



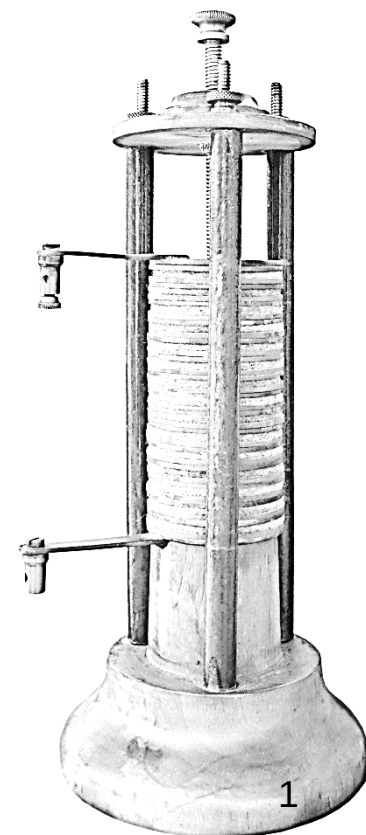
Podstawy elektrochemii i korozji

wykład dla III roku kierunków chemicznych

Wykład I

Dr Paweł Krzyczmonik

luty 2024



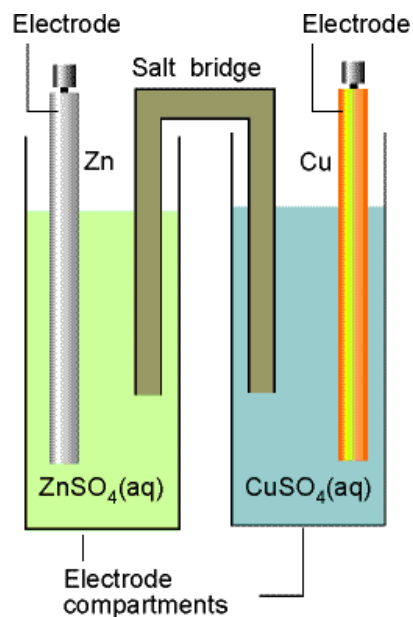
Plan dzisiejszego wykładu



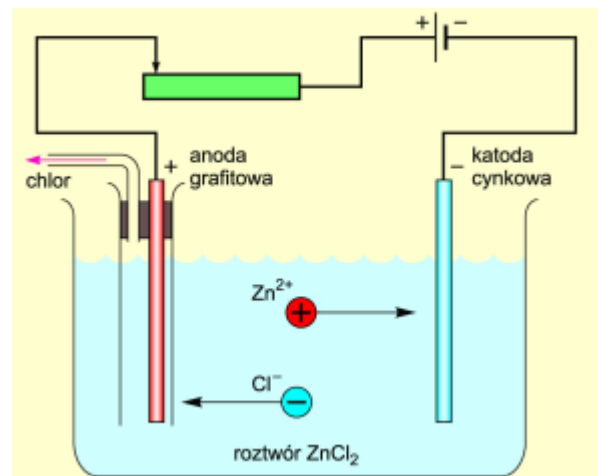
1. Wstęp
2. Potencjał elektrody, równanie Nersta
3. Elektrody
4. Funkcje termodynamiczne ogniw galwanicznych
5. Metody pomiaru siły elektromotorycznej (SEM)
6. Obieg energii i materii

1.Wstęp

Elektrochemia – dział chemii zajmujący się badaniem zmian parametrów elektrycznych układu pod wpływem zmian parametrów chemicznych i fizykochemicznych, oraz badaniem zmian parametrów chemicznych i fizykochemicznych układu pod wpływem zmian parametrów elektrycznych.



Ogniwo galwaniczne



Elektroliza roztworu ZnCl_2



1.Wstęp

Przewodnik I-ego rodzaju-substancja zdolna do przewodzenia prądu elektrycznego w której przewodnictwo odbywa się poprzez ruch elektronów lub dziur po elektronach, inaczej przewodnik elektronowy.

Metale, stopy, półprzewodniki, polimery z przewodnictwem elektronowym.

Przewodnik II-ego rodzaju-substancja zdolna do przewodzenia prądu elektrycznego w którym przewodnictwo odbywa się poprzez ruch jonów, inaczej przewodnik jonowy.

Roztwory elektrolitów, stopione sole, ciecze jonowe, polimery z przewodnictwem jonowym.

Elektroda – w znaczeniu półogniwo - układ zbudowany z co najmniej dwóch faz będących w kontakcie ze sobą z których jedna jest przewodnikiem pierwszego rodzaju a druga, przewodnikiem drugiego rodzaju.

- w znaczeniu kontaktu elektrycznego – przewodnik I-ego rodzaju zapewniający kontakt elektryczny układu na zewnątrz.



1.Wstęp

Anoda – jest to elektroda na której zachodzą procesy utlenienia.

Katoda – jest to elektroda na której zachodzą procesy redukcji.

Potencjał elektrody – jest to siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa galwanicznego zbudowanego z badanej elektrody i elektrody odniesienia. Dla elektrody odniesienia przyjmuje się potencjał równy 0 V.

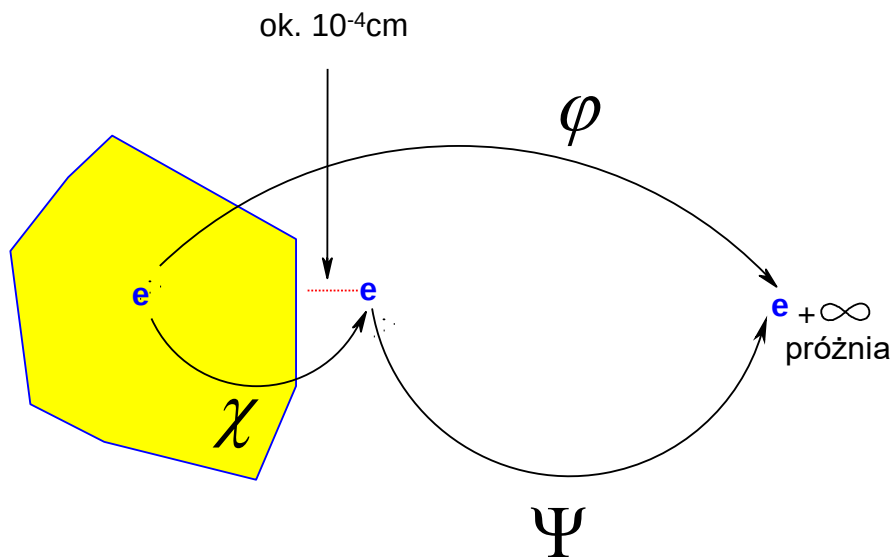
Warunki normalne — to ściśle określona temperatura i ciśnienie otoczenia, które stanowią rodzaj punktu odniesienia do niektórych obliczeń fizykochemicznych.

- ciśnienie: $p = 101325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$
- temperatura: $T = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$

Warunki standardowe – ściśle określona temperatura i ciśnienie otoczenia, które stanowią rodzaj punktu odniesienia do rozmaitych obliczeń fizykochemicznych.

- ciśnienie: $p = 1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa}$
- temperatura: $T = 298,15 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$

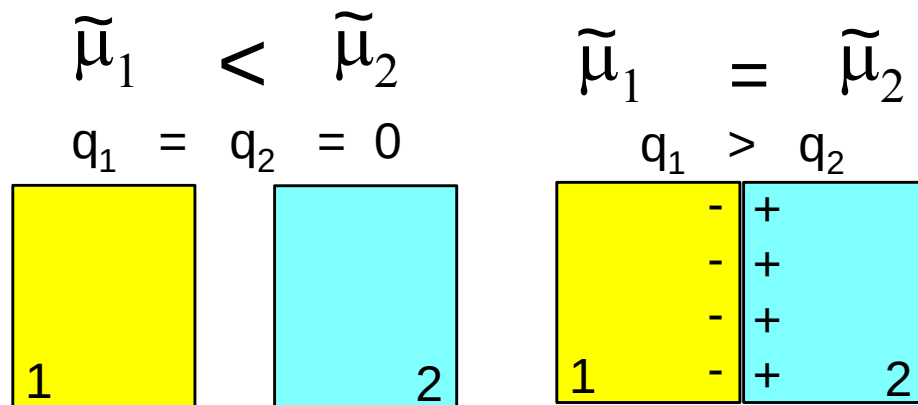
potencjał wewnętrzny fazy φ i potencjał elektrochemiczny $\tilde{\mu}_i$



$$\varphi = \Psi + \chi \quad (1)$$

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\varphi \quad (2)$$

gdzie: $\mu = \mu^0 + RT \ln a$



$$\tilde{\mu} = \mu + zF\varphi \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,p} = -A \quad (6)$$

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 \quad (3)$$

$$dG = -A_{el} \quad (7)$$

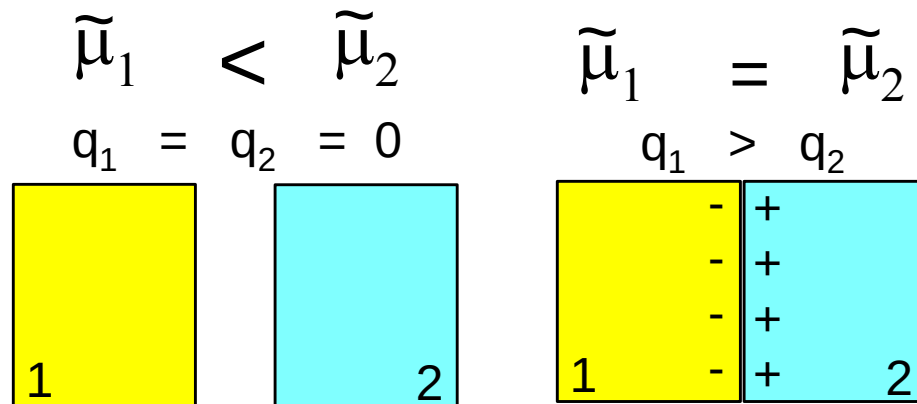
$$\mu_2 - F\varphi_2 = \mu_1 - F\varphi_1 \quad (4)$$

$$A_{el} = qE = dq \int_1^2 dE = dq(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (8)$$

