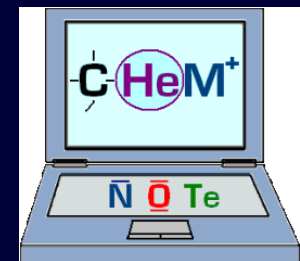


12. Elektrochemie

základní pojmy

Důležité veličiny
Elektroda, článek
Potenciometrie



Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti

12. Elektrochemie

základní pojmy

Důležité veličiny

- proud I (ampér - A)
- náboj Q (coulomb - C)
- napětí, potenciál U, E, φ
(volt - V)
- odpor R (ohm - Ω),
– vodivost G (siemens - S)
- teplota T (K), látkové množství n (mol)

$$Q = \int_0^t I dt$$

12. Elektrochemie

základní pojmy

- **isolant** - materiál, který nevede elektrický proud
- **vodiče** - schopnost vést elektrický proud
 - 1. druh - přenašeče - elektrony
 - **KOVY**
 - 2. druh - přenašeče - ionty
 - **ELEKTROLYTY**
- **polovodiče** - páry „elektron-díra“

12. Elektrochemie

základní pojmy

Transportní děje

- **pohyb částic v roztocích (elektrolytů)**
 - **migrace (iontů)** - pohyb nabitých částic
 - vliv elektrického pole
 - **difuze**
 - děj řízený koncentračním spádem
 - **konvekce**
 - transport účinkem vnějších mechanických sil

12. Elektrochemie

základní pojmy

Pohyb částic v roztocích (elektrolytů)

– migrace

- vliv elektrického pole
- „orientovaný“ transport nabitých částic - iontů
 - » vznik proudu I
 - » potenciálový rozdíl $\Delta\varphi$
 - » odpor elektrolