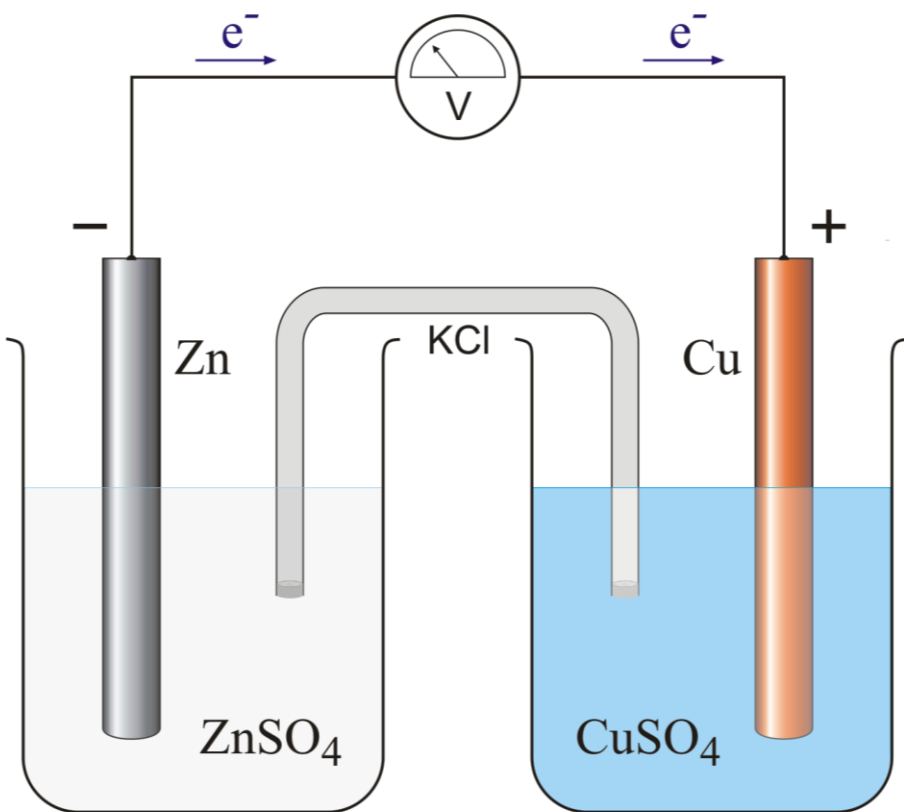
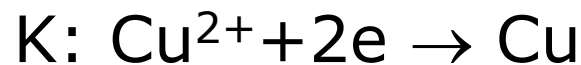
W latach 60-tych XX wieku archeologowie znaleźli podobny przedmiot w okolicach Bagdadu, wypełniono je roztworami kwasu octowego i cytrynowego znanych w Mezopotamii w tamtych czasach - ogniwo zaczęło działać.



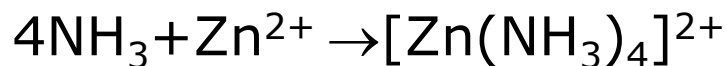
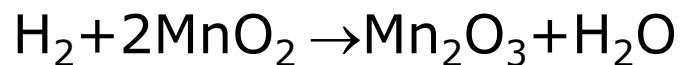
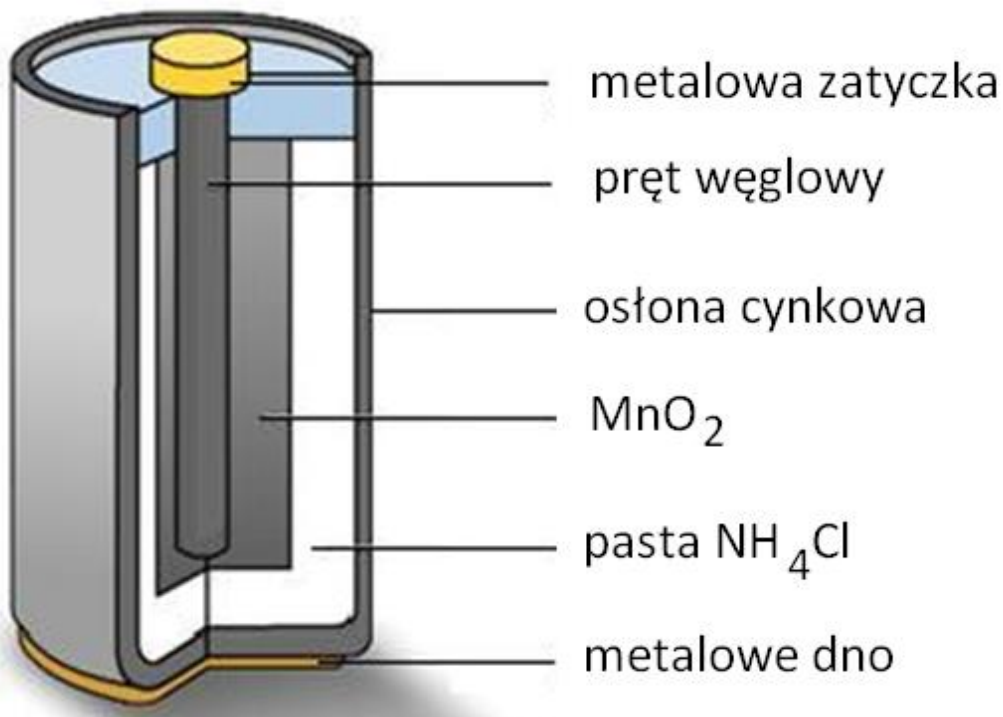
Stos Volty (1880)



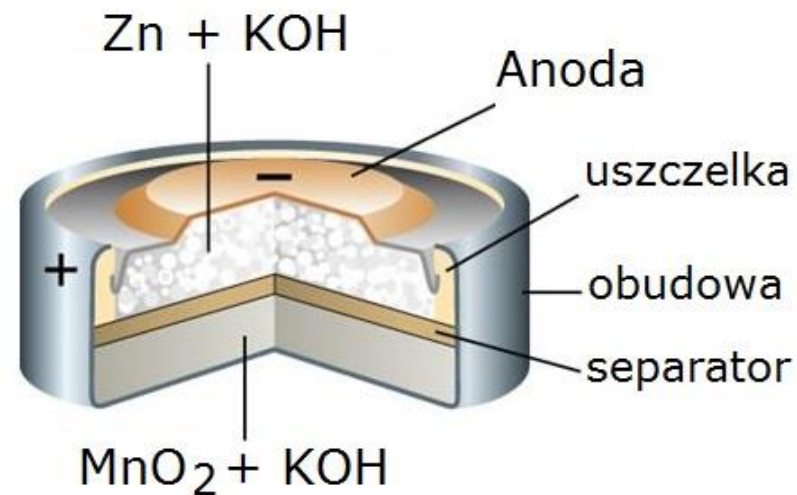
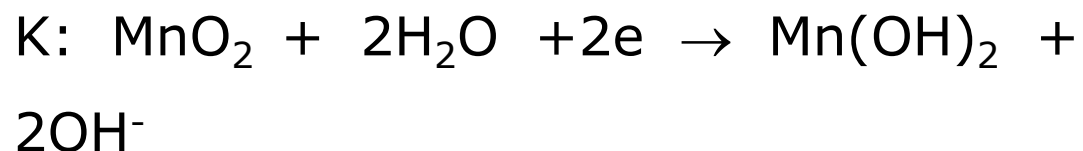
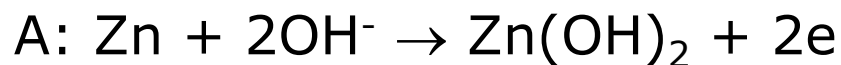
Ogniwo Daniella