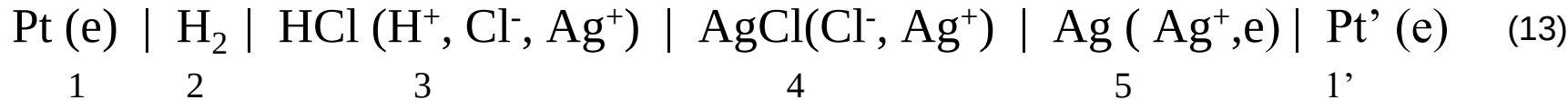
$$\Delta_1^2 = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{\mu_2 - \mu_1}{F} \quad (5)$$

$$A_{el} = dq\Delta\varphi = nFE \quad (9)$$

$$\Delta G = -\sum \nu_i \mu_i = -nFE \quad (10)$$

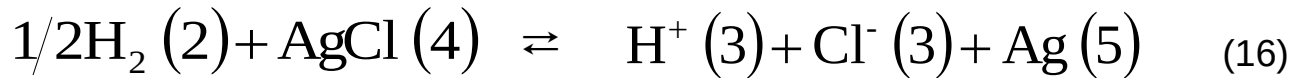


Potencjał elektrody, równanie Nersta



$$E = (\varphi_{1'} - \varphi_5) + (\varphi_5 - \varphi_4) + (\varphi_4 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_1) \quad (14)$$

$$E = \varphi_{1'} - \varphi_1 \quad (15)$$



$$\Delta G = -\sum \nu_i \mu_i = -nFE \quad (17)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{AgCl},4} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+,4} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-,4} \quad \tilde{\mu}_{\text{Ag},5} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+,5} + \tilde{\mu}_{\text{e},5} \quad (18, 19)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-,3} = \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-,4}; \quad \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+,5} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+,4}; \quad \tilde{\mu}_{\text{e},1'} = \tilde{\mu}_{\text{e},1} \quad (20)$$

$$2\tilde{\mu}_{\text{H}^+,3} + 2\tilde{\mu}_{\text{e},1} = \mu_{\text{H}_2,2} \quad (21)$$

$$FE = -\mu_{\text{H}^+,3} - \mu_{\text{Cl}^-,3} - \mu_{\text{Ag},5} + \mu_{\text{AgCl},4} + \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2,2} \quad (22)$$

Potencjał elektrody, równanie Nersta

$$FE = -\mu_{H^+,3} - \mu_{Cl^-,3} - \mu_{Ag,5} + \mu_{AgCl,4} + \frac{1}{2}\mu_{H_2,2} \quad (22)$$

$$\mu_{H_2,2} = \mu_{H_2}^0; \quad \mu_{Ag,5} = \mu_{Ag}^0; \quad \mu_{AgCl,4} = \mu_{AgCl}^0 \quad (23)$$

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+} \quad \mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln a_{Cl^-} \quad a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = a_{\pm HCl}^2 \quad (24)$$

$$FE = -\mu_{H^+}^0 - \mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Ag}^0 + \mu_{AgCl}^0 + \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - 2RT \ln a_{\pm HCl} \quad (25)$$

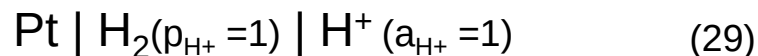
$$E^0 = -\mu_{H^+}^0 - \mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Ag}^0 + \mu_{AgCl}^0 + \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (26)$$

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm HCl} \quad (27)$$

Równanie Nersta

Elektrody

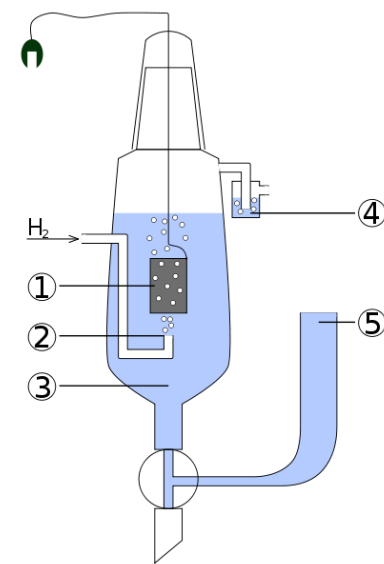
Normalna elektroda wodorowa (NEW) – wykonana z platyny pokrytej czernią platynową, omywaną gazowym wodorem pod ciśnieniem cząstkowym $p = 101325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$ w temperaturze $273,15 \text{ K}$, zanurzona w roztworze o aktywności jonów wodorowych równej 1.



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}^+}}} \quad (31)$$

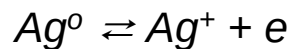
$$E^0 = 0\text{V} \quad p_{\text{H}^+} = 1 \quad a_{\text{H}^+} = 1 \quad \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}^+}}} = 0 \quad (32)$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V} \quad (33)$$



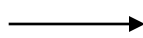
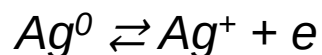
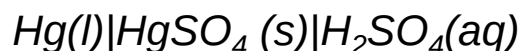
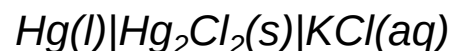
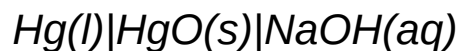
Schemat budowy elektrody wodorowej

