

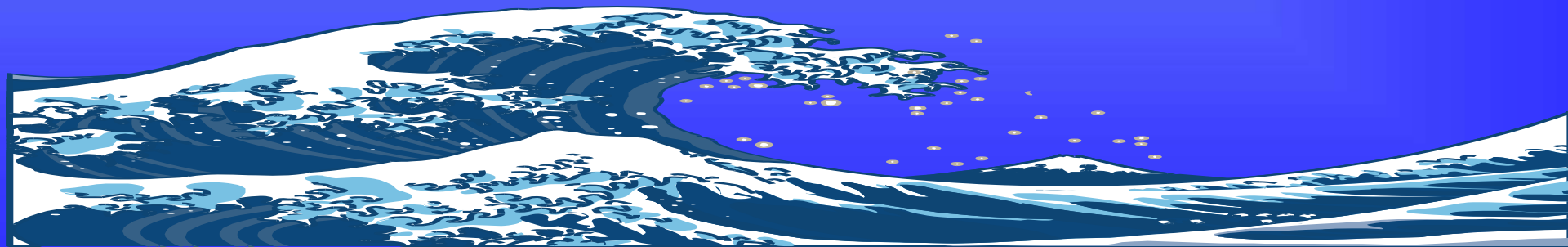
Elektrochemia

elektroliza oraz korozja

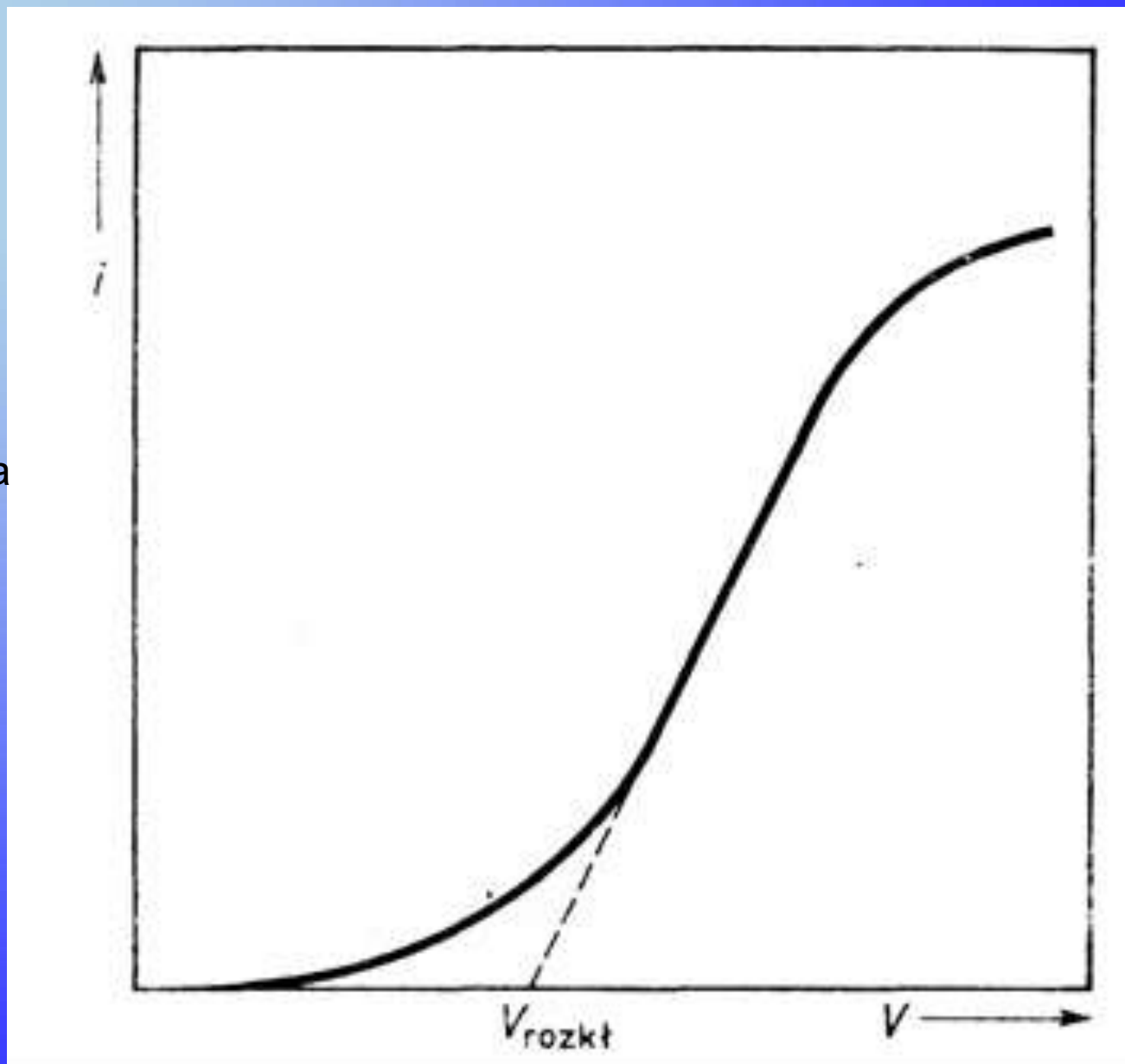
5.3.1. Elektroliza: polaryzacja elektrod, nadnapięcie

5.3.2. Jakościowy oraz ilościowy opis elektrolizy.
Prawa Faraday'a

5.3.3. Zjawisko korozji elektrochemicznej



Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrolizy i sposób określenia napięcia rozkładu



NADNAPIĘCIE

Gdyby nadpotencjał był równy zeru, wówczas napięcie rozkładowe byłoby równe SEM ogniwa:

$$V_{rozkl} = \frac{|A_{rozkl}|}{nF} = |E| \quad A_{rozkl} - \text{potencjał chemiczny}$$

Napięcie, jakie należy przyłożyć do elektrod elektrolizera, by wymusić przepływ prądu:

$$V = V_0 + iR + \eta_A + |\eta_k|$$

V_0 - przeciwsila elektromotorycznej
 iR - spadek potencjału na omowym oporze elektrolitu
 η - nadnapięcie anodowe lub katodowe

Z reguły nadnapięcia elektrod są różne od zera i zależą od:

- gęstość prądu płynącego przez elektrodę
- szybkości procesów zachodzących na elektrodzie i w jej najbliższym sąsiedztwie
- szybkości innych reakcji stanowiących etapy reakcji redoks (np. reakcji desolvatacji, wbudowywania się atomów metalu w sieć krystaliczną, rekombinacji atomów na cząsteczki itd.)
- powierzchni efektywnej elektrod
- reakcji konkurencyjnych

$$V_{roz\dot{k}} = E_0 - \eta$$

η_d - nadnapięcie dyfuzyjne,
 η_a – nadnapięcie aktywacyjne,
 η_c – nadnapięcie chemiczne

$$\eta = \eta_d + \eta_a + \eta_c$$

Nadnapięcie dyfuzyjne:

Dominuje, gdy najpowolniejszym procesem jest dyfuzja jonów z wnętrza roztworu ku powierzchni elektrody. Potencjał elektrody pracującej jest opisywany wzorem Nernsta, podobnie jak potencjał spoczynkowy, lecz aktywność składnika potencjałotwórczego na elektrodzie jest inna, niż we wnętrzu roztworu: na elektrodzie spolaryzowanej **katodowo** — niższa, na spolaryzowanej **anodowo** — wyższa.

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - j/j_{gr}\right)$$

Nadnapięcie aktywacyjne

Związane z pokonaniem energii aktywacji przeniesienia ładunku.