Ogniwo Leclanche'go

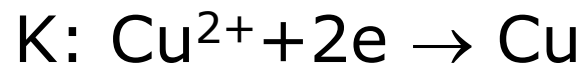


Bateria alkaliczna



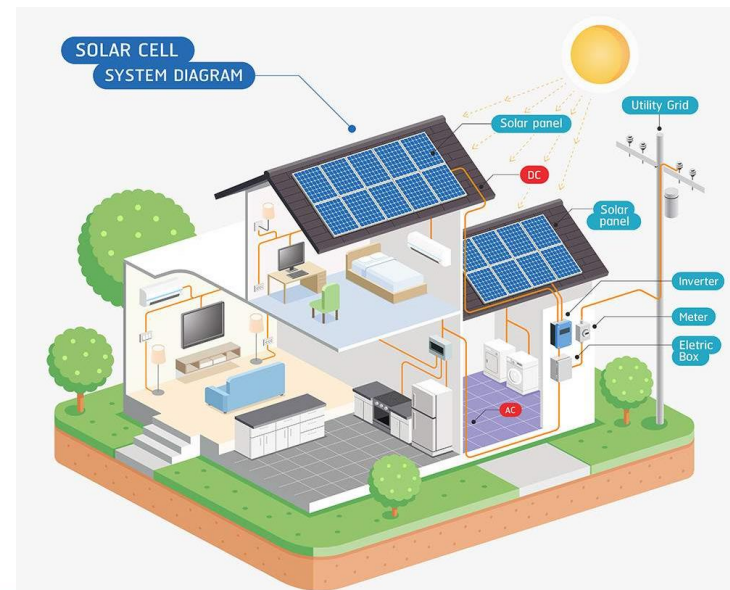
Ogniwo stężeniowe

Ogniwo stężeniowe - ogniwo, w którym siłą napędową reakcji elektrochemicznej jest gradient stężeń

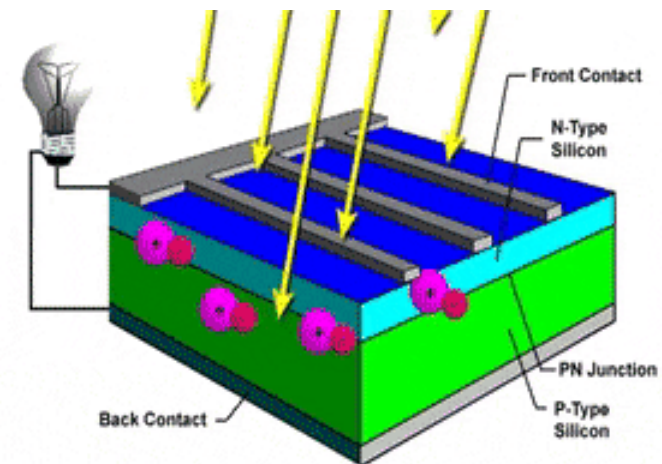
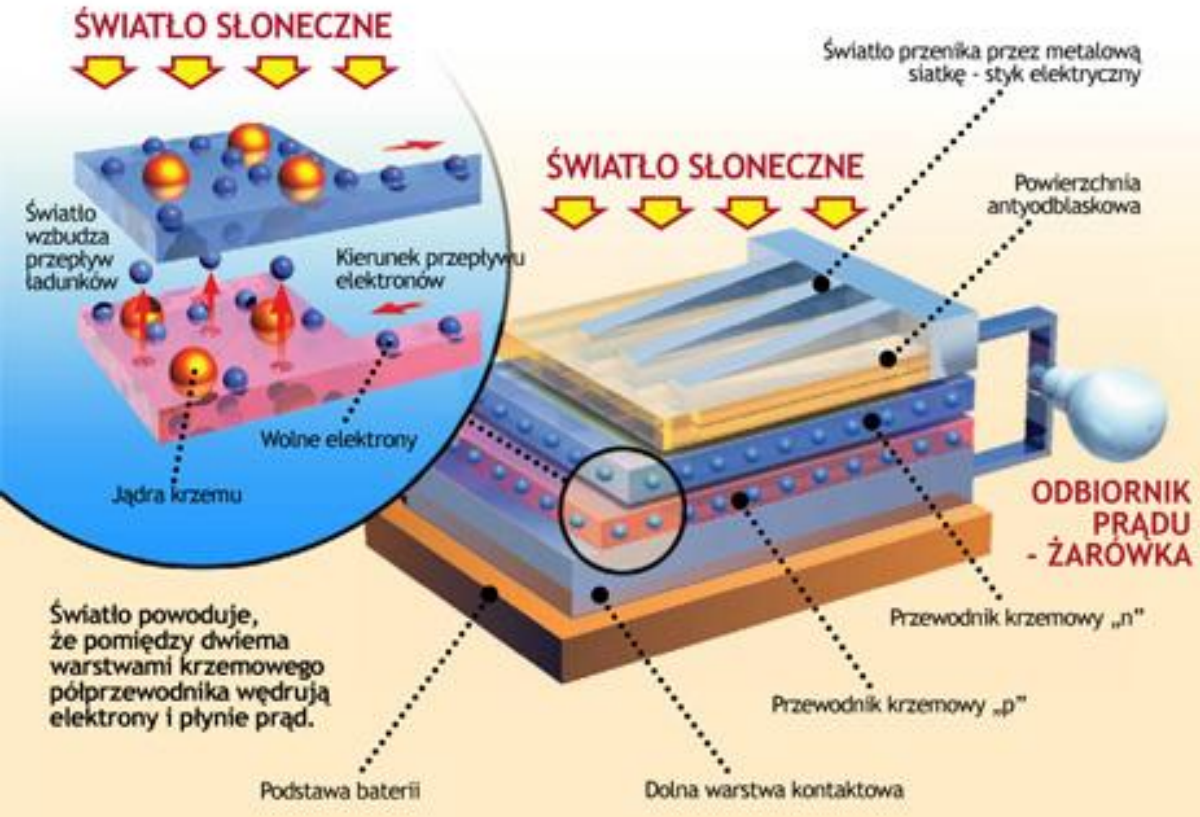


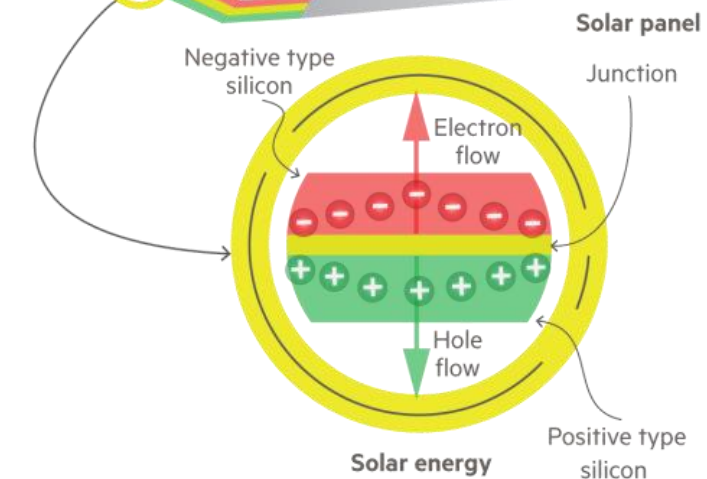
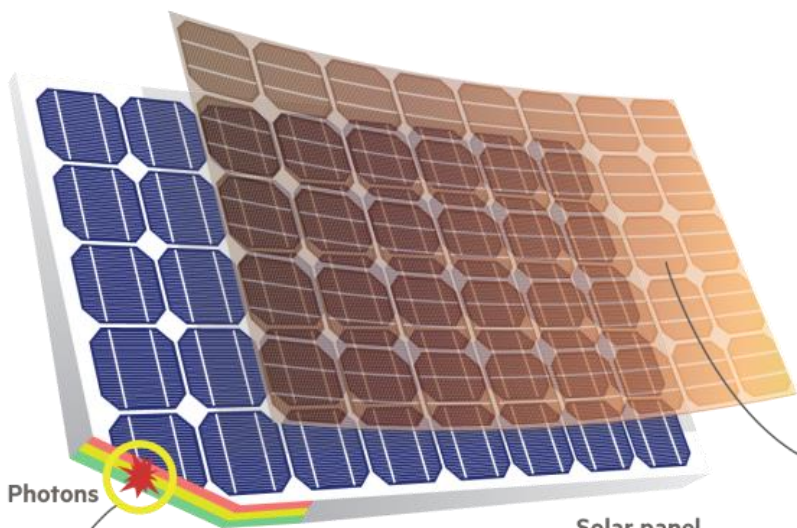
Ogniwo fotowoltaiczne

Ogniwo fotowoltaiczne (bateria słoneczna) - ogniwo, w którym energia promieniowania słonecznego jest przekształcana w energię elektryczną w wyniku zjawiska fotowoltaicznego. Fotony o energii większej, niż szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika wybijają elektrony, które przemieszczają się powodując pojawienie się różnicy potencjałów, czyli napięcia elektrycznego.

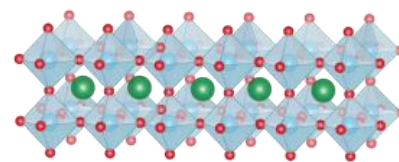
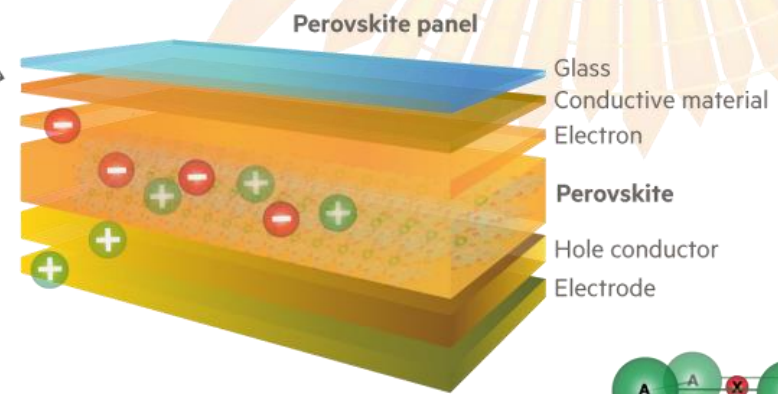


Ogniwa fotowoltaiczne

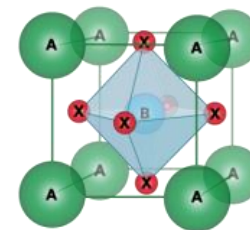




Rising efficiency of perovskite solar cells



Perovskite crystals

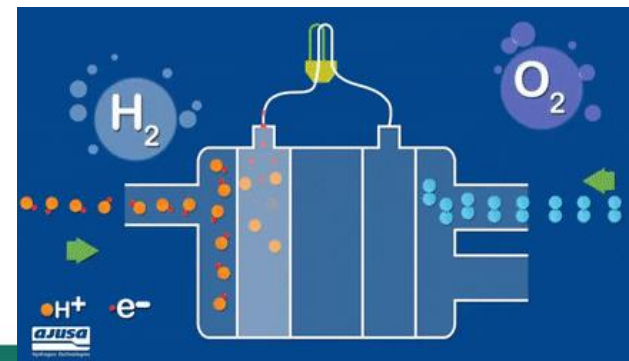
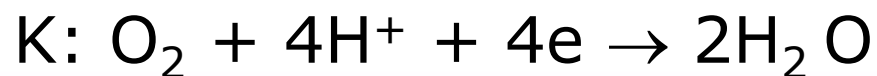
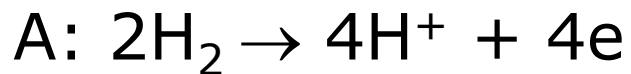
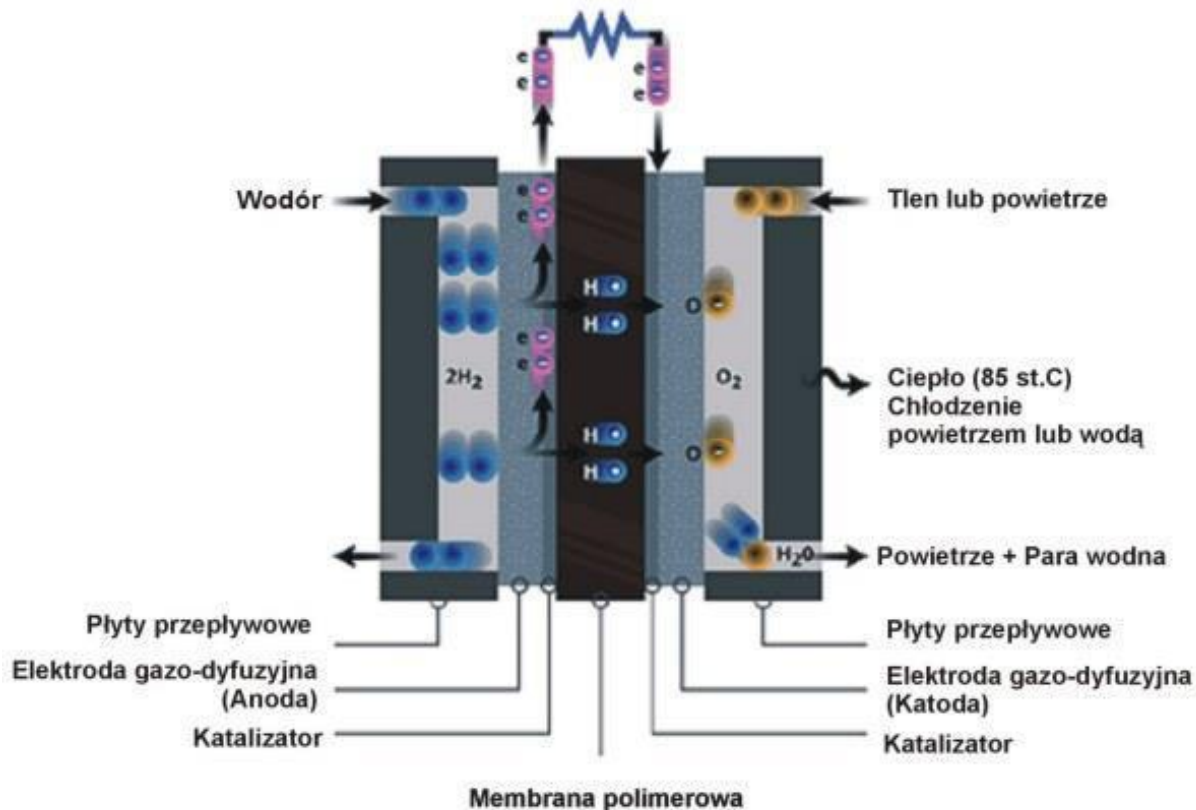


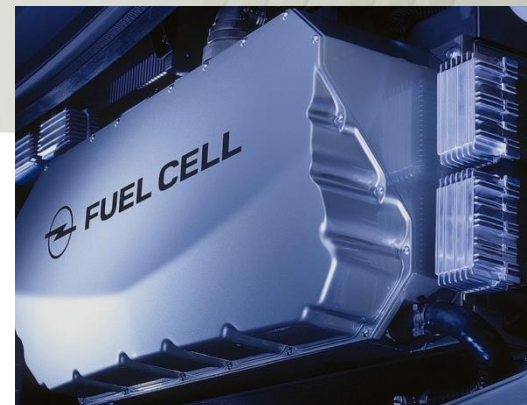
Perovskite crystal structure

urządzenia pozwalające na ciągłą przemianę energii chemicznej paliwa w energię elektryczną oraz ciepło, tak długo jak, dostarczane jest paliwo i utleniacz.