Elektrody I-ego rodzaju

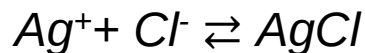


$$E = E^0 + 0.059 \log a_{\text{Ag}^+} \quad (36)$$

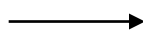
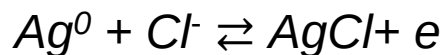
Elektrody II-ego rodzaju (np. kalomelowa, chlorosrebrowa, siarczanowa)



$$E = E^0 + 0.059 \log a_{\text{Ag}^+}$$



$$K_{\text{so}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

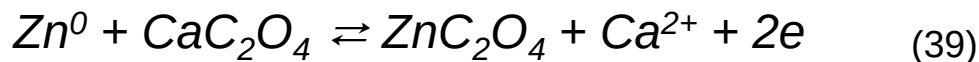
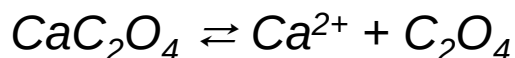
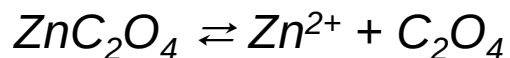


$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log K_{\text{so}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log K_{\text{so}} \quad (37)$$

$$E = E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (38)$$

Elektrody III-ego rodzaju



$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (40)$$

$$\text{Gdzie: } E^0 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{\text{ZnC}_2\text{O}_4}}{K_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} \quad (41)$$

Porównanie elektrod I, II i III rodzaju

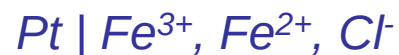
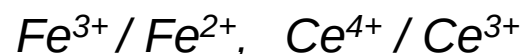
Elektroda I rodz.	Ag	Ag ⁺			NO ₃ ⁻
Elektroda II rodz.	Ag	Ag ⁺ Cl ⁻	Cl ⁻		K ⁺
Elektroda III rodz.	Zn	Zn ²⁺ C ₂ O ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻ Ca ²⁺	Ca ²⁺	2Cl ⁻

Proces
elektrodowy

Równowaga nad osadem 1

Równowaga nad osadem 2

Elektrody Red-ox



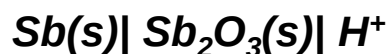
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{utl}}{a_{red}} \quad (42)$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 \text{ - potencjał formalny}$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (43)$$

Elektrody tlenkowe

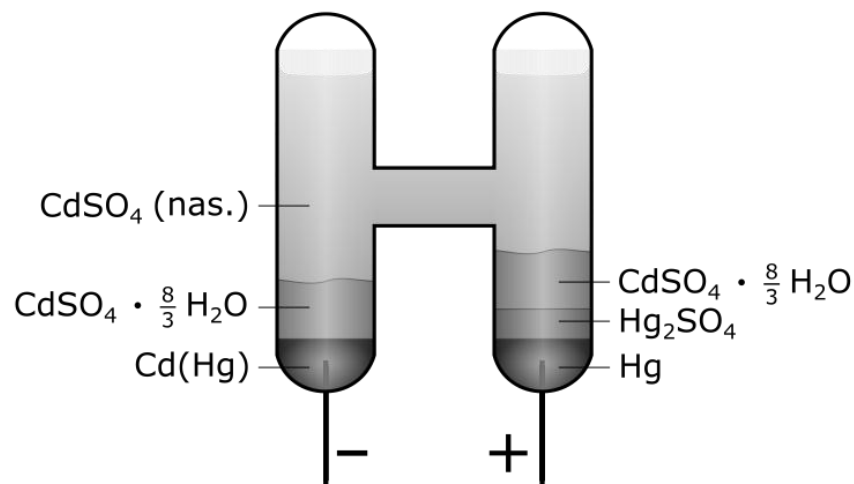
Elektroda antymonowa



$$E = E^0 + \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{a_{H^+}^6} = E^0 - 0.059 \log a_{H^+} = E^0 + 0.059 pH \quad (44)$$

Elektrody

Ogniwo Westona - ogniwo galwaniczne w którym elektrodę dodatnią stanowi rtęć, ujemną amalgamat kadmu, a elektrolitem jest roztwór nasycony siarczanu kadmu.



Budowa ogniwa Westona



$$E_{20^\circ\text{C}} = 1.01865 \text{ V}$$

Funkcje termodynamiczne ogniw galwanicznych

$$SEM = E$$

Potencjał termodynamiczny

$$G_i = H_i - TS \quad (45)$$

$$-\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G = -nFE \quad (48)$$

Entropia

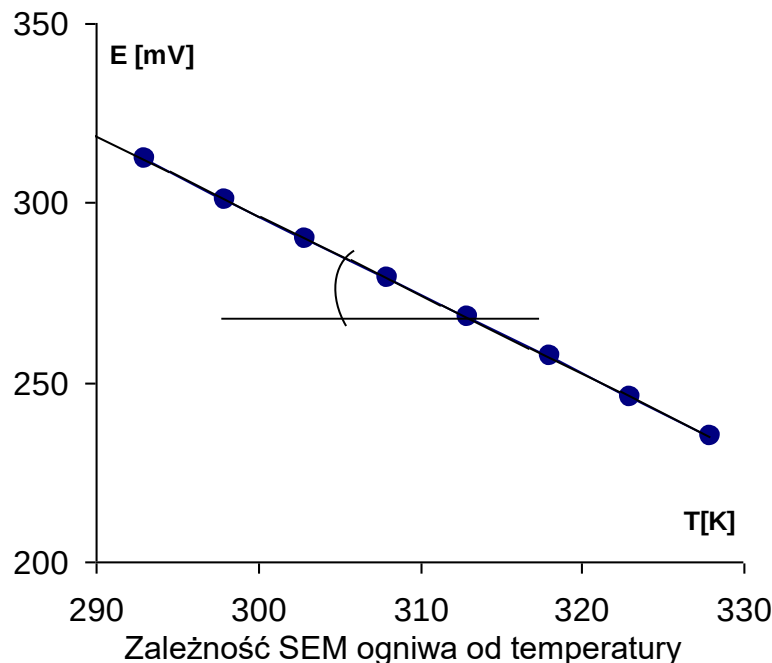
$$S_i = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_p \quad (46)$$



$$S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (49)$$

Entalpia

$$H_i = G_i - T\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_p = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G_i}{T}\right)\right]_p \xrightarrow{(47)} H_i = nFE - nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -nFT^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E}{T}\right)\right]_p \quad (50)$$



