

Wstęp do elektrochemii



utlenianie i redukcja

utleniacz i reduktor

reakcje utleniania i redukcji

reakcje dysproporcjonowania

Utlenianie

proces polegający na **utracie** elektronów przez obojętne atomy, cząsteczki lub jony, w którym następuje podwyższenie stopnia utlenienia reduktora

Redukcja

proces polegający na **pobieraniu** elektronów przez atomy lub jony, w którym następuje obniżenie stopnia utlenienia utleniacza

Utleniacz

substancja ulegająca **redukcji**, pobierającą elektrony od substancji utlenionej i obniżającą swój stopień utlenienia

Reduktor

substancja ulegająca **utlenieniu**, oddającą elektrony substancji redukowanej i podwyższającą swój stopień utlenienia



stopnie utlenienia

pierwiastka wchodzącego w skład określonego związku liczba dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie zyskałby atom, gdyby wszystkie wiązania w cząsteczce były jonowe



1. stopień utlenienia pierwiastka w stanie wolnym = 0
2. stopień utlenienia pierwiastka w postaci jonu prostego równa się jego elektrowartościowości (**wartościowości jonu**)
3. suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład jonu złożonego równa jest **ładunkowi jonu**

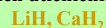


4. suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej = 0

5. fluor we wszystkich swych połączeniach występuje na **-1** stopniu utlenienia



6. wodór przyjmuje w swych związkach stopień utlenienia równy **+1**, z wyjątkiem wodoroków litowców i berylowców, gdzie stopień utlenienia wynosi **-1**



7. stopień utlenienia litowców = **+1**, berylowców = **+2**, (metale przyjmują dodatnie stopnie utlenienia)

8. tlen w połączeniach ma stopień utlenienia **-2**

wyjątki:

fluorek tlenu OF_2 - O^{2+}

ponadtlenki np. KO_2 - $\text{O}^{-1/2}$

nadtlenki np. H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 - O^{-1}



do substancji ulegających **redukcji** czyli **utleniaczy** należą

1. pierwiastki najbardziej elektroujemne

(np. F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2)

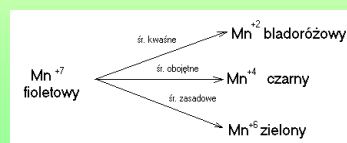


2. jony metali na wyższym stopniu utlenienia, jony metali szlachetnych i jon wodorowy (np. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , H^+)

3. związki chemiczne, w których pewne pierwiastki występują na najwyższych stopniach utlenienia (np. KClO_4)

KMnO_4 w zależności od środowiska może ulegać redukcji do różnych stopni utlenienia

zmiana zabarwienia roztworu



do substancji ulegających **utlenieniu**, czyli **reduktorów** należą

1. pierwiastki najbardziej elektrododatnie
(np. Na, K, Mg, Ca, Al)

2. niemetale (np. C, N, S, H)

3. jony metali i niemetali na niższym stopniu utlenienia
(np. Fe^{2+} , Sn^{2+} , S^{2-})

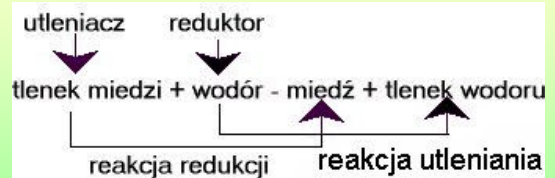
4. związki chemiczne, które posiadają atomy metali i niemetali na niższym stopniu utlenienia
(np. SbCl_2 , FeCl_2 , CO, NaNO_2 , aldehydy)

5. jony ujemne fluorowców, dla których rosną zdolności redukcyjne wraz ze wzrostem mas atomowych
(np. Cl⁻, Br⁻, J⁻)

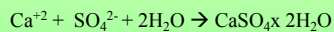
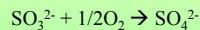
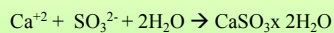
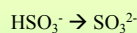
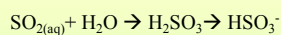
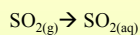


reakcje utleniania i redukcji (redox)

przemiana, w czasie której jedna substancja ulega redukcji, a druga utlenianiu



Utlenianie i redukcja przykłady praktyczne



Gips - mineral, uwodniony siarczan(VI) wapnia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W wyniku ogrzewania traci częściowo wodę, przechodząc w temperaturze 120-130 °C w gips palony $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, będący materiałem zaprawowym, ponieważ łatwo pobiera wodę i twardnieje. Gips budowlany (półwodny) otrzymuje się w wyniku wyprzania gipsu w temperaturze 150-185 °C.