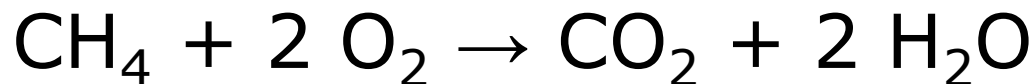
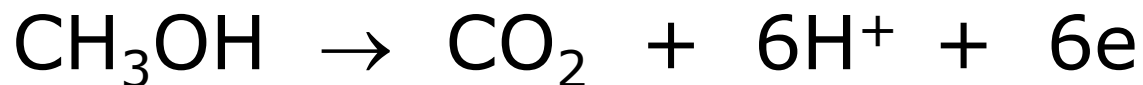


Ogniwa paliwowe





Przykłady innych reakcji wykorzystywanych w ogniwach:

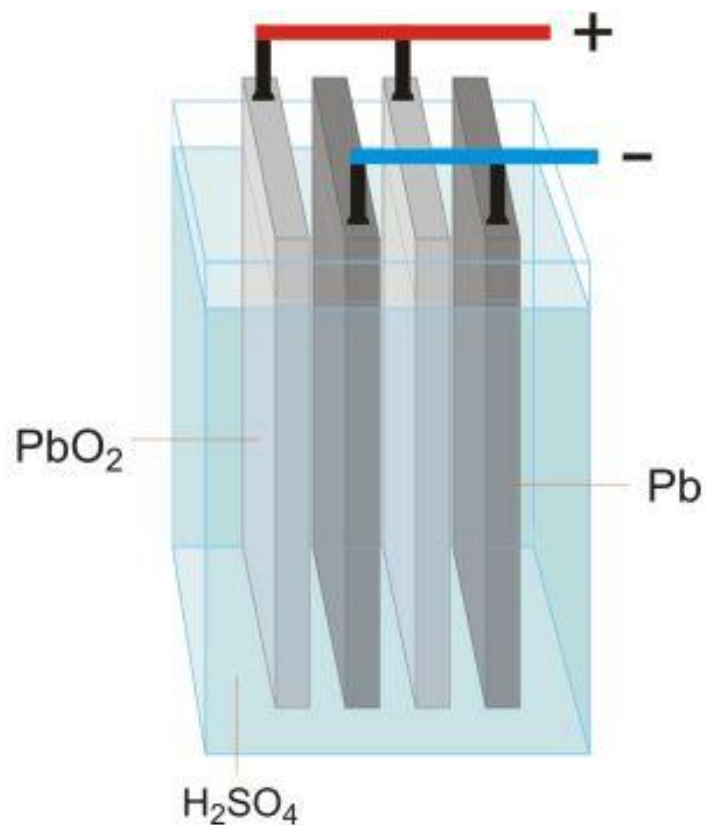


Ogniwa wtórne - akumulatory

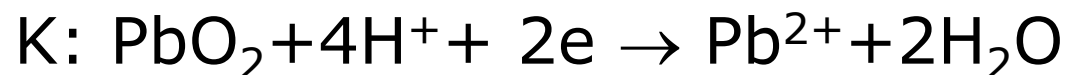
Akumulatory - ogniwa galwaniczno-elektrolityczne, które można regenerować przez ładowanie.



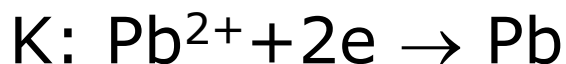
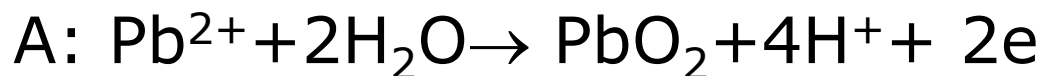
Akumulator Plantego - ołowiowy

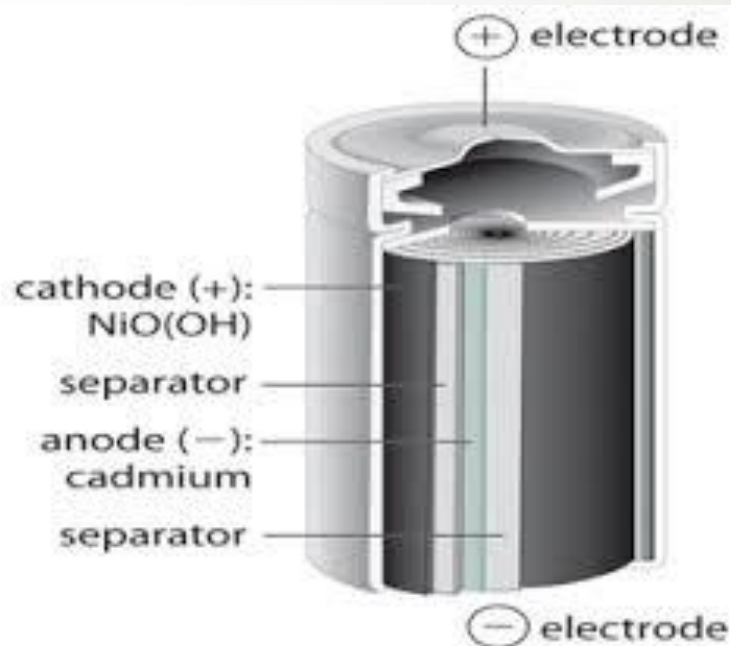


Rozładowanie:

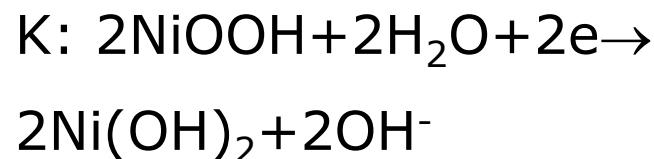
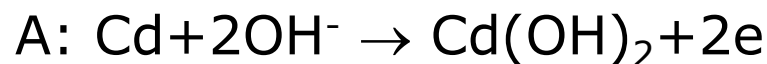


Ładowanie:

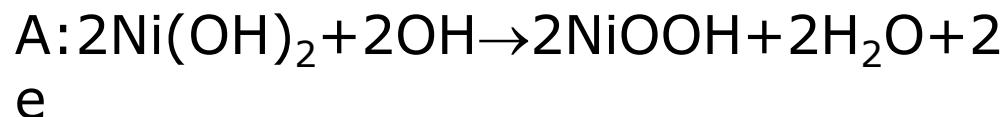




Rozładowanie:

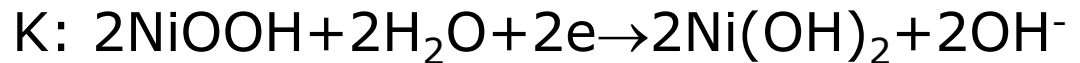
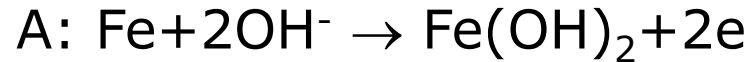


Ładowanie:

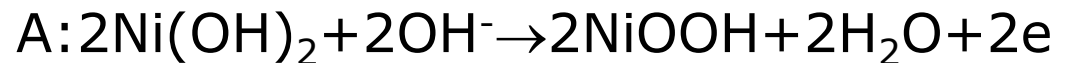


Fe|KOH|NiOOH|Ni

Rozładowanie:



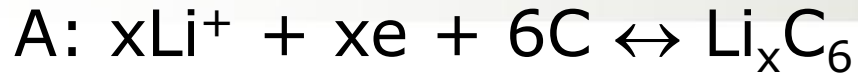
Ładowanie:



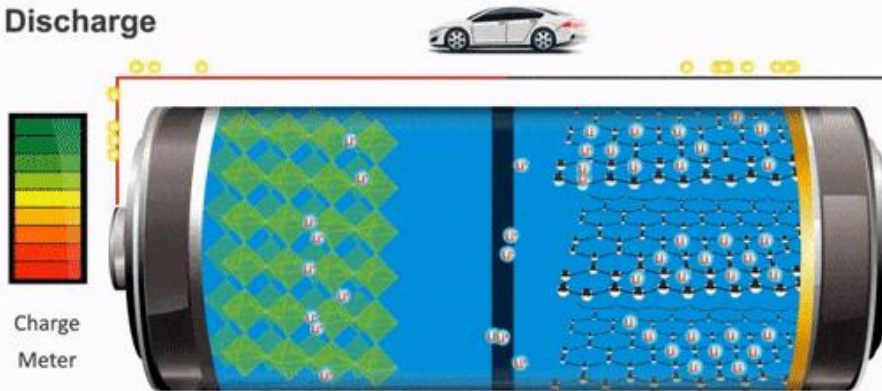


Akumulator litowo-jonowy

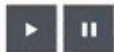
AGH



Discharge

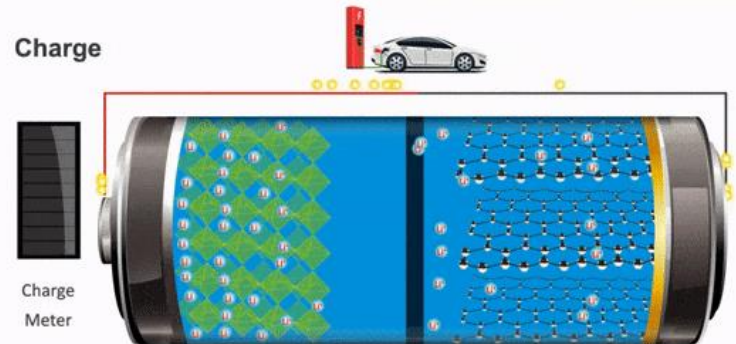


Charge
Meter



U.S. DEPARTMENT OF
ENERGY | Office of ENERGY EFFICIENCY
& RENEWABLE ENERGY

Charge



Charge
Meter



U.S. DEPARTMENT OF
ENERGY | Office of ENERGY EFFICIENCY
& RENEWABLE ENERGY

b

Elektroliza



wszystkie zjawiska związane z reakcjami przebiegającymi na elektrodach, podczas przepływu przez elektrolit prądu stałego.

I prawo Faradaya

Masa substancji wydzielonej na elektrodzie w procesie elektrolizy jest wprost proporcjonalna do wielkości ładunku elektrycznego, który przepłynął przez elektrolit.

$$m = k \cdot Q$$

$$Q = I \cdot t$$

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

m – masa substancji wydzielonych na elektrodzie,

k - równoważnik elektrochemiczny substancji, masa substancji wydzielona na elektrodzie przez ładunek 1C,

Q – ładunek elektryczny,

I – natężenie prądu.

II prawo Faradaya

Jednakowe ładunki elektryczne wydzielają z różnych elektrolitów masy substancji proporcjonalne do ich równoważników chemicznych.

$$k = \frac{G}{F} = \frac{M}{z \cdot F}$$

G – gramorównoważnik chemiczny substancji,

F – stała Faraday'a,

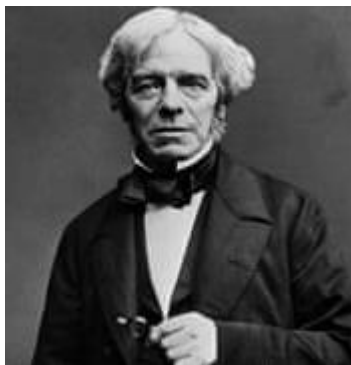
M – masa molowa substancji,

z – wartościowość substancji (ilość elektronów wymienionych w reakcji).

Obydwa prawa Faradaya można zapisać następująco:

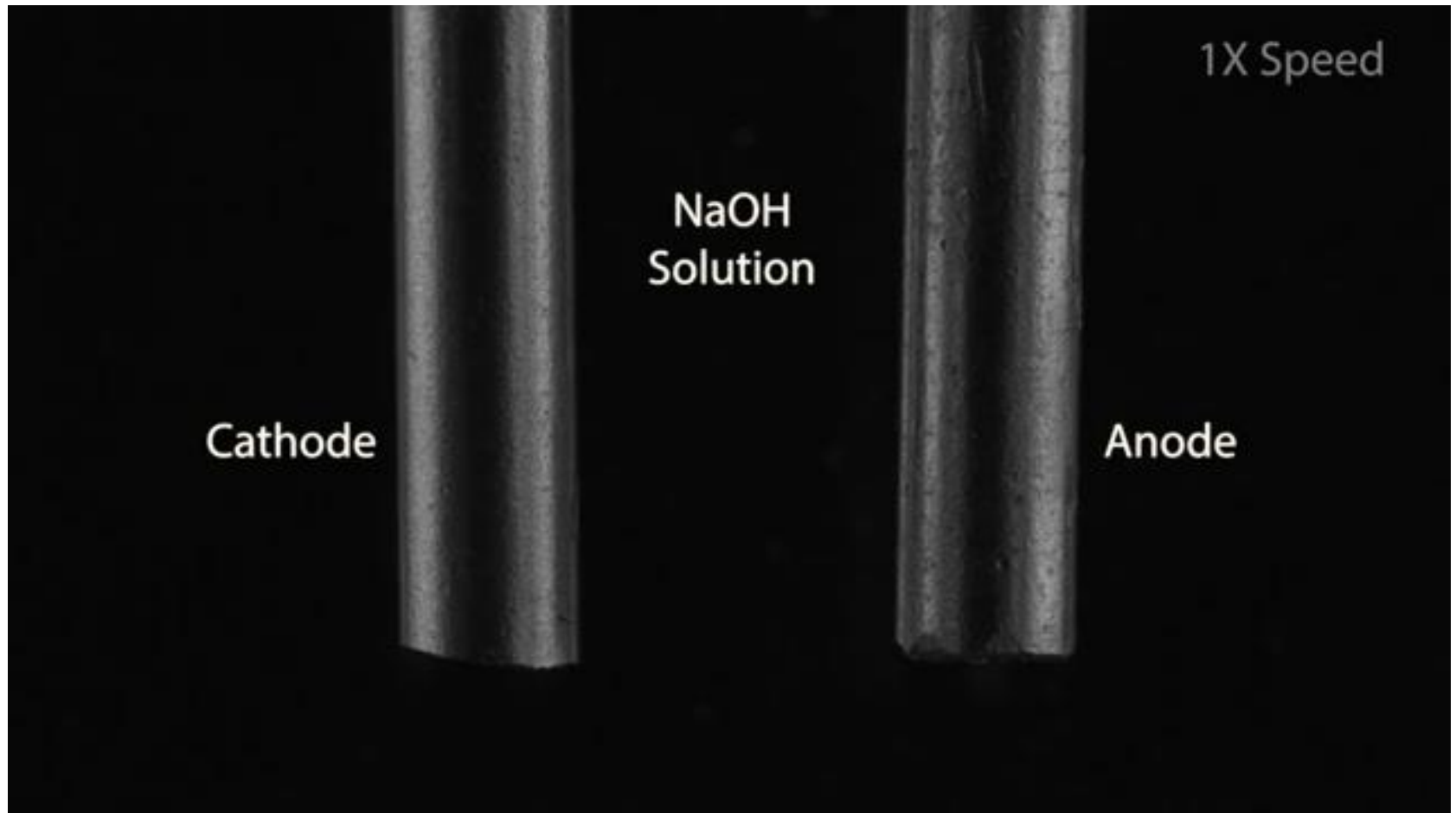
$$m = k \cdot I \cdot t = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$F = N_A \cdot e = 96\,485 \text{ C/mol}$$