Dla małych gęstości prądu obowiązuje liniową zależność

$$|\eta_a| = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{j}{j_0}$$

Dla dużych gęstości prądu zależność logarytmiczną: **równania Tafela**

$$|\eta_a| = a - b \ln j$$

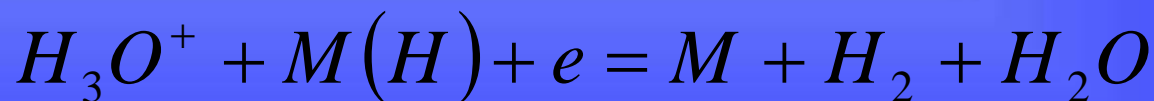
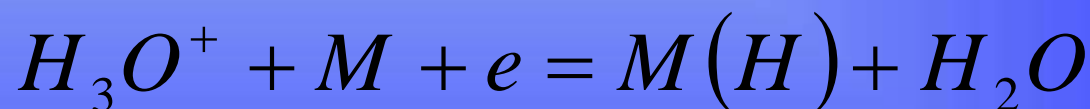
gdzie a i b są wielkościami stałymi w danej temperaturze i dla danej elektrody.

Nadnapięcie wydzielania wodoru

$$E^{\oplus}(Me) < E^{\oplus}(H_2)$$

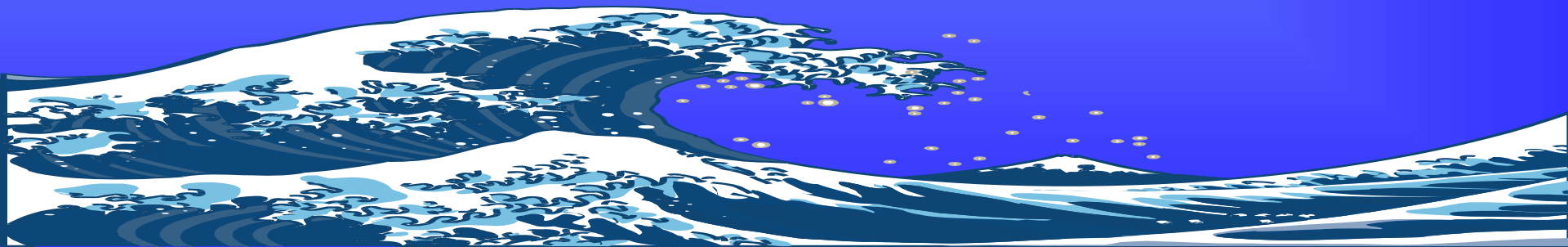
$$E^{\oplus}(Me) + \eta_{H_2} > E^{\oplus}(H_2)$$

Nadnapięcie wydzielania wodoru może być wywołane zahamowaniem procesu przejścia ładunku:



Elektrochemia elektroliza

5.3.2. Charakterystyka jakościowa i ilościowa



Jakie produkty będą wydzielają się na elektrodach w przypadku elektrolizy wodnego roztworu:

AgCl, NaCl, Na₂SO₄, H₂SO₄, HCl, NaOH, Al(OH)₃

Co będzie ostatecznym (po bardzo długim czasie elektrolizy) produktem elektrolizy wodnego roztworu:

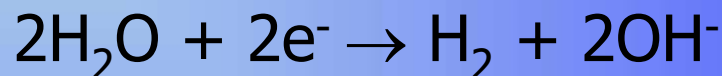
AgCl, NaCl, Na₂SO₄, H₂SO₄, HCl, NaOH, Al(OH)₃

Stechiometria procesów elektrolizy

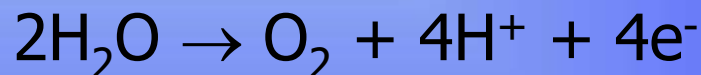
jakościowy opis procesów elektrolizy

Elektroliza wody

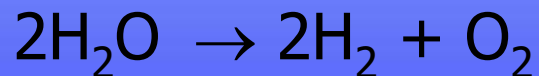
Reakcja katodowa (redukcja)



Reakcja anodowa (utlenianie)



Reakcja sumaryczna



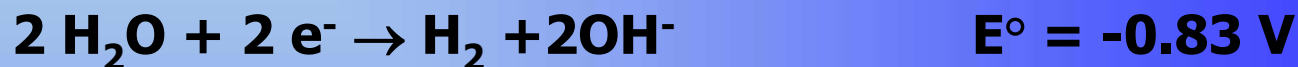
**Produktem elektrolizy wody będą pierwiastki gazowe:
na anodzie (tlen) oraz na katodzie (wodór).**

Stechiometria procesów elektrolizy

jakościowy opis procesów elektrolizy

Elektroliza wodnego roztworu CuBr_2

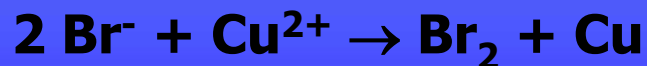
Potencjalne reakcje katodowe



Potencjalne reakcje anodowe



reakcja sumaryczna



Produktem elektrolizy CuBr_2 będą pierwiastki: na anodzie (brom) oraz na katodzie (miedź).

Stechiometria procesów elektrolizy

jakościowy opis procesów elektrolizy

Elektroliza wodnego roztworu NaBr

Potencjalne reakcje katodowe



Potencjalne reakcje anodowe



reakcja sumaryczna



Produktem elektrolizy NaBr będą pierwiastki: na anodzie (brom) oraz na katodzie (wodór).

Stechiometria procesów elektrolizy

jakościowy opis procesów elektrolizy

Elektroliza wodnego roztworu Na_2SO_4

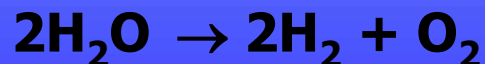
Potencjalne reakcje katodowe



Potencjalne reakcje anodowe



reakcja sumaryczna



Produkty elektrolizy soli Na_2SO_4 będą identyczne z produktami elektrolizy wody

Stechiometria procesów elektrolizy

jakościowy opis procesów elektrolizy

Elektroliza wodnego roztworu kwasu bromowodorowego HBr

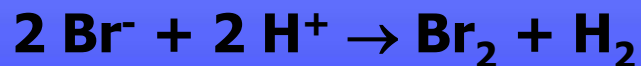
Potencjalne reakcje katodowe



Potencjalne reakcje anodowe



reakcja sumaryczna



**Produktem elektrolizy HBr będą pierwiastki:
na anodzie (brom) oraz na katodzie (wodór).**

Stechiometria procesów elektrolizy

jakościowy opis procesów elektrolizy

Elektroliza wodnego roztworu kwasu siarkowego

Potencjalne reakcje katodowe



Potencjalne reakcje anodowe



reakcja sumaryczna



Produkty elektrolizy kwasu H_2SO_4 będą identyczne z produktami elektrolizy wody

Stechiometria procesów elektrolizy

jakościowy opis procesów elektrolizy

Elektroliza wodnego roztworu zasady sodowej NaOH

Potencjalne reakcje katodowe



Potencjalne reakcje anodowe



reakcja sumaryczna



Produkty elektrolizy zasady NaOH będą identyczne z produktami elektrolizy wody

I prawo Faraday'a

masa wydzielonej substancji na elektrodach podczas elektrolizy jest proporcjonalna do natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy

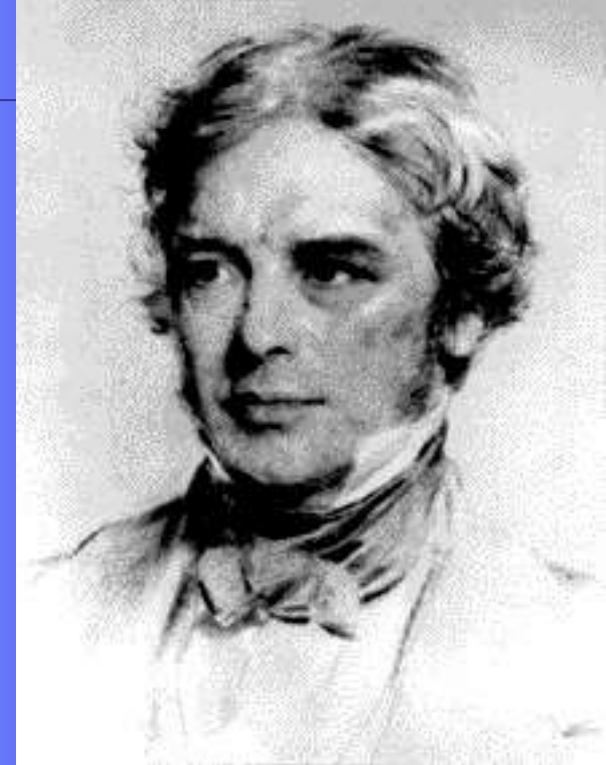
$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q$$

II prawo Faraday'a:

do wydzielenia na elektrodach jednego gramorównoważnika chemicznego dowolnej substancji podczas elektrolizy potrzebna jest — niezależnie od warunków przeprowadzania procesu — zawsze ta sama ilość elektryczności, wynosząca w przybliżeniu 96 500 kulombów.

Stała Faradaya F jest to ilość elektryczności związana z molem elektronów.

$$\frac{96500C}{6,023 \cdot 10^{23} e} = 1,602 \cdot 10^{-19}$$



Michael Faraday
(1791-1867)

Przykład korzystania z praw Faraday'a

Przykład:

Z roztworu wodnego zawierającego CuSO_4 w stężeniu $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wydzielano elektrolitycznie miedź, kontrolując potencjał katody. Przy jakim potencjale katody rozpocznie się wydzielanie miedzi i jaki powinien być ten potencjał, by zapewnić wydzielenie 99,99% jonów Cu^{2+} . Zaniedbać nadnapięcie wydzielania metalu. Potencjał standardowy półogniwa $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ wynosi $0,345 \text{ V}$ w temp. 298 K .

Rozwiązanie:

Wydzielanie metalu na katodzie może nastąpić wówczas, gdy potencjał jej jest niższy od potencjału półogniwa $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ pomniejszonego o nadpotencjał wydzielania.

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\oplus} + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}} \cong E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\oplus} + 0,0295 \log c_{\text{Cu}^{2+}} = \\ &= 0,345 + 0,0295 \log 10^{-2} = 0,286 [\text{V}] \end{aligned}$$

Po wydzieleniu 99,99% Cu stężenie jonów Cu^{2+} zmaleje do $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Potencjał katody będzie wówczas równy:

$$E = 0,345 + 0,0295 \log 10^{-6} = 0,168 \text{ V}$$

Przykład korzystania z praw Faraday'a

Przykład:

Mieszanina zawierająca stopiony Al_2O_3 w kriolicie poddano elektrolizie przepuszczając prąd w czasie 50 minut o natężeniu 20A. Obliczyć objętość wydzielonego tlenu oraz masę wydzielonego glinu.

Rozwiązanie:

Ładunek, który przepłynie przez elektrolizer: $Q=50 \cdot 60 \cdot 20= 6000 \text{ C}$
Spowoduje on wydzielenie:

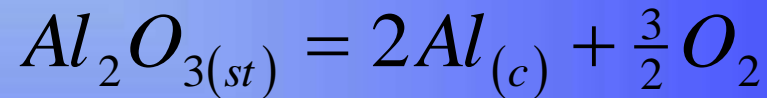
$$V_{\text{O}_2} = \frac{6000}{96500} \cdot \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 3,48 \text{ dm}^3$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{6000}{96500} \cdot \frac{27}{3} = 5,6 \text{ g}$$

Przykład korzystania z praw Faraday'a

Przykład:

Glin produkuje się przez elektrolizę nasyconego roztworu tlenku glinu w stopionym kriolicie. Znaleźć przybliżoną wartość napięcia rozkładowego Al_2O_3 w temp. 1223 K i pod ciśnieniem standardowym wiedząc, że w temp. 293 K standardowe molowe ciepło tworzenia Al_2O_3 wynosi $-1646 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ standardowe molowe entropie reagentów są równe $52,61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, dla tlenku glinu, $27,78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla glinu $205,10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla tlenu. Glin topi się w temp. 931,7 K, a molowe ciepło topnienia wynosi $10,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Powinowactwo standardowe tej reakcji w temp. 1223 K będzie równe:

$$A_{1223}^O = -\Delta H_{r,1223}^O + 1223 \Delta S_{r,1223}^O$$

Wartości $\Delta H_{r,1223}$ obliczymy uwzględniając jedynie efekt cieplny przemiany fazowej:

$$\Delta H_{r,1223}^O = \Delta H_{r,298}^O + 2\Delta H_{top,Al}^O = 1646 + 2 \cdot 10,7 = 1667 \text{ [kJ]}$$

Przykład (cd)

$$\Delta S_{r,1223}^{\circ} = \sum v_i S_{i,298}^{M,O} + 2 \frac{\Delta H_{top,A1}^{M,O}}{T_{top}} =$$
$$= 2 \cdot 27,78 + 1,5 \cdot 205,10 - 52,61 + 2 \frac{10700}{931,7} = 333,57 [J \cdot K^{-1}]$$

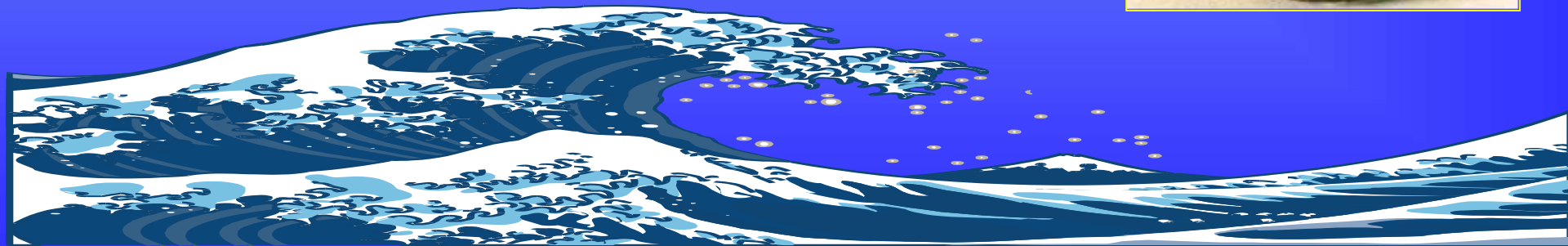
$$A_{1223}^{\circ} = -1667 + 1223 \cdot 333,57 \cdot 10^{-3} = -1259 [kJ]$$

W reakcjach elektrodowych bierze udział 6 elektronów na każdą cząsteczkę Al_2O_3 :

$$V_{rozkl} = \frac{|A^{\circ}|}{n \cdot F} = \frac{1259 \cdot 10^3}{6 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 2,17 [V]$$

Elektrochemia korozja

5.3.3. Zjawisko korozji elektrochemicznej



Degradacja środowiskowa materiałów – degradacja mikrostruktury i właściwości materiałów w wyniku działania naprężeń, agresywnych chemicznie środowisk, temperatury i czasu.

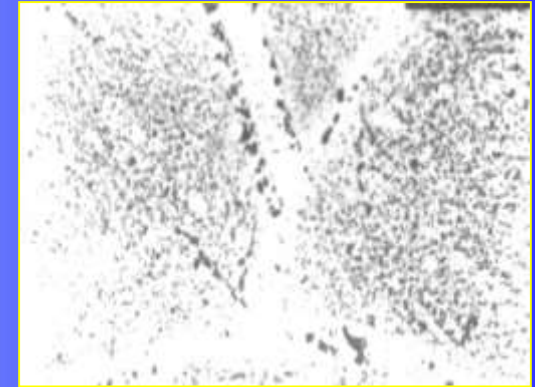
Korozja metali – niszczenie metali pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego działania środowiska.

Korozja chemiczna – korozja w suchych gazach i nieelektrolitach

Korozja elektrochemiczna - korozja w wilgotnych gazach i elektrolitach - niszczenie metalu w wyniku procesów elektrodowych zachodzących na granicy faz metal – elektrolit. Metal ulega rozpuszczaniu przechodząc do elektrolitu w postaci jonów:



W wyniku powyższej reakcji na metalu (metalowej elektrodzie) powstaje elektryczny potencjał, którego wartość zależy od aktywności chemicznej metalu i rodzaju elektrolitu.



Korozja elektrochemiczna w ogniwie galwanicznym

Ogniwo galwaniczne między żelazną i srebrną elektrodą. Na anodzie powstają wolne elektrony, które przepływają do katody, gdzie biorą udział w tworzeniu gazowego wodoru.

1. Elektroda o niższym potencjale (Fe) staje się anodą w wyniku reakcji:

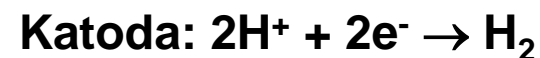
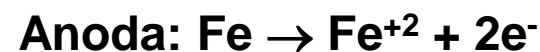
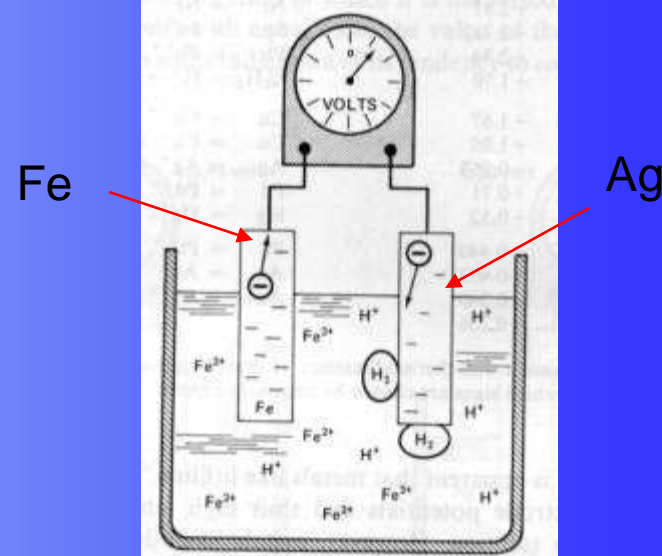


Elektrony przepływają do katody (Ag). Nadmiar elektronów powoduje, że jony H^{+} nie przechodzą do elektrolitu.

2. Na katodzie wydzielą się wodór w następstwie reakcji:



3. W pobliżu katody powstaje nadmiar jonów $(\text{OH})^{-}$. Łączą się one z jonami Fe, po ich utlenieniu do stanu 3-wartościowego.



Szybkość korozji anody jest większa w warunkach:

➤Większej różnicy potencjałów między anodą i katodą (**wzrost szybkości reakcji 1**)

➤Większej kwasowości elektrolitu (**wzrost szybkości reakcji 2**)

➤Większego stężenia tlenu w elektrolicie wobec reakcji

$$\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2(\text{OH})^{-}$$

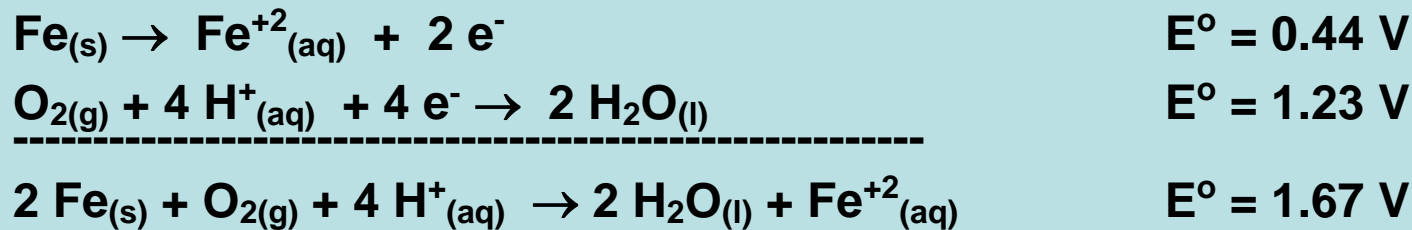
powodującej **wzrost szybkości reakcji 2 i 3.**

ZJAWISKO KOROZJI

- ponieważ $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Fe}^{2+}) < E^{\circ}_{\text{red}}(\text{O}_2)$ żelazo może zostać utlenione przez tlen:
katodowo: $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
anodowo: $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.
- tlen rozpuszczony w wodzie na ogół wywołuje utlenienie żelaza
- Fe^{2+} może spontanicznie utleniać się do Fe^{3+} tworząc rdzę ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$)



Podstawowy mechanizm korozji



Obecność ogniw galwanicznych może być wynikiem:

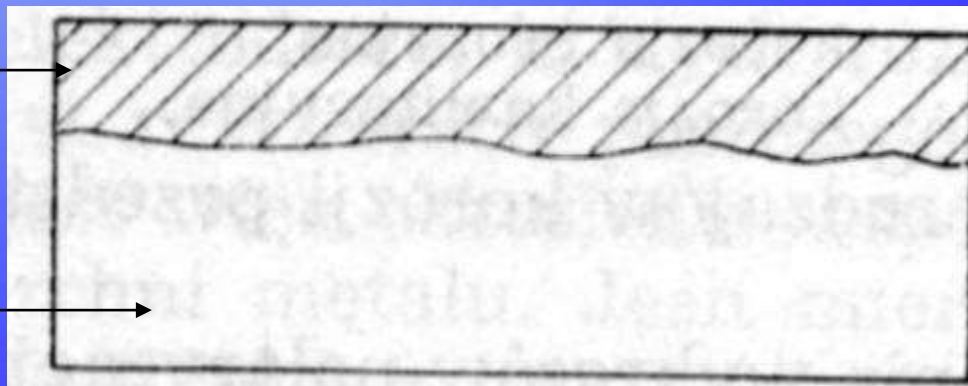
- ✓ Niejednorodności składu chemicznego i mikrostruktury w skali makroskopowej i mikroskopowej
- ✓ Uszkodzenia pasywnej warstwy tlenkowej, obecność dużych wtrąceń niemetalicznych, wydzielania faz na granicy ziaren

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA ogólna i lokalna

Korozja ogólna występuje w wypadku gdy powierzchnie pojedynczych elektrod mają rozmiary mikroskopowe bądź mniejsze i/lub gdy elektrody są rozmieszczone na powierzchni metalu w sposób równomierny.

Produkty korozji

Metal

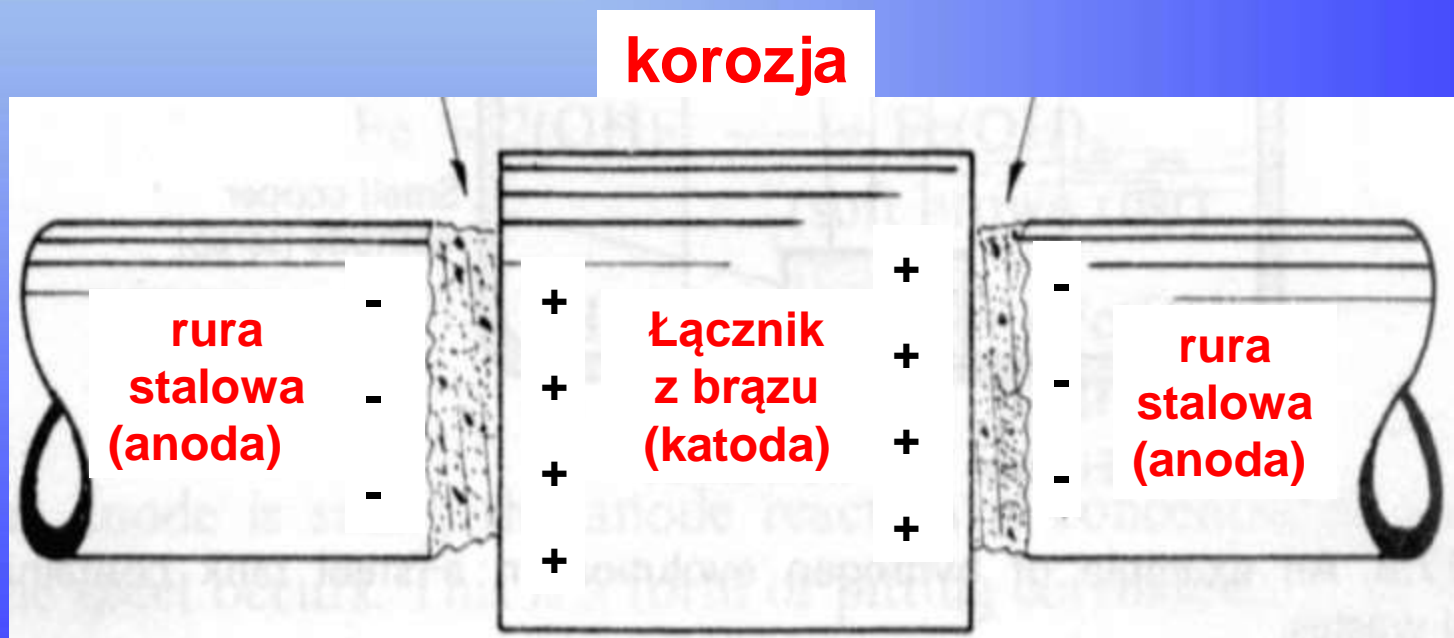


Korozja lokalna ma miejsce gdy można rozróżnić oddzielne ogniwa korozyjne.