Elektrownia Dolna Odra, Zespół Elektrowni Dolna Odra

Instalacje odsiarczania wybudowane w elektrowni Dolna Odra pracują z zastosowaniem technologii mokrej wapiennej, przy zastosowaniu absorberów przeciwprądowych. Instalacje odsiarczania spalin (IOS) można porównać do sporej fabryki. Jej podstawową funkcją jest wychwycenie ze spalin dwutlenku siarki i przekształcenie go w gips. Każdy z dwóch absorberów ma wysokość kilkunastopiętrowego budynku i w ciągu miesiąca zatrzymuje ponad 1000 ton dwutlenku siarki. Główny wentylator instalacji jest największą pompą w elektrowni. Mając wysokość piętrowego domu, przetacza w ciągu godziny 1,8 mln m³ spalin. W ciągu roku obie instalacje odsiarczania zużywają około 40 tysięcy ton mączki kamienia wapiennego.

Powstające w procesie odsiarczania ścieki (miesięcznie powstaje ich około 10 tys. m³), oczyszczane są we własnej, mechaniczno-chemicznej oczyszczalni, obsługującej obie IOS.



Odazotowywanie

Tlenki azotu – NO, NO₂, N₂O

sposób rozmieszczenia palników, kształt komory paleniskowej

obniżanie temperatury jądra płomienia, zmniejszanie zawartości tlenu w strefie spalania, skracanie czasu przebywania spalin w strefie panowania wysokich temperatur

Metody odazotowywania spalin

SCR (*selective catalytic reduction*) - selektywna redukcja katalityczna

SNCR (*selective noncatalytic reduction*) - selektywna redukcja niekatalityczna

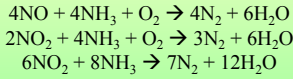
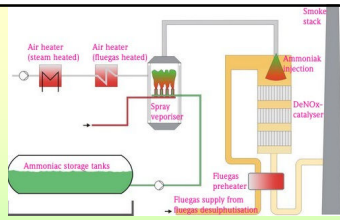
Metoda SNCR

Amoniak reaguje z tlenkami azotu w temperaturze 800-1000 °C bez katalizatora, dając azot i wodę.

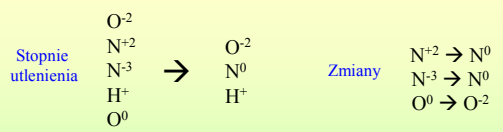
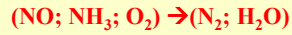
W innym zakresie temperatur reakcja zachodzi bardzo powoli i amoniak przedostaje się do komina.

Metoda SCR

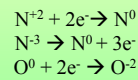
Redukcja tlenków azotu za pomocą amoniaku w obecności katalizatora



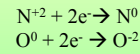
Katalizatory: tlenki tytanu (TiO_2), wanadu (V_2O_5), wolframu (WO_3) lub molibdenu (MoO_3).