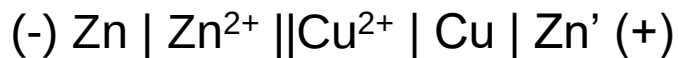
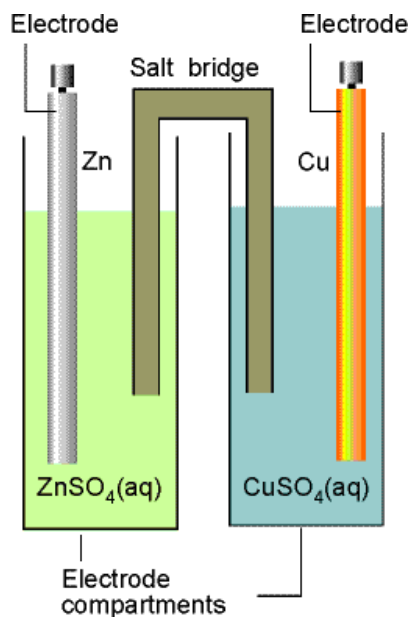
Cząstkowa molowa pojemność cieplna

$$C_{p,i} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_{p,T,n_j} \quad (51)$$

Cząstkowa molowa objętość

$$V_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{p,T,n_j} \quad (52)$$

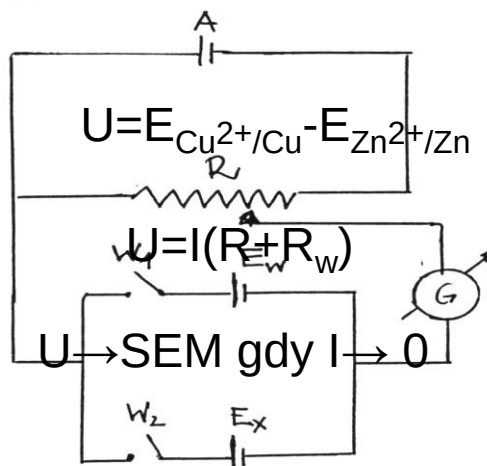
Metody pomiaru siły elektromotorycznej (SEM)



$$\text{SEM} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Metody pomiaru SEM

1 Metoda bezprądowa
2 Metoda woltowa



$$E_x = U_x = I_G \cdot R_x$$

$$E_w = U_w = I_G \cdot R_w$$

$$\frac{E_x}{E_w} = \frac{R_x}{R_w} \rightarrow E_x = E_w \cdot \frac{R_x}{R_w}$$

Źródła energii w przyrodzie

Energia słoneczna

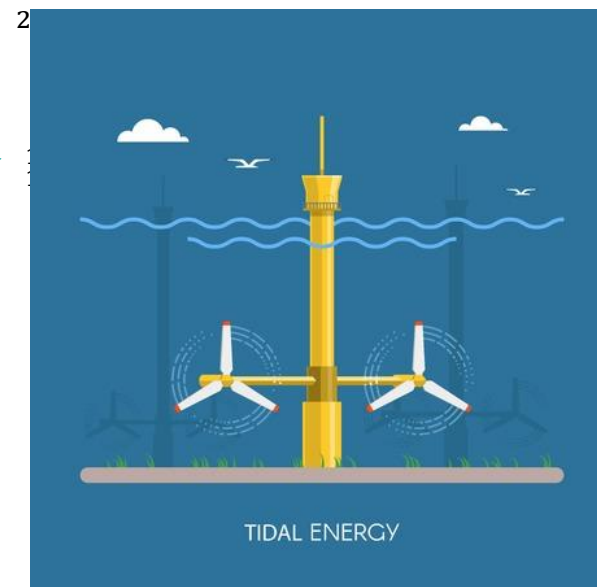
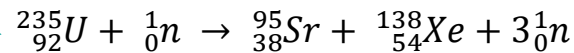
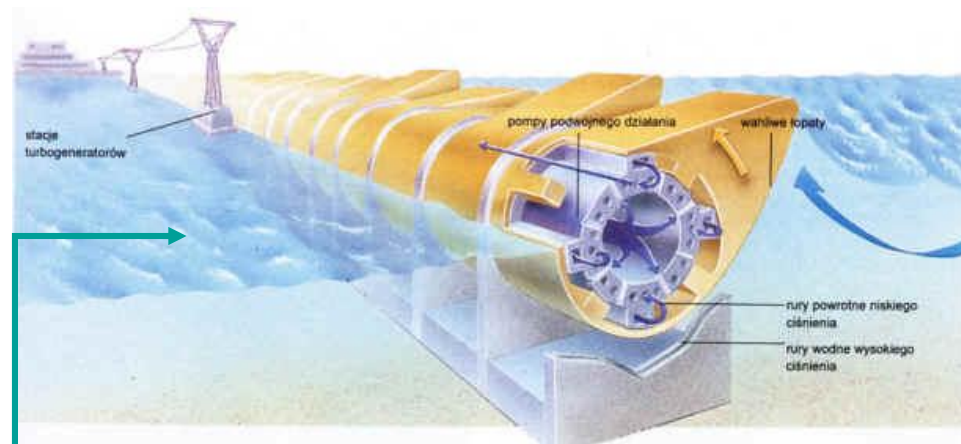
- Energia wiatru
- Energia fal
- Energia wodna
- Energia węgla, ropy i gazu
- Fotowoltaika
- Energia wodoru

Energia atomu

Energia termojądrowa

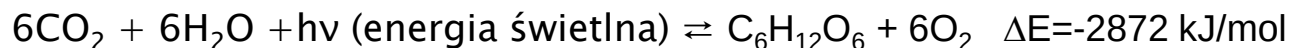
Energia pływów

Energia geotermiczna

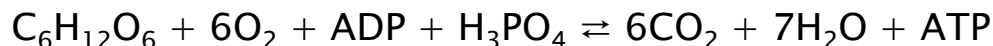


Obieg energii i materii

Fotosynteza (gromadzenie energii)- rośliny

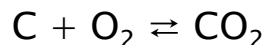


Spalanie – organizmy zwierzęce i człowiek

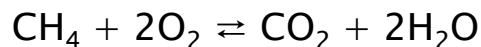


Paliwa wykorzystywane przez człowieka

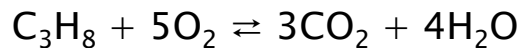
Węgiel



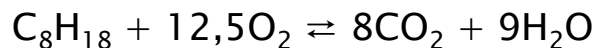
Gaz ziemny



Gaz prop-but

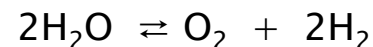


Benzyna



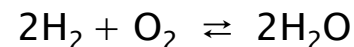
Alternatywny obieg energii

Elektroliza



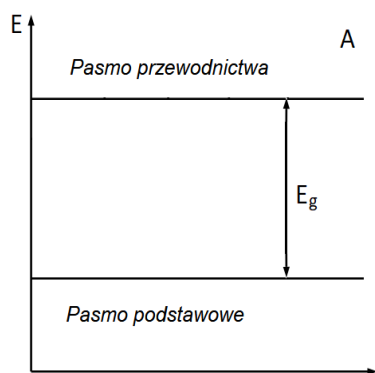
Spalanie bezpośrednie - energia na sposób ciepła lub pracy mechanicznej.

Spalanie w ogniwie paliwowym - energia na sposób pracy elektrycznej.

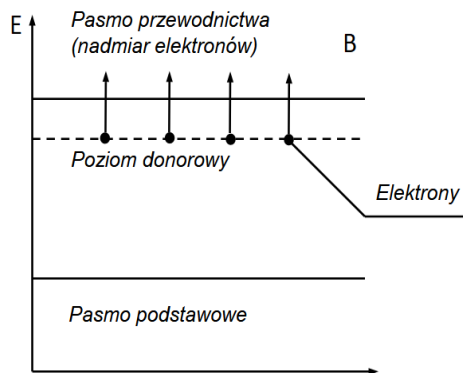


Ogniwa Fotowoltaiczne

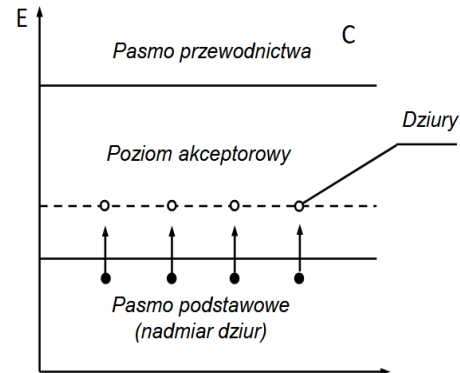
Wewnętrzne zjawisko fotoelektryczne nazywane też **efektem fotoelektrycznym** – jest to zjawisko zachodzące w półprzewodniku, w którym pod wpływem energii promieniowania elektromagnetycznego elektrony znajdujące się w paśmie walencyjnym (podstawowym) są przenoszone do pasma przewodnictwa.