Michael Faraday
1791-1867

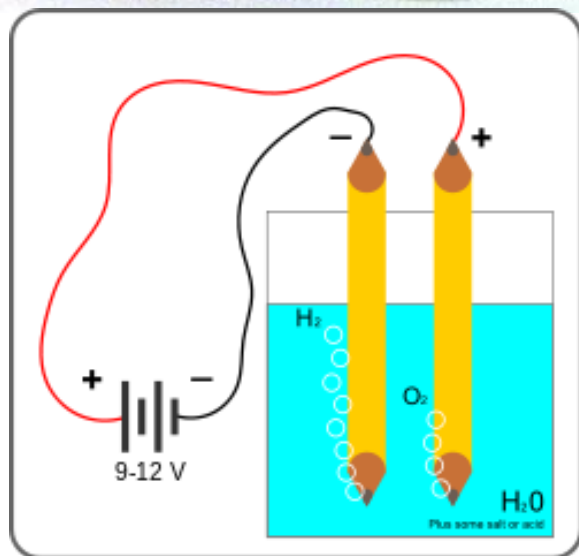
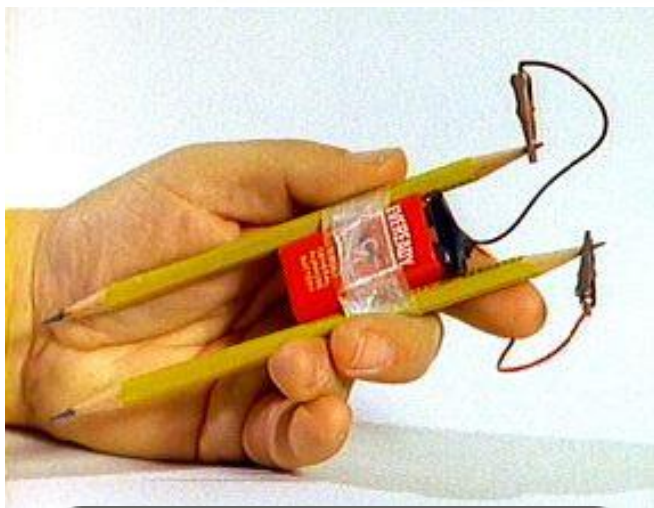
Elektroliza wody



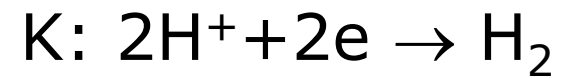
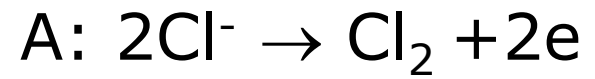
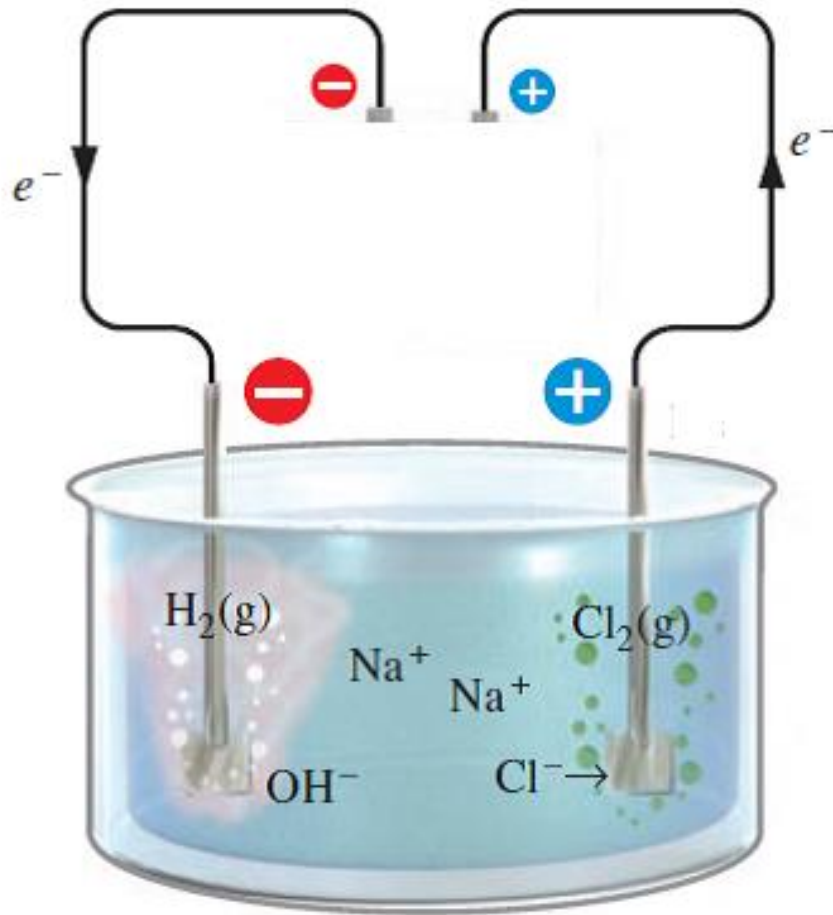