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

lokalna: makroogniwo galwaniczne typu metal-metal

Korozja rury stalowej przy łączniku ze stopu miedzi w wyniku różnego składu chemicznego połączonych materiałów



KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

lokalna: makroogniwo galwaniczne typu metal-metal

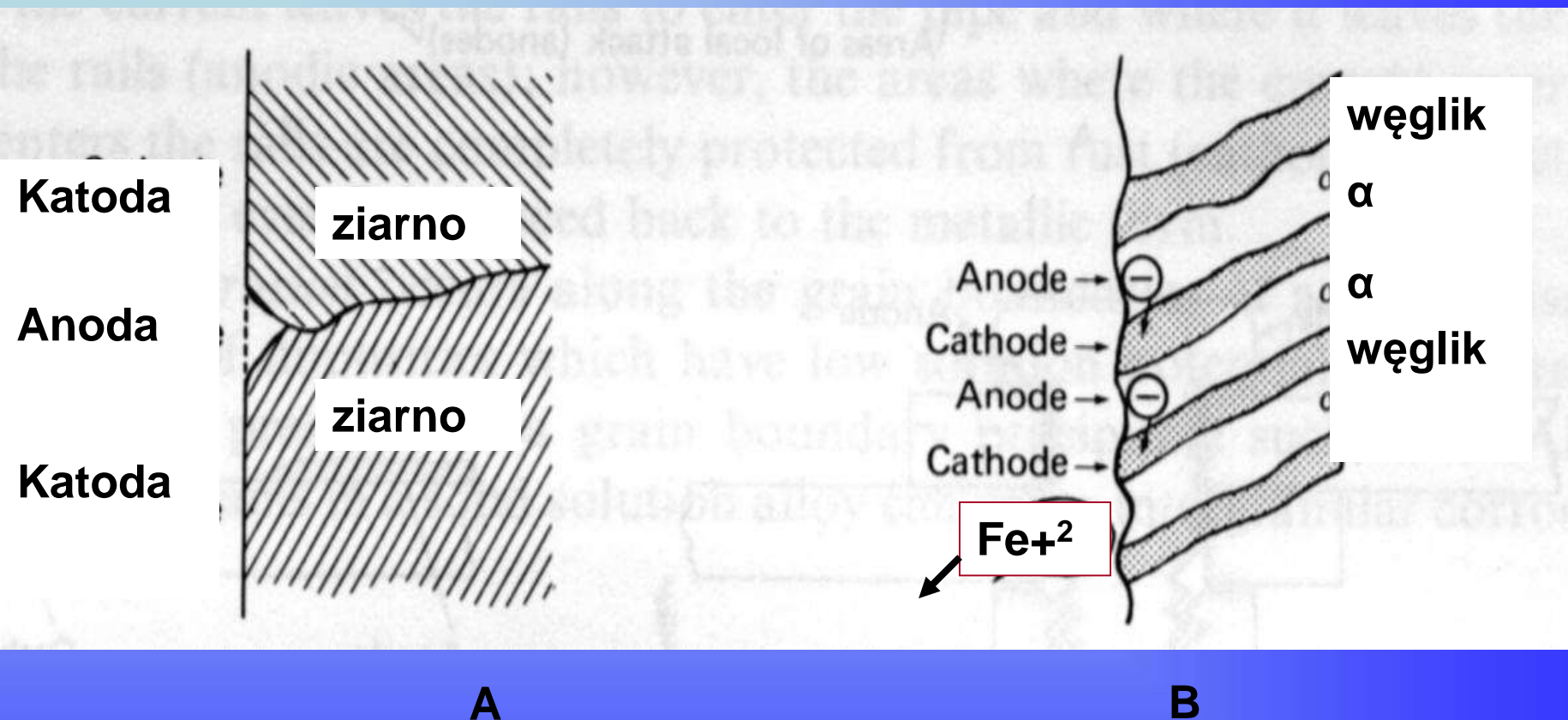


Spoina – największa
szybkość korozji

Makroogniwo galwaniczne w złączu spawanym

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

lokalna: mikoogniwa galwaniczne



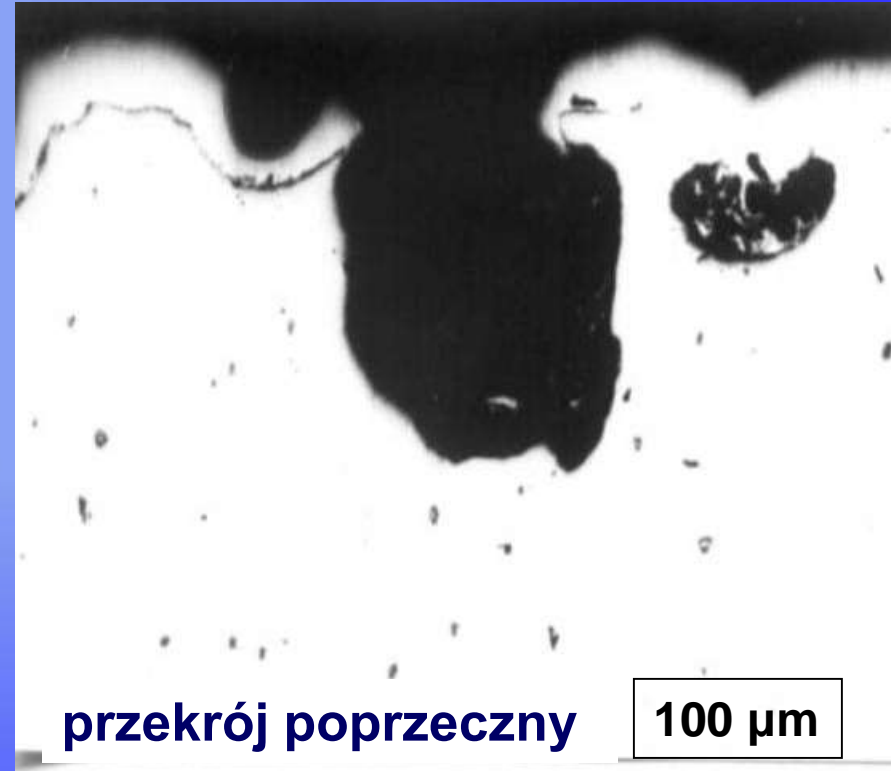
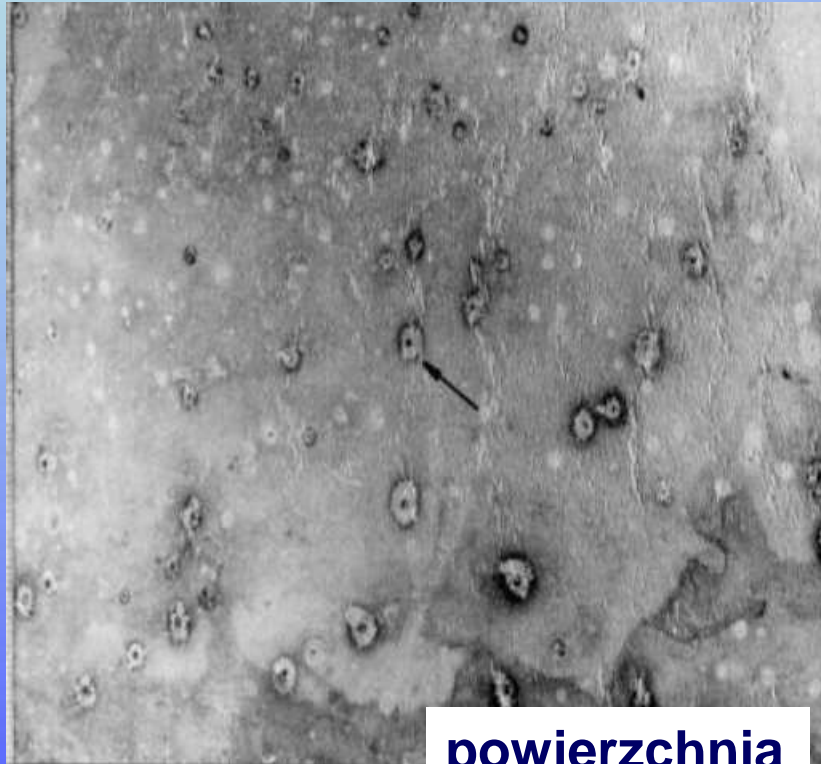
A