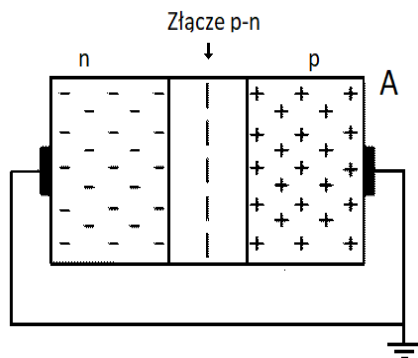
półprzewodnik samoistny



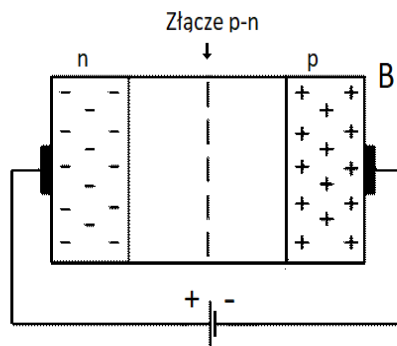
półprzewodnik typu **n**,



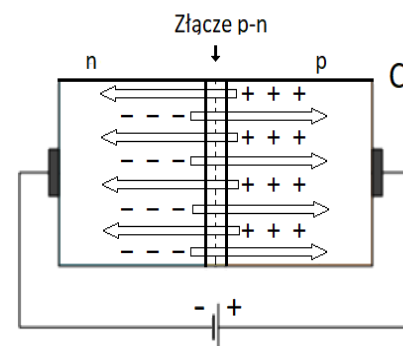
półprzewodnik typu **p**



złącze p-n niespolaryzowane

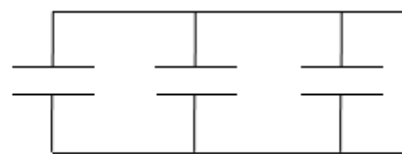
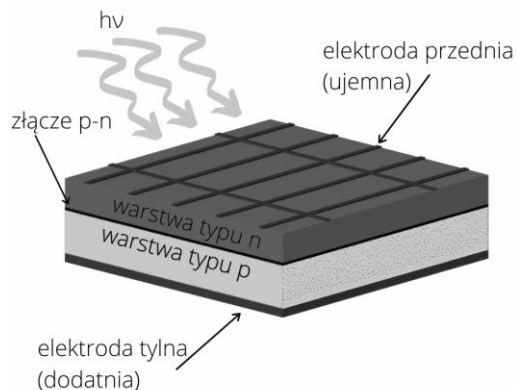


złącze **p-n** spolaryzowane
w kierunku zaporowym

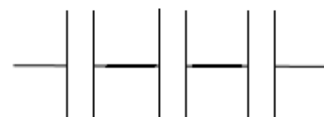


złącze **p-n** spolaryzowane
w kierunku przewodzenia.

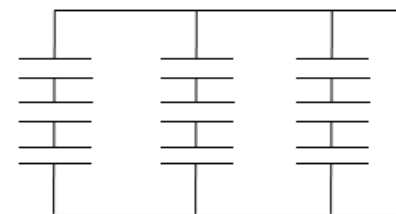
Ogniwa Fotowoltaiczne



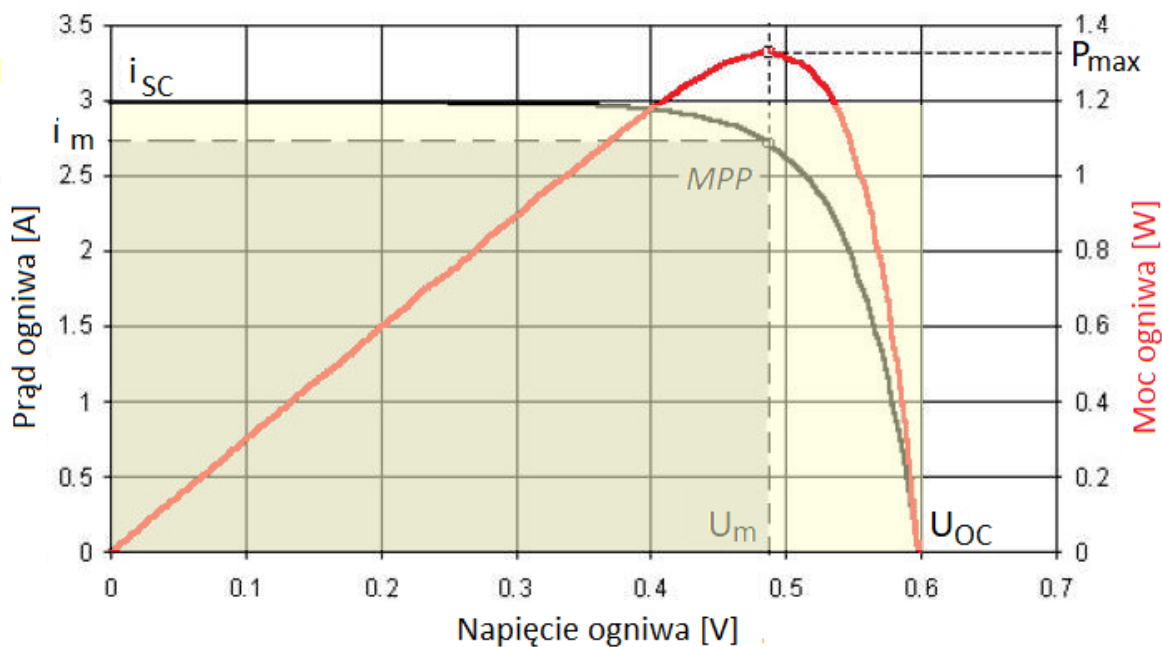
$$i = i_1 + i_2 + i_3$$



$$U = U_1 + U_2 + U_3$$



Schemat budowy ogniwa fotowoltaicznego

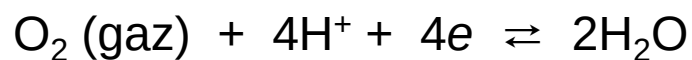
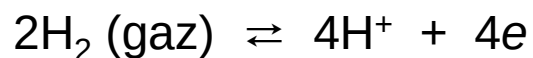
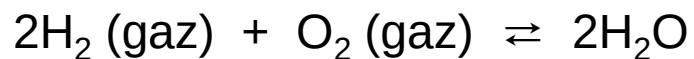