Przemieszczenie elektronów

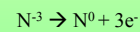


Redukcja



Utleniacze N^{+2}
 O^0

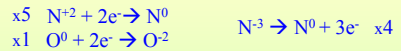
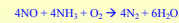
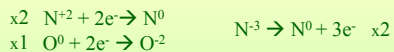
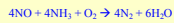
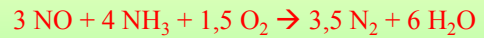
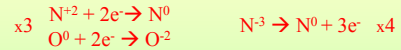
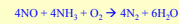
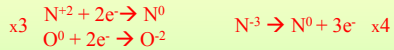
Utlenianie



Reduktor N^{-3}

Bilans ilości elektronów:

pobrane (redukcja)	=	oddane (utlenianie)
(utleniacz)		(reduktor)



$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

$x4 \quad N^{+2} + 2e^- \rightarrow N^0$ $N^{-3} \rightarrow N^0 + 3e^- \quad x4$
 $x2 \quad O^0 + 2e^- \rightarrow O^{-2}$

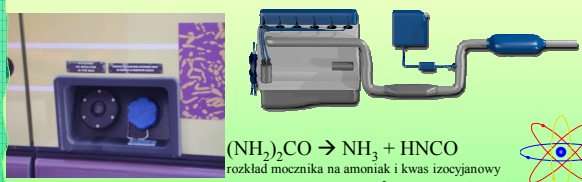
$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

$3NO + 4NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

$2NO + 2NH_3 + 0,5 O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$

$5NO + 4NH_3 + 0,5 O_2 \rightarrow 4,5 N_2 + 6H_2O$

AdBlue - nazwa handlowa 32,5% wysokiej czystości wodnego roztworu mocznika. AdBlue to zarejestrowany znak towarowy. Produkt stosowany w branży motoryzacyjnej jako reduktor w celu rozłożenia w katalizatorze SCR szkodliwych dla środowiska tlenków azotu. W technologii SCR AdBlue jest kierowany pod wysokim ciśnieniem na strumień spalin w katalizatorze, gdzie zachodzi redukcja szkodliwych dla atmosfery tlenków azotu na azot (w postaci dwuatomowych cząsteczek) oraz wodę.



$(NH_2)_2CO \rightarrow NH_3 + HNCO$
 rozkład mocznika na amoniak i kwas izocyjanowy
 $NH_3 + NO_x + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$
 redukcja z udziałem amoniaku
 $HNCO + NO_x + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$
 redukcja z udziałem kwasu izocyjanowego

AdBlue znalazło zastosowanie w systemach SCR w przemyśle motoryzacyjnym w związku z nowymi legislacjami unijnymi regulującymi normy emisji spalin w silnikach Diesla. Od 1 października 2006 roku samochody o tonażu powyżej 3,5 tony obowiązują normy redukcji emisji spalin *EURO 4*, a od 1 października 2009 - *Euro 5*. Zgodnie z normą *EURO 5*, emisja szkodliwych tlenków azotu została zredukowana o 60%, a cząstek stałych (*PM*) o co najmniej 80%. Od 1 września 2014 roku od wszystkich nowych pojazdów ciężarowych i osobowych z silnikiem Diesla wymagane będzie spełnienie *EURO 6*, gdzie dopuszczalna emisja tlenków azotu wynosi 80 mg/km (*EURO 5* - 180 mg/km). Od 1 września 2015 r. będzie dotyczyły także rejestracji oraz sprzedaży nowych pojazdów.

ogniwo galwaniczne

ogniwo galwaniczne (elektryczne)
 układ elektrod, z których każda zanurzona jest w roztworze elektrolitu i stanowią półogniwo

$M \rightleftharpoons M^{+n} + ne$

(-)ELEKTRODA1 |ELEKTROLIT 1||ELEKTROLIT 2 | ELEKTRODA2(+)

ogniwo Daniela


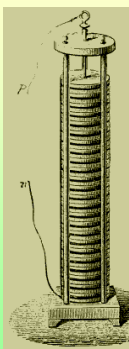
$(-) Zn | ZnSO_4 \text{ aq} || CuSO_4 \text{ aq} | Cu (+)$

$Zn - 2e = Zn^{2+} \quad Cu^{2+} + 2e = Cu$

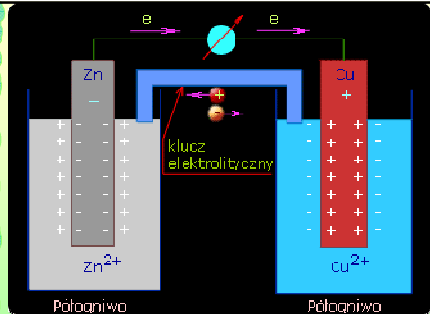
ogniwo Volty

$(-) Zn | H_2SO_4 \text{ aq} | Cu (+)$

Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta
(1745-1827)