B

Mikroogniwa galwaniczne utworzone w wyniku różnego składu chemicznego i mikrostruktury: A –ziaren i granicy ziarna, B –ferrytu (α) i węglików

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

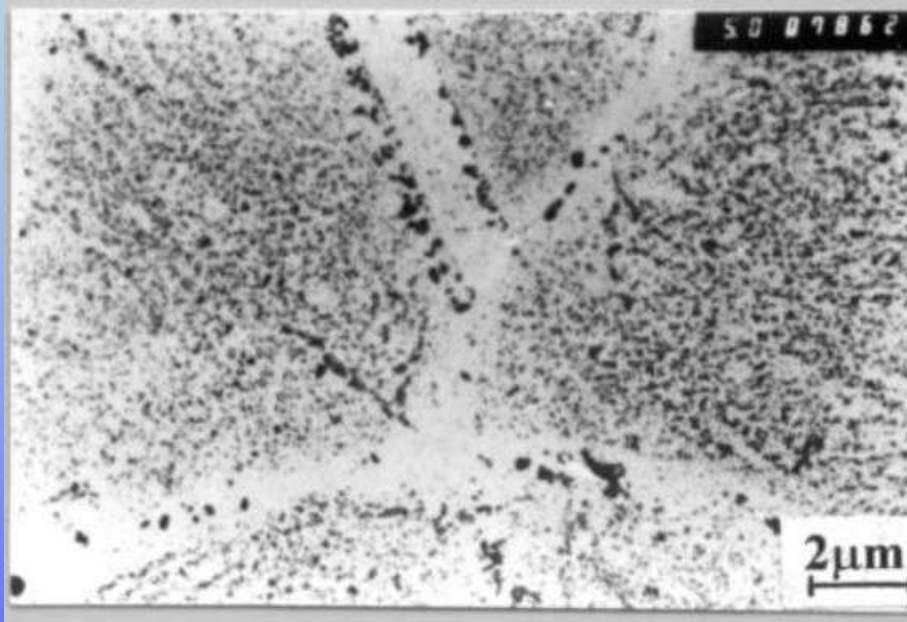
lokalna: wżerowa



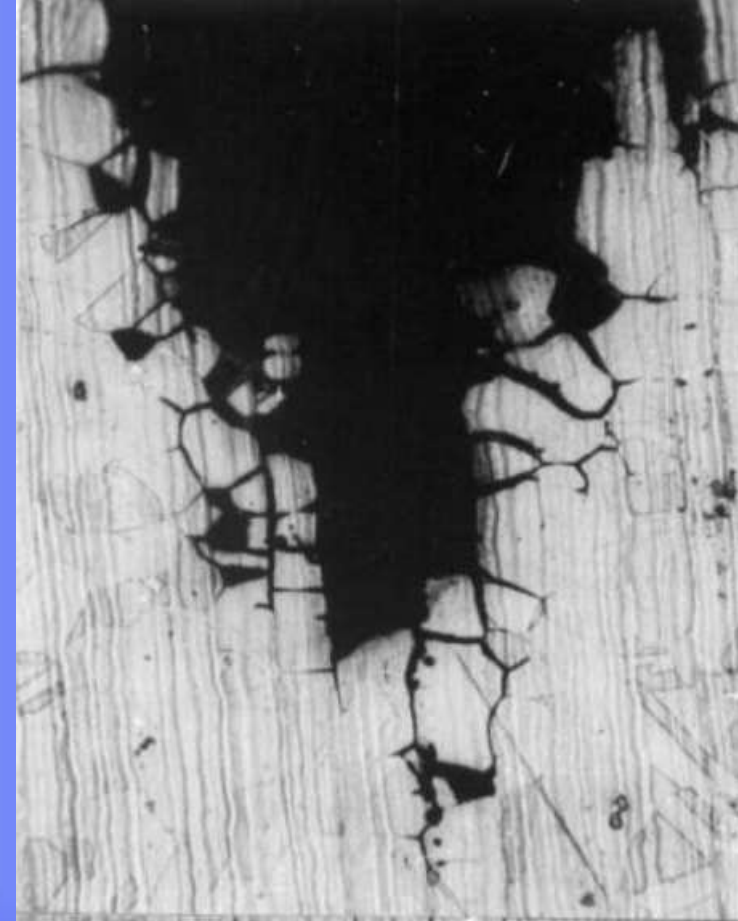
Korozja wżerowa w postaci wżerów zainicjowanych w miejscu uszkodzenia pasywnej warstwy tlenkowej. Uszkodzone miejsce jest anodą, gdzie metal ulega rozpuszczaniu. Wobec małej powierzchni anody, korozja postępuje w głąb metalu.

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

lokalna: międzykrystaliczna



Zróznicowana mikrostruktura wewnątrz ziaren i w strefach przygranicznych



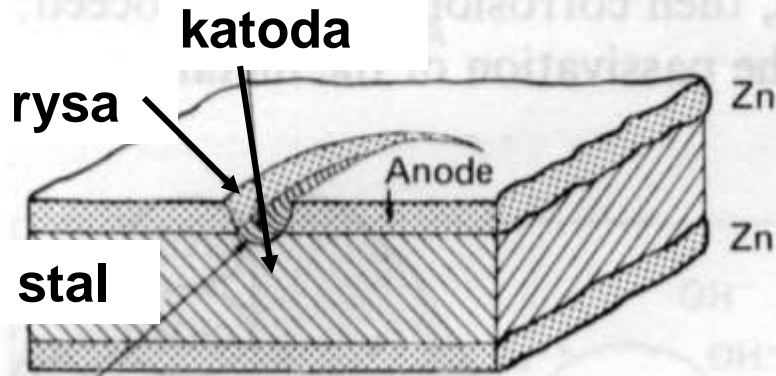
Uszkodzenia korozyjne w stali odpornej na korozję typu Cr-Ni-Ti, rozwijające się na granicach ziaren w wyniku utworzenia mikroogniw galwanicznych między wnętrzem ziaren i granicami

Ochrona przed korozją elektrochemiczną

- 1. Zabezpieczanie powierzchni (malowanie, powlekanie tworzywami sztucznymi, metalami)**
- 2. Stosowanie metali i stopów o wysokiej czystości metalurgicznej lub stosowanie odpowiednich dodatków stopowych (pasywacja)**
- 3. Właściwe projekty konstrukcji, zmniejszające niebezpieczeństwo wystąpienia ogniw galwanicznych – np. ochrona katodowa, protektorowa**

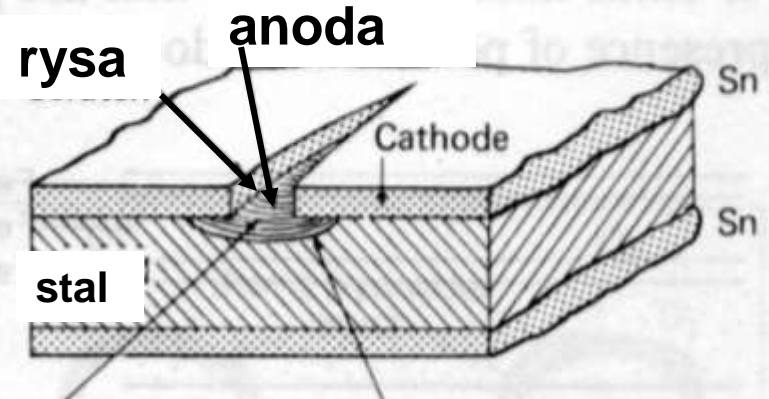
Ochrona przed korozją elektrochemiczną

Stosowanie powłok ochronnych



Stal chroniona przed korozją

Fe – 0,44 V, Zn – 0,76 V



Produkty korozji

Korodująca stal

Fe – 0,44 V, Sn – 0,14 V

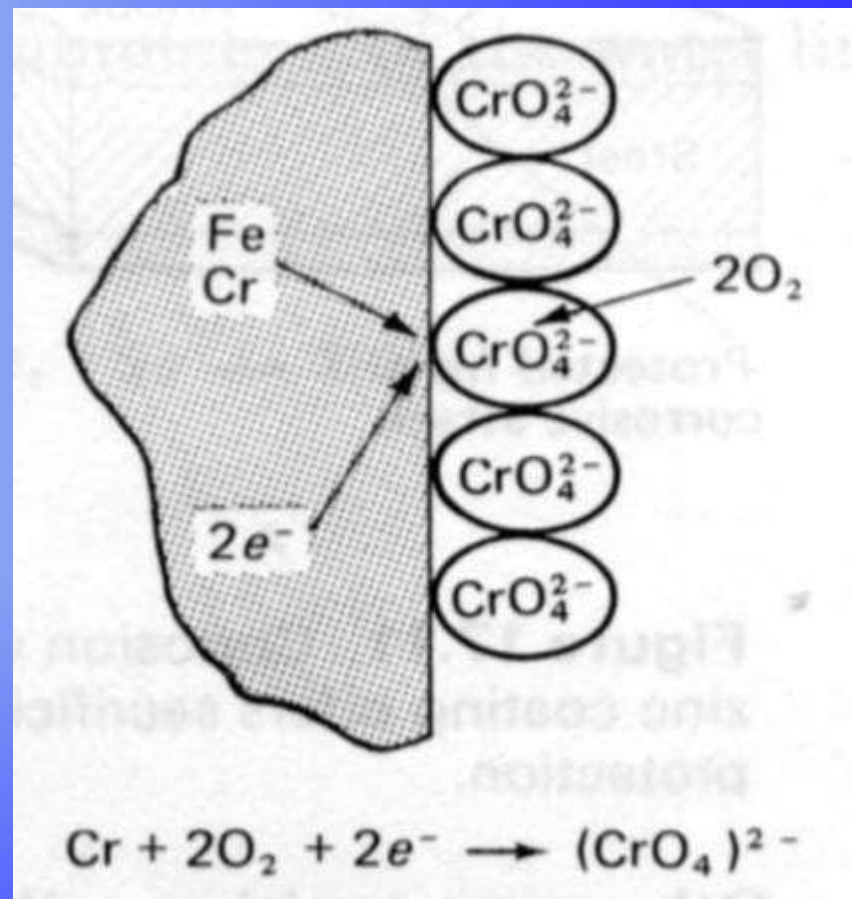
Ochrona przed korozją elektrochemiczną

- **Pasywacja** - pokrywanie powierzchni metalowych przedmiotów odpowiednimi powłokami ochronnymi – warstewkami tlenków lub fosforanów metalu
- **Protektory** – na zagrożonych konstrukcjach instaluje się płyty z bardziej aktywnych metali które stają się anoda w ogniwie i ulegają korozji zamiast metalu, który chcemy chronić
- **Ochrona katodowa** – polega ona na podłączeniu do narażonych na korozję elementów konstrukcji ujemnego bieguna źródła prądu stałego o niewielkim napięciu. Anodę stanowi w tym układzie nierozpuszczalna elektroda grafitowa lub złom żelazny.

Ochrona przed korozją elektrochemiczną

Pasywacja

Metal znajduje się w stanie **pasywnym** wtedy, kiedy ma znacznie większą odporność na korozję niż odporność wskazana przez jego położenie w szeregu napięciowym. Przykładem są stale odporne na korozję, zawierające więcej niż 13% Cr. Pasywność jest wynikiem powstania na powierzchni metalu cienkiej, nierozpuszczalnej, regenerującej się warstwy tlenków, o zwartej budowie, ściśle związanej z metalicznym podłożem.



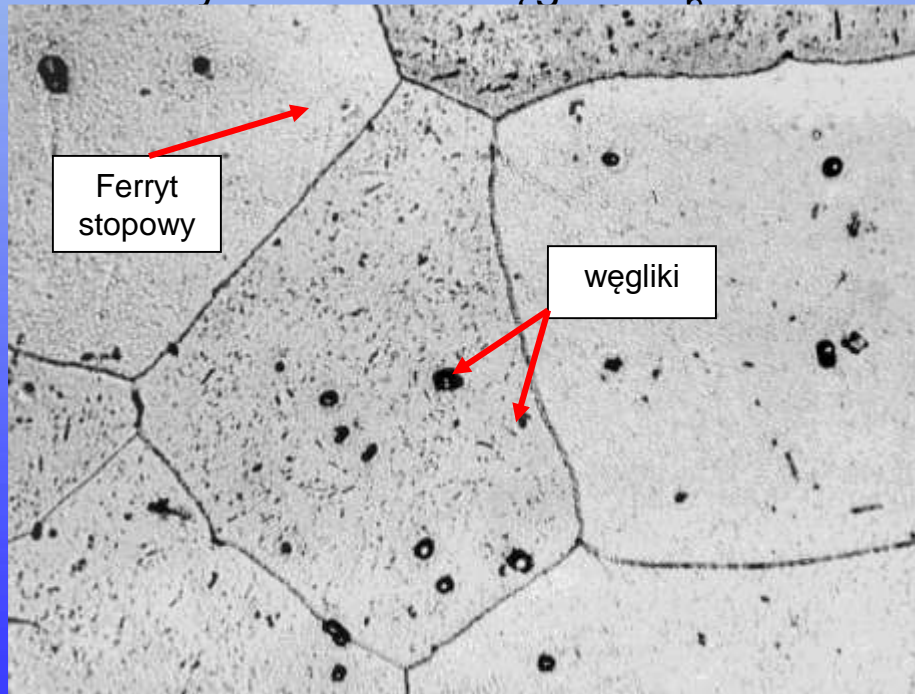
Warstwa jonów (CrO₄)²⁻ odpowiedzialnych za pasywację stali chromowej odpornej na korozję

Stale odporne na korozję

Przyjmując za kryterium podziału odporność na korozję można wyróżnić:

1. **Stale trudno rdzewiejące,**
2. **Stale odporne na korozję.**

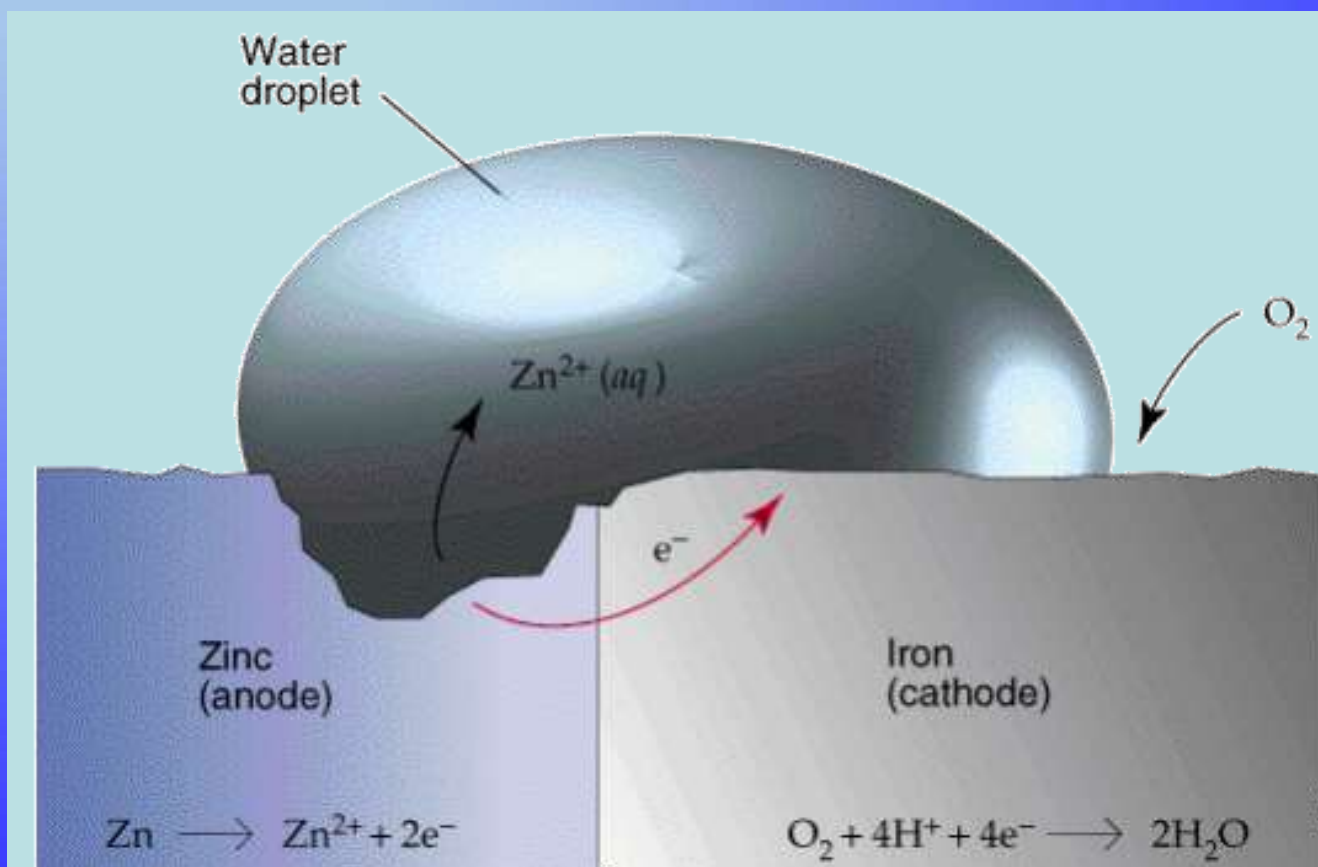
Struktura stali ferrytycznej X3CrTi25 (H25T) : gruboziarnisty ferryt stopowy z wydzieleniami węgla Ti_6C



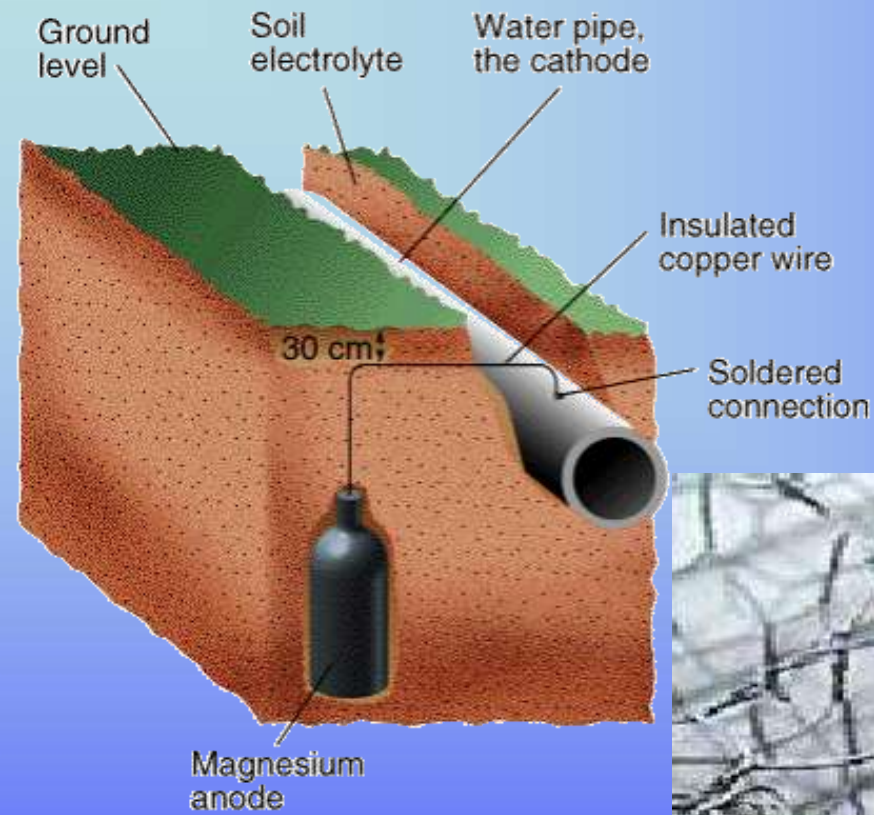
- Wysokochromowe,
- Chromowo-niklowe,
- Chromowo-niklowo-manganowe

Znak stali	Stężenie pierwiastków, %			
	C	Cr	Mo	Inne
X2CrNi12	≤0,03	11,5	-	Ni: 0,65
X6Cr13	≤0,08	13	-	-
X12Cr13	0,12	12,5	-	Ni ≤0,75
X17CrNi16-2	0,17	16	-	Ni:2

Ochrona protektorowa

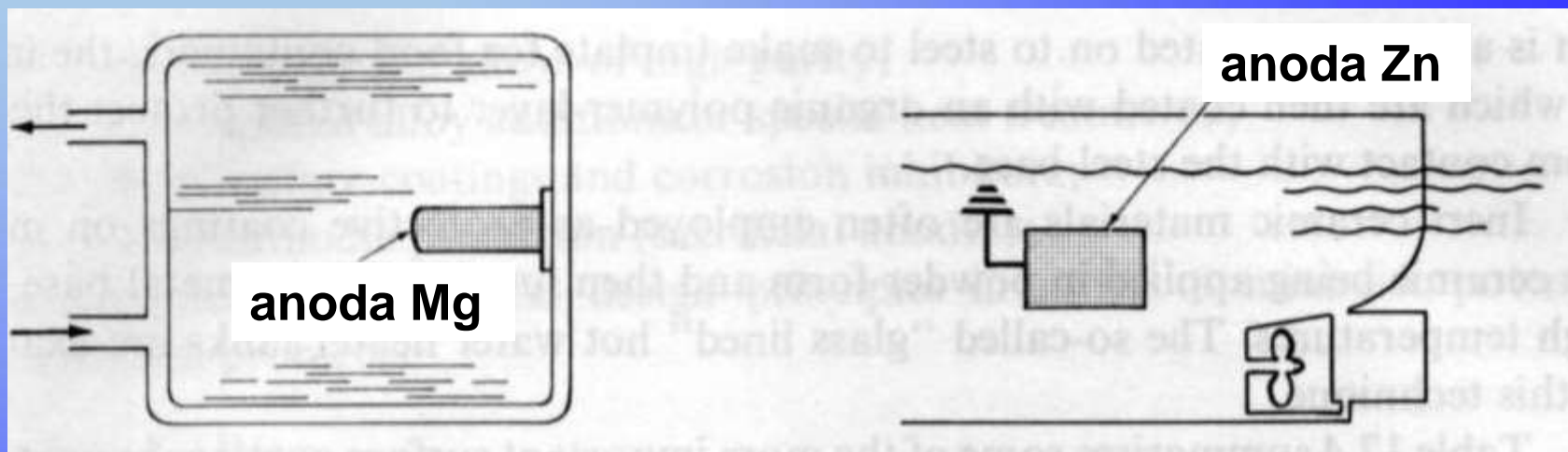


Ochrona protektorowa



Ochrona przed korozją elektrochemiczną

Ochrona katodowa



**zbiornik wody
- stal**

Fe – 0,44 V , Mg – 2,27 V

**kadłub statku
- stal**

Fe – 0,44 V, Zn – 0,76 V