$$P_{max} = i_m U_m$$

$$FF = \frac{i_m U_m}{i_{sc} U_{oc}}$$

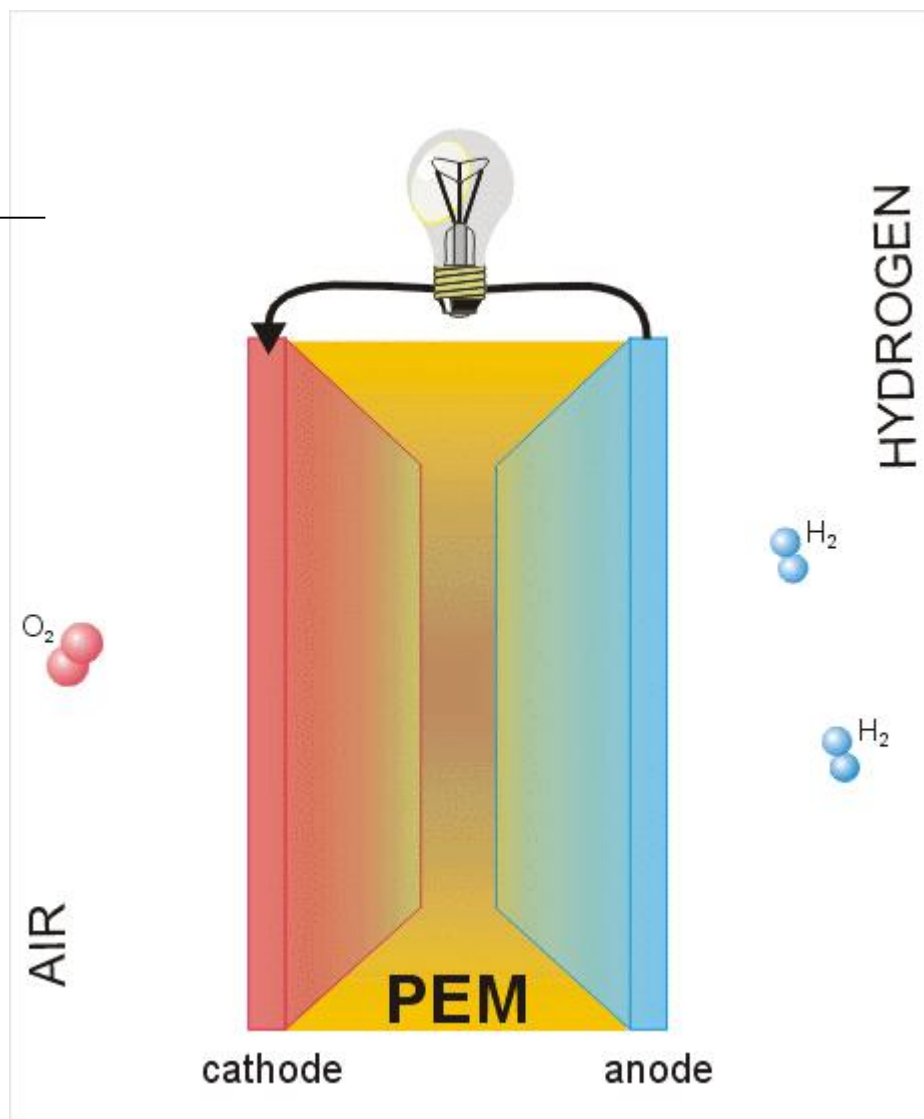
Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa (czarna) i krzywa sprawności ogniwa (czerwona).

Ogniwa paliwowe



Zależność gęstości prądu od temperatury pracy w ogniwie tlenowo-wodorowym :

T	I
20°C	50 mA cm ⁻²
50°C	120 mA cm ⁻²
80°C	300 mA cm ⁻²



Ogniwa paliwowe

Najważniejsze rodzaje ogniw paliwowych:

ogniwa paliwowe z membraną wymiany protonów, (PEMFC)

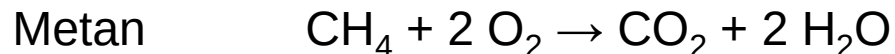
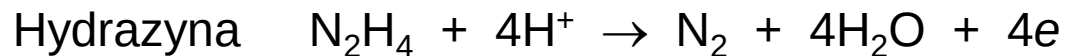
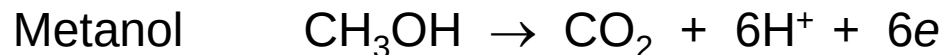
alkaliczne ogniwa paliwowe, (AFC)

ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym, (PAFC)

ogniwa paliwowe ze stałym elektrolitem tlenkowym, (SOFC)

ogniwa paliwowe ze stopionym węglanem. (MCFC)

Inne ogniwa paliwowe





1. H.Scholl, T. Błaszczuk , P.Krzyczmonik,
„Elektrochemia. Zarys teorii i praktyki", Wyd. UŁ ,
1998
2. I.Koryta, I.Dvorak,V.Bohackowa, "Elektrochemia",
PWN , 1980 .
3. P.Krzyczmonik, B.Burnat, S.Domagała, A.Leniart
„Elektrochemia: wybrane zagadnienia z
ćwiczeniami”, Wyd. UŁ, Łódź 2023
4. G.Kortum, "Elektrochemia".
5. W.Libuś, Z.Libuś, "Elektrochemia", PWN , 1987 .
6. A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, Electrochemical
Dictionary Springer ,2008
7. A.Kisza, Elektrochemia I, Jonika, WNT Warszawa,
2000



Dziękuję za uwagę