AGH

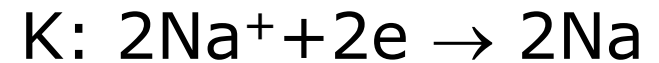
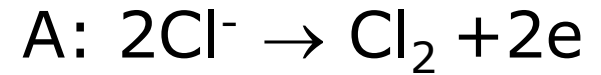
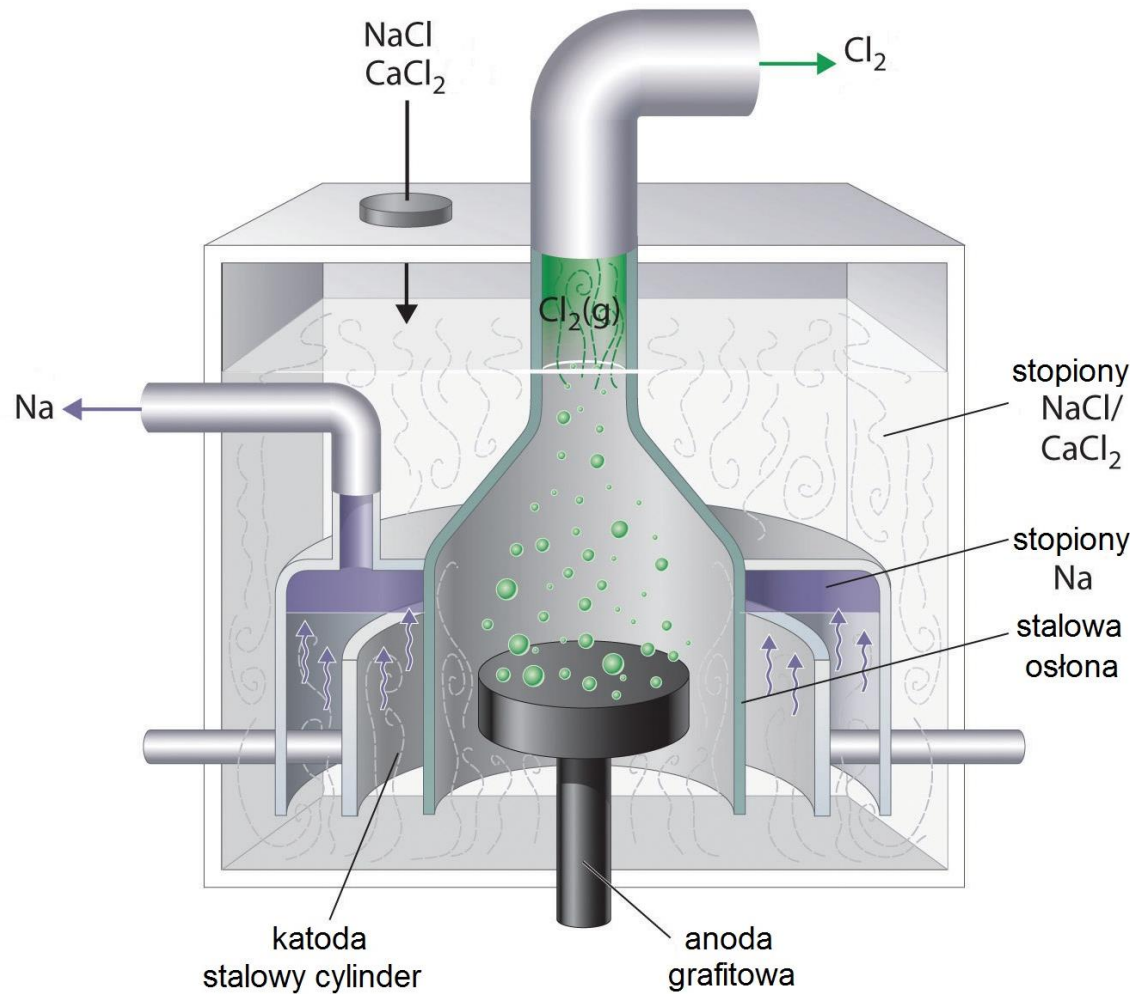
Elektroliza „ołówkowa” wody



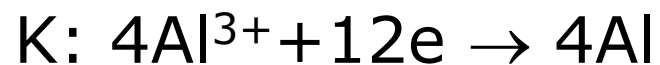
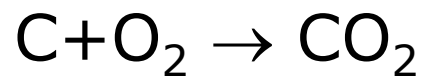
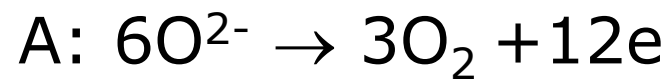
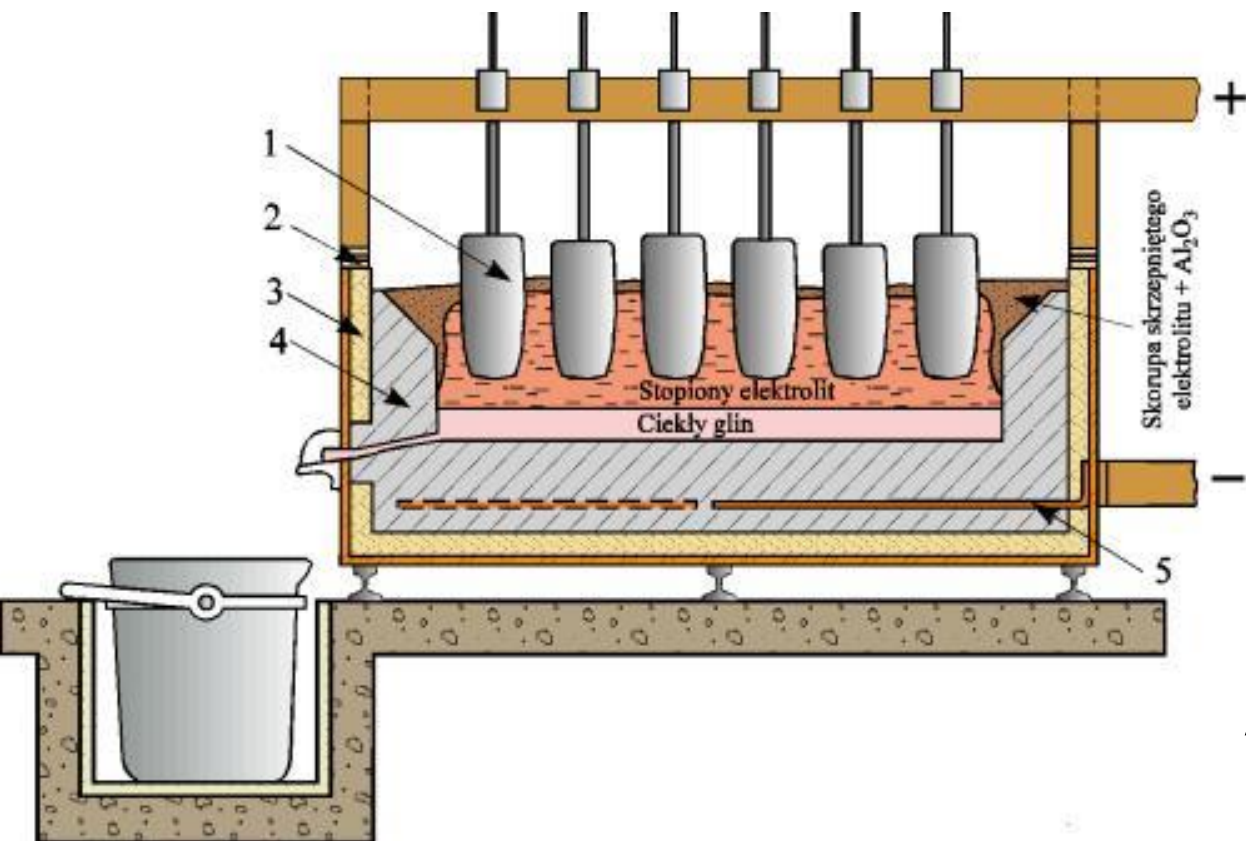
Elektroliza wodnego NaCl



