

## Wstęp do elektrochemii



utlenianie i redukcja

utleniacz i reduktor

reakcje utleniania i redukcji

reakcje dysproporcjonowania

1

http://www.ptable.com/

3

## Utlenianie

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

## Redukcja

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

## Utleniacz

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

## Reduktor

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

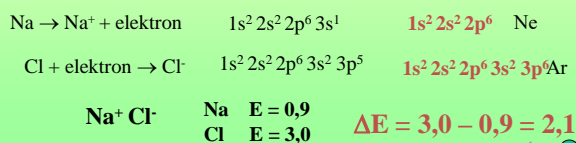
2

## wiązanie jonowe

$$\Delta E > 1,7$$

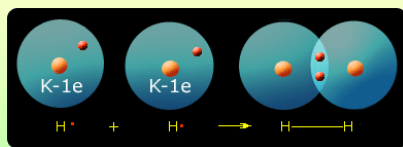
polega na przejściu **elektronów walencyjnych z atomu jednego pierwiastka do atomu drugiego pierwiastka** powstają kationy i aniony przyciągające się wzajemnie **siłami elektrostatycznymi**

wiązanie jonowe (elektrowalencyjne) tworzy się wskutek elektrostatycznego przyciągnięcia się układów o różnoimiennych ładunkach elektrycznych; powstaje między 2 atomami, z których jeden — atom A — łatwo oddaje, a drugi — atom B — łatwo przyłącza elektrony (odznacza się dużą elektroujemnością); elektron z powłoki walencyjnej atomu A przechodzi wówczas na powłokę walencyjną atomu B, w wyniku czego powstaje kation  $A^+$  i anion  $B^-$ ; przyciągnięcie się tych jonów powoduje powstanie wiązania jonowego **konfiguracja gazów szlachetnych**



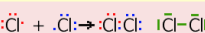
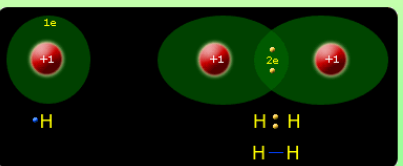
4

**wiązanie kowalencyjne (atomowe)** polega na łączeniu się atomów za pomocą wspólnych par elektronowych cząsteczki  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$   $\Delta E = 0 (0,4)$

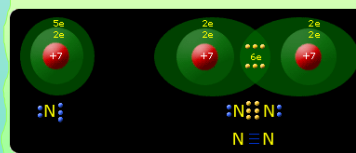
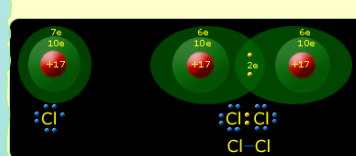


mechanizm powstawania wiązania kowalencyjnego w cząsteczce wodoru

He



mechanizm powstawania wiązania kowalencyjnego w cząsteczce chloru



mechanizm powstawania wiązania kowalencyjnego w cząsteczce azotu

5

6

mechanizm powstawania wiązania kowalencyjnego w cząsteczce tlenu

**wiązania w cząsteczkach H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>**

H<sub>2</sub> H-H    Cl<sub>2</sub> Cl-Cl    O<sub>2</sub> O=O

7

wiązanie kowalencyjne spolaryzowane (polarne)

$0 < \Delta E < 1,7$

H<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>

H E = 2,1  
Cl E = 3,0

$\Delta E$   
 $3,0 - 2,1 = 0,9$

H : Cl  
H → Cl

8

H → Cl

H    Cl    H    Cl

9

**Tabela 1.** Elektroujemność wybranych pierwiastków i procentowy udział wiązania jonowego w związkach z tlenem

| Jon              | Elektro-ujemność | % charakteru jonowego | Jon              | Elektro-ujemność | % charakteru jonowego | Jon              | Elektro-ujemność | % charakteru jonowego |
|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| Cs <sup>-</sup>  | 0,7              | 89                    | Zn <sup>2+</sup> | 1,7              | 63                    | P <sup>5+</sup>  | 2,1              | 35                    |
| K <sup>+</sup>   | 0,8              | 87                    | Sn <sup>2+</sup> | 1,8              | 73                    | Au <sup>2+</sup> | 2,4              | 62                    |
| Na <sup>+</sup>  | 0,9              | 83                    | Pb <sup>2+</sup> | 1,8              | 72                    | Se <sup>2-</sup> | 2,4              | -                     |
| Ba <sup>2+</sup> | 0,9              | 84                    | Fe <sup>2+</sup> | 1,8              | 69                    | C <sup>4+</sup>  | 2,5              | 23                    |
| Li <sup>+</sup>  | 1,0              | 82                    | Si <sup>4+</sup> | 1,8              | 48                    | S <sup>2-</sup>  | 22,5             | -                     |
| Ca <sup>2+</sup> | 1,0              | 79                    | Fe <sup>3+</sup> | 1,9              | 54                    | J <sup>-</sup>   | 22,5             | -                     |
| Mg <sup>2+</sup> | 1,2              | 71                    | Ag <sup>+</sup>  | 1,9              | 71                    | N <sup>5+</sup>  | 3,0              | 9                     |
| Be <sup>2+</sup> | 1,5              | 63                    | Cu <sup>+</sup>  | 1,9              | 7                     | Cl <sup>-</sup>  | 3,0              | -                     |
| Al <sup>3+</sup> | 1,5              | 60                    | B <sup>3+</sup>  | 2,0              | 43                    | O <sup>2-</sup>  | 3,5              | -                     |
| Mn <sup>2+</sup> | 1,5              | 72                    | Cu <sup>2+</sup> | 2,0              | 57                    | F <sup>-</sup>   | 4,0              | -                     |

Wiązanie można uważać za jonowe, jeśli ma w stopniu przekraczającym 50% charakter jonowy

J.E. Andrews, P. Brimblecombe, T.D. Jickells, P.S. Liss. Wprowadzenie do chemii środowiska.

10

**stopnie utlenienia**

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

**FeS, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O**

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

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**

11

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  
**LiH, CaH<sub>2</sub>**
7. stopień utlenienia litowców = +1, berylowców = +2, (metale przyjmują dodatnie stopnie utlenienia)

12

8. tlen w połączeniach ma stopień utlenienia  $-2$   
 wyjątki:  
 fluorek tlenu  $\text{OF}_2$  -  $\text{O}^{2+}$   
 ponadtlenki np.  $\text{KO}_2$  -  $\text{O}^{-1/2}$   
 nadtlenki np.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  -  $\text{O}^{-1}$



13

do substancji ulegających **redukcji** czyli **utleniaczy** należą  
 1. pierwiastki najbardziej elektroujemne  
 (np.  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{O}_2$ )

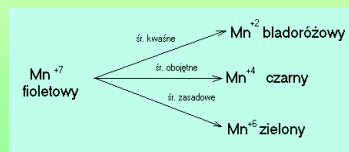


2. jony metali na wyższym stopniu utlenienia, jony metali szlachetnych i jon wodorowy  
 (np.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ )

3. związki chemiczne, w których pewne pierwiastki występują na najwyższych stopniach utlenienia  
 (np.  $\text{KClO}_4$ )

$\text{KMnO}_4$  w zależności od środowiska może ulegać redukcji do różnych stopni utlenienia

zmiana zabarwienia roztworu



14

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

1. pierwiastki najbardziej elektrododatnie  
 (np.  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ )



2. niemetale (np.  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}$ )

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

4. związki chemiczne, które posiadają atomy metali i niemetali na niższym stopniu utlenienia  
 (np.  $\text{SbCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NaNO}_2$ , aldehydy)

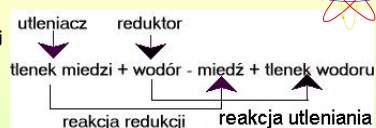
5. jony ujemne fluorowców, dla których rosną zdolności redukcyjne wraz ze wzrostem mas atomowych  
 (np.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )

15

### Reakcje utleniania i redukcji (redoks)

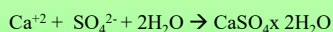
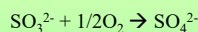
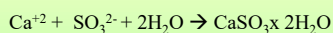
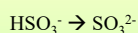
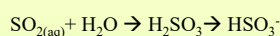
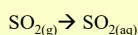


przemiana, w czasie której jedna substancja ulega redukcji, a druga utlenieniu



16

### Utlenianie i redukcja przykłady praktyczne



**Gips** - minerał, uwodniony siarczan(VI) wapnia  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . W wyniku ogrzewania traci częściowo wodę, przechodząc w temperaturze  $120-130^\circ\text{C}$  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 wyprężania gipsu w temperaturze  $150-185^\circ\text{C}$ .

17

### 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 wychylenie 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  $1,8 \text{ mln m}^3$  spalin. W ciągu roku obie instalacje odsiarczania zużywają około 40 tysięcy ton mączki kamienia wapiennego.



Powstające w procesie odsiarczania ścieki (miesięcznie powstaje ich około  $10 \text{ tys. m}^3$ ), oczyszczane są we własnej, mechaniczno-chemicznej oczyszczalni, obsługującej obie IOS.

18

18

## Odazotowywanie

Tlenki azotu – NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O

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



19

19

## 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 kominia.

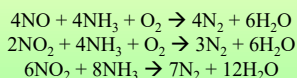
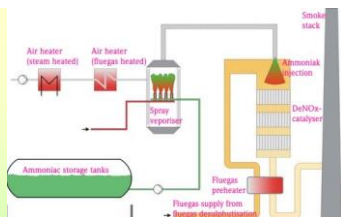


20

20

## Metoda SCR

Redukcja tlenków azotu za pomocą amoniaku w obecności katalizatora

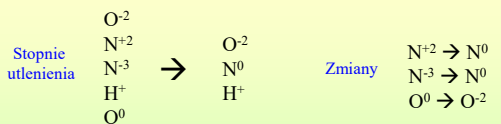
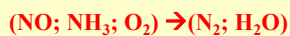


Katalizatory: tlenki tytanu (TiO<sub>2</sub>), wanadu (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), wolframu (WO<sub>3</sub>) lub molibdenu (MoO<sub>3</sub>).

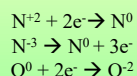
Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: Energetyka i ochrona środowiska. WNT, Warszawa 1994.

21

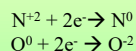
21



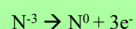
Przemieszczenie elektronów



Redukcja



Utlenianie

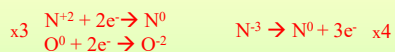


22

22

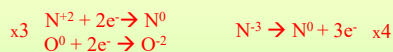
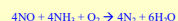
Bilans ilości elektronów:

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



23


23



24

24

$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$




x2  $\text{N}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}^0$        $\text{N}^{-3} \rightarrow \text{N}^0 + 3\text{e}^-$  x2  
x1  $\text{O}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{-2}$

$2\text{NO} + 2\text{NH}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

25

$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$




x5  $\text{N}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}^0$        $\text{N}^{-3} \rightarrow \text{N}^0 + 3\text{e}^-$  x4  
x1  $\text{O}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{-2}$

$5\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 4,5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

26

$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$



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

$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

---


$3\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$


$2\text{NO} + 2\text{NH}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

$5\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 4,5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

27

**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.





$(\text{NH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$   
rozkład mocznika na amoniak i kwas izocyjanowy


redukcja z udziałem amoniaku  
 $\text{NH}_3 + \text{NO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

redukcja z udziałem kwasu izocyjanowego  
 $\text{HNCO} + \text{NO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

28

28

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%. W 2014 roku Parlament Europejski uchwalił przepisy wprowadzające normę emisji spalin Euro 6 gdzie dopuszczalna emisja tlenków azotu wynosi 80 mg/km (**EURO 5 - 180 mg/km**).




| Euro standard | Introduction date |                       | Emission limits |                             |            |
|---------------|-------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------|------------|
|               | New approvals     | All new registrations | Petrol NOx      | Diesel NOx                  | Diesel PM  |
| Euro-1        | 1 July 1992       | 31 December 1992      | 0.97g/km*       | 0.97g/km*                   | 0.14g/km   |
| Euro-2        | 1 January 1996    | 1 January 1997        | 0.5g/km*        | 0.8g/km* (direct injection) | 0.1g/km    |
| Euro-3        | 1 January 2000    | 1 January 2001        | 0.15g/km        | 0.5g/km                     | 0.05g/km   |
| Euro-4        | 1 January 2006    | 1 January 2006        | 0.08g/km        | 0.25g/km                    | 0.025g/km  |
| Euro-5        | 1 September 2009  | 1 January 2011        | 0.06g/km        | 0.18g/km                    | 0.005g/km  |
| Euro-6        | 1 September 2014  | 1 September 2015      | 0.06g/km        | 0.08g/km                    | 0.0045g/km |

29

29

**ogniwo galwaniczne**



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

$M \rightleftharpoons M^{+n} + n\text{e}$

(-)ELEKTRODA1 | ELEKTROLIT1 | ELEKTROLIT2 | ELEKTRODA2(+)

**ogniwo Daniela**

(-) Zn | ZnSO<sub>4 aq</sub> || CuSO<sub>4 aq</sub> | Cu (+)

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


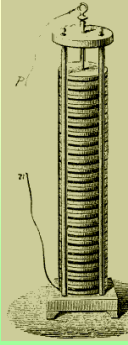
**ogniwo Volty**

(-) Zn | H<sub>2</sub>SO<sub>4 aq</sub> | Cu (+)

30

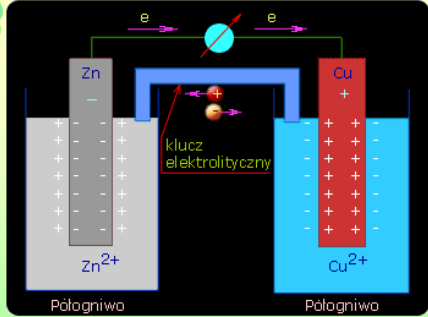
30

Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta  
(1745-1827)

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

31



Schemat ogniwa galwanicznego

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

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

32

## Elektroliza

pojęcie elektrolizy

I i II prawo elektrolizy Faraday'a

przemysłowe zastosowanie elektrolizy

33

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

34

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

**nieelektrolity**  
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

35



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**

36



Katoda Anoda      Kationy Aniony

Rozpuszczanie metalu  
 $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$   
**Utlenianie**  
**Anoda**

Wydzielenie metalu  
 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$   
**Redukcja**  
**Katoda**

Wydzielenie metalu  
 $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$   
( $Na + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2 H_2$ )  
**Redukcja**  
**Katoda**

Wydzielenie chloru  
 $2Cl^- \rightarrow Cl_2^0 + 2e^-$   
( $2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$ )  
**Utlenianie**  
**Anoda**

Źródła prądu - ogniwa      Odbiorniki prądu - elektrolizer

**Katoda – dodatnia**      **Katoda – ujemna**  
**Anoda - ujemna**      **Anoda - dodatnia**

37

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

elektroliza stopionego NaCl

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

$$2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na + Cl_2$$

przy katodzie – metaliczny sód      przy anodzie – gazowy chlor

38

elektroliza zasad

reakcja katodowa       $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$   
 $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na^0$   
 $2Na^0 + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2$

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

39

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

40

reakcje na katodzie

pH < 7       $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

pH ≥ 7       $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

reakcje na anodzie

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| zasady, kwasy tlenowe, sole            | kwasy beztlenowe              |
| $4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$ | $2X^- - 2e^- \rightarrow X_2$ |
| $2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2$  |                               |

41

Michael Faraday (1791-1867)

**I i II prawo elektrolizy Faraday'a**

42

## 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 (masa substancji wydzielona, w czasie elektrolizy, przez ładunek jednego kulomba)

równoważnik chemiczny - iloraz masy molowej  $M$  pierwiastka przez stopień utlenienia  $n$

## I prawo Faraday'a

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

$F = 96\,500 \text{ C/mol}$   
 $M$  = masa molowa  
 $I$  = natężenie prądu  
 $n$  = stopień utlenienia

43



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

Stała Faradaya – ładunek elektryczny przypadający na jeden mol elektronów  
96 485,33289(59) C/mol

## 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.

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

44

## II prawo

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

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

## 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

45

## 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

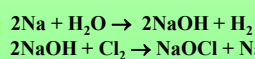
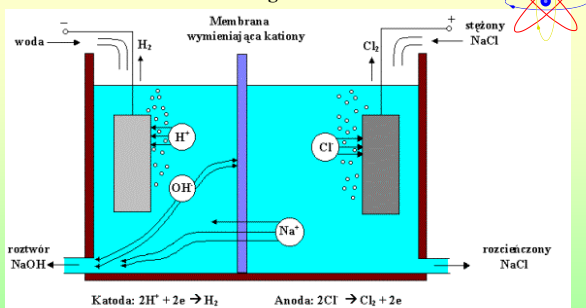
**galwanizacja** - elektrolityczne metody wytwarzania powłok na różnych materiałach

najczęściej galwanizacja to praktyczne wykonywanie trwałych 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