1799 rok monety z cynku i miedzi przedzielone pergaminem zanurzone w roztworze NaCl



Schemat ogniwa galwanicznego

Klucz elektrolityczny – rodzaj półprzepuszczalnej przegrody lub naczynia z elektrolitem spełniającej rolę łącznika dwóch półogniw w ogniwie galwanicznym. Klucz elektrolityczny zapewnia przepływ prądu elektrycznego między półogniwami i jednocześnie uniemożliwia mieszanie się elektrolitów wchodzących w skład półogniwa.

W laboratoriach stosuje się klucze w postaci szklanej rurki wygiętej w kształcie litery U, wypełnionej roztworem elektrolitu, z przegrodami porowatymi na końcach.

Elektroliza



pojęcie elektrolizy

I i II prawo elektrolizy Faraday'a

przemysłowe zastosowanie elektrolizy

elektroliza
proces przebiegający na powierzchni elektrod wskutek przyłożenia napięcia



elektroliza
procesy zachodzące w ogniwie elektrolitycznym pod wpływem prądu dostarczanego do elektrolizera z zewnętrznego źródła prądu

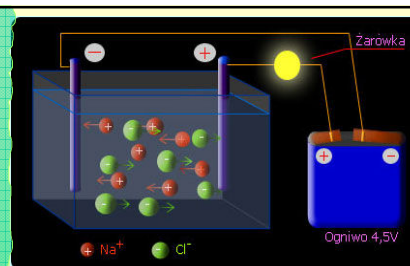
elektrolity
substancje, których roztwory wodne przewodzą prąd elektryczny za pośrednictwem swobodnych jonów
np. NaCl, HCl NaOH



nielektrolity
substancje, których roztwory wodne nie przewodzą prądu elektrycznego

mogą być w stanie **stałym lub stopionym** (np. sole) lub w **roztworze**

jony, które w stałym elektrolicie są **uporządkowane** w sieciach krystalicznych, **po stopieniu lub rozpuszczeniu** poruszają się **chaotycznie** we wszystkich kierunkach, podobnie jak w roztworze po połączeniu elektrod ze źródłem prądu ruch jonów staje się **uporządkowany**



elektroliza

podłączenie zewnętrznego źródła prądu stałego wymusza zmianę potencjału elektrod - polaryzacja elektrod

ujemnie naładowane aniony X^- przesuwały się w stronę dodatnio naładowanej elektrody - **anody**



kationy Me^+ poruszają się w stronę ujemnie naładowanej elektrody - **katody**

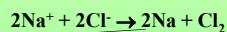
proces elektrolizy zachodzi w
•stopionych solach
•roztworach wodnych kwasów, zasad oraz soli



elektroliza stopionego NaCl



ciekły stopiony NaCl zawiera jony Na^+ i Cl^-



przy katodzie - metaliczny sód

przy anodzie - gazowy chlor

elektroliza zasad

reakcja katodowa $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$



reakcja anodowa $2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2$

elektroliza wodnego roztworu kwasu

przy katodzie wydziela się H_2 ,
przy anodzie O_2 lub inne produkty (np. Cl_2 przy HCl)

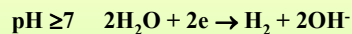
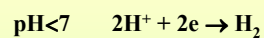
roztwory kwasów tlenowych (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , H_2CO_3)
dają zawsze O_2 i H_2

przy katodzie $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (powstaje wodór)

na anodzie produktem utlenienia anodowego
w przypadku anionów kwasów tlenowych jest O_2
dostarczany przez jony OH^- lub cząsteczki H_2O

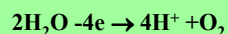
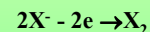
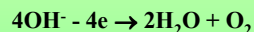
w przypadku kwasów beztlenowych utlenieniu ulegają aniony
reszt kwasowych
($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$) z wydzieleniem produktu np. chloru

reakcje na katodzie



reakcje na anodzie

zasady, kwasy tlenowe, sole kwasy beztlenowe



Michael Faraday (1791-1867)



I i II prawo elektrolizy Faraday'a

I prawo

Masa substancji wydzielonej podczas przepływu prądu w
reakcji katodowej lub anodowej jest proporcjonalna do
ilości elektryczności, która przepłynęła przez elektrolizer

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

k - równoważnik elektrochemiczny

jeden kulomb międzynarodowy

to ilość elektryczności która wydzieli 0,003338g srebra
równoważnik chemiczny = iloraz masy molowej M pierwiastka
przez stopień utlenienia n

I prawo Faraday'a

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

$$F = 96\,500 \text{ C/mol}$$

M = masa molowa

I = natężenie prądu

n = stopień utlenienia

Kulomb

Jest to ładunek elektryczny przepływający w czasie
1 sekundy przez przekrój poprzeczny przewodnika, gdy
natężenie prądu elektrycznego płynącego przez tę
powierzchnię wynosi 1 amper.

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$$

II prawo

jednakowe ilości elektryczności przepływające przez
roztwory różnych elektrolitów wydzielają równoważne ilości
wagowe pierwiastków (proporcjonalne do równoważników
chemicznych tych substancji),
96500 kulombów wydzieli jeden gramorównoważnik (mol)
dowolnego pierwiastka.

II prawo Faraday'a

$$m_1 : m_2 : \dots : m_n = M_{R1} : M_{R2} : \dots : M_{Rn}$$

m - masa substancji,
 M_R - równoważnik chemiczny

przemysłowe zastosowanie elektrolizy

galwanotechnika - dział techniki zajmujący się teoretycznymi aspektami oraz praktycznymi metodami **elektrolitycznego wytwarzania powłok** na rozmaitych podłożach

galwanotechnika zajmuje się wytwarzaniem powłok zarówno metodą **osadzania** na podłożu substancji pochodzących z elektrolitu, jak i metodą **przetwarzania materiału podłoża**

galwanizacja - potoczna nazwa **galwanostegii**, czyli elektrolitycznych metod wytwarzania **powłok** na różnych materiałach

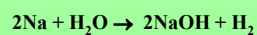
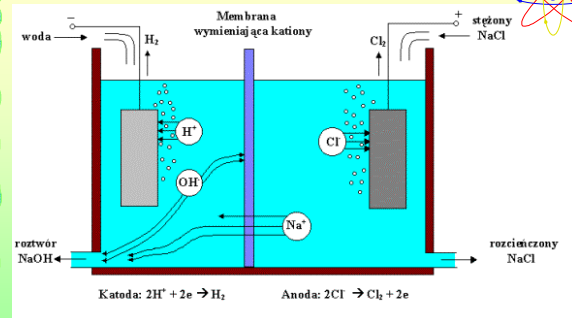
najczęściej galwanizacja to praktyczne wykonywanie trwale przylegających cienkich powłok metalicznych poprzez **osadzanie jednego metalu na innym**

niklowanie - pokrywanie wyrobów metalowych warstwą Ni

cele: antykorozyjne, dekoracyjne, technologiczne jako podłoże dla innych powłok galwanicznych

galwanizacja - galwanoterapia

elektroliza wodnego roztworu NaCl



Dezynfekcja wody

korozja

czynniki powodujące korozję

korozja chemiczna

korozja elektrochemiczna

ochrona przed korozją

Corrosio - zżeranie

stopniowe niszczenie tworzywa wskutek działania środowiska

korozja, proces **stopniowego niszczenia** zachodzący na powierzchni metali i ich stopów oraz tworzyw niemetalowych (np. betonu, drewna) wskutek chemicznego lub elektrochemicznego **oddziaływania środowiska**

- metali
- stopów
- betonu
- materiałów ceramicznych
- tworzyw sztucznych



rdza