Elektroliza stopionego NaCl

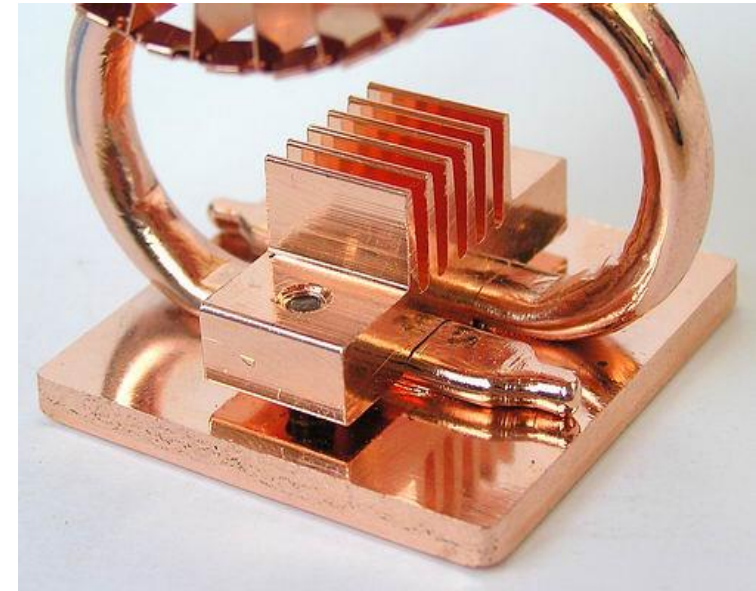


Elektrolityczne otrzymywanie Al

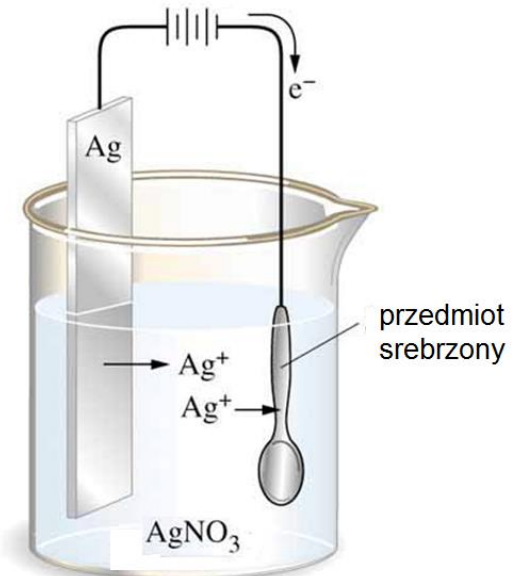
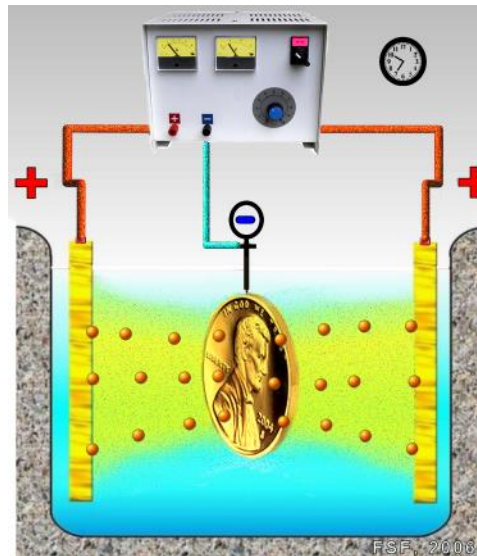
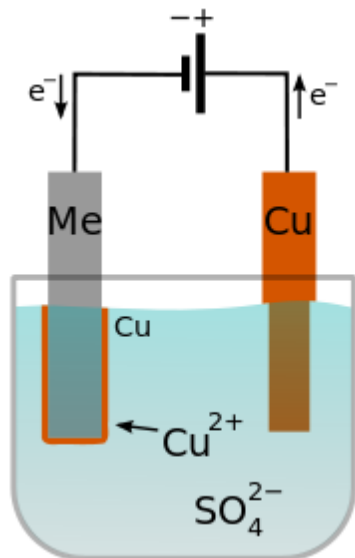


Galwanizacja

Galwanizacja - elektrolityczna metoda wytwarzania powłok metalicznych na różnych materiałach: niklowanie, chromowanie, miedziowanie, srebrzenie, złocenie, platynowanie.

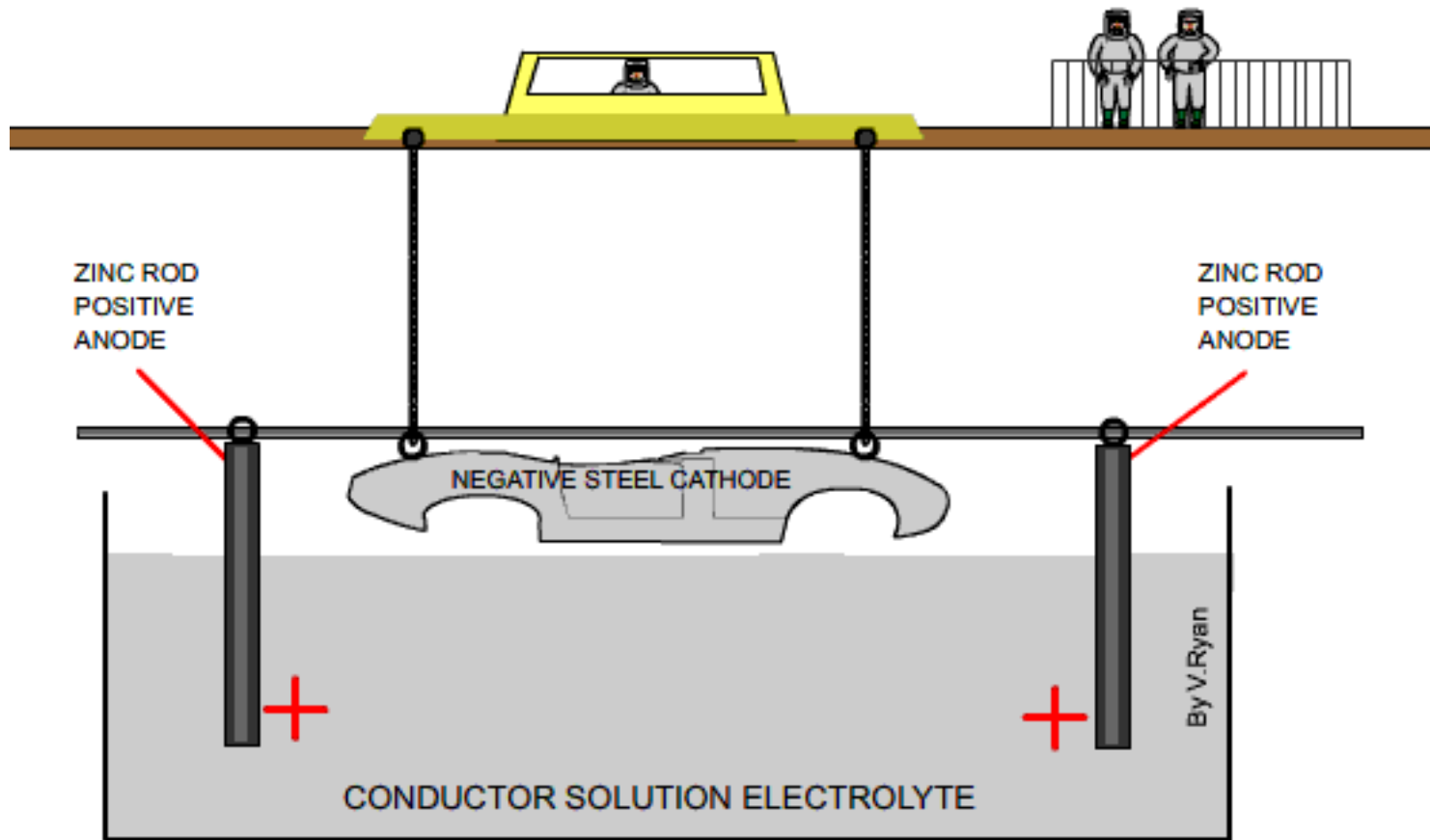


Galwanizacja - ogólna zasada



Galwanizacja – proces przemysłowy





Dziękuję za uwagę

what are other
words for
electrochemist?



electrometallurgist,
electrical engineer,
electrophysicist, galvanist,
electrobiologist