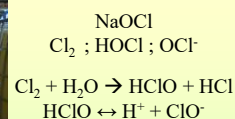
46

## elektroliza wodnego roztworu NaCl

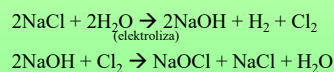


Dezynfekcja wody

47



Handlowy roztwór podchlorynu sodu: zawartość aktywnego chloru ~150 g/l (najczęściej stabilizowany NaOH i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ~20g/l w przeliczeniu na NaOH)



48

48



# Korozja



czynniki powodujące korozję

korozja chemiczna

korozja elektrochemiczna

ochrona przed korozją

*Corrosio* - *nadgryzanie, zżeranie*

stopniowe niszczenie tworzywa wskutek działania środowiska

49

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



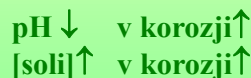
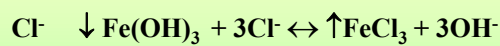
- metale
- stopy
- beton
- materiały ceramiczne
- tworzywa sztuczne

50

# Korozja

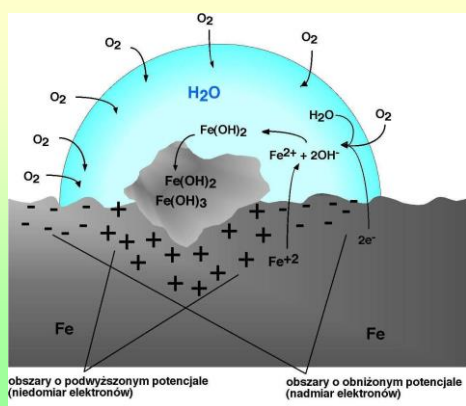


51



52

# mechanizm procesu korozji w kropli



obszary o podwyższonym potencjale (niedomiar elektronów)      obszary o obniżonym potencjale (nadmiar elektronów)

53

Szereg metali uporządkowany w kierunku wzrostu potencjału (od mniej do bardziej szlachetnych - spadek łatwości tworzenia kationów):

**Li K Na Ca Mg Al Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Sb Bi Cu Ag Hg Pt Au**



Każdy metal o niższym potencjale normalnym wypiera z roztworu soli metal o wyższym potencjale.

Reguła ta nie dotyczy litowców i berylowców, które nie wypierają innych metali z wodnych roztworów, gdyż pierwszeństwo ma reakcja z wodą prowadząca do otrzymania wodorotlenków. Jedynie magnez i beryl, które reagują z wodą na gorąco, mogą wypierać w temperaturze pokojowej inne metale z roztworu. Glin nie wydziela z roztworów zawierających jony  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  metali, ponieważ ulega pasywacji – pokrywa się warstewką ochronną swojego tlenku.

54

54

elektrolit uszkodzenie elektrody

powłoka malarska Fe

elektrolit uszkodzenie elektrody

uszkodzona powłoka cynkowa na stali Zn Fe

$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe$

55

elektrolit uszkodzenie elektrody

uszkodzona powłoka cynowa na stali Fe Sn

$Fe + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn$

**powłoka stanowi katodę, a żelazo ulega anodowemu rozpuszczeniu:  $Fe - 2e^- \Rightarrow Fe^{2+}$**

podobnie jak w mikroogniwach na powierzchni stali. puszki wykonane z blachy ocynowanej, rdzewieją szybko

56

Układ śruba statku-poszycie jest w wodzie morskiej ogniwem korozyjnym. Śruba statku jest katodą w stosunku do poszycia w jej otoczeniu (korodująca/rozpuszczająca się anoda). Ochronę poszycia zapewniają celowo montowane obok śruby dodatkowe elementy (protektory) - kształtki z materiału mniej szlachetnego, które przejmują funkcje anody. Po zużyciu są wymieniane na nowe

Źródło: [https://pl.wikipedia.org/wiki/Ochrona\\_metalu\\_przed\\_korozj%C4%85#/media/File:Bel\\_vis\\_290.jpg](https://pl.wikipedia.org/wiki/Ochrona_metalu_przed_korozj%C4%85#/media/File:Bel_vis_290.jpg)

57

**ochrona przed korozją**

plyta grafitowa

kocioł stalowy

**ochrona katodowa**

Elementy konstrukcji narażone na korozję łączy się z ujemnym biegunem źródła prądu stałego o napięciu rzędu 1 - 2 V.

Dodatni biegun łączy się z grafitową płytą przylegającą do konstrukcji. Ponieważ elektrony doprowadzone ze źródła prądu zubożniają powstające jony, proces:  $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$  nie zachodzi

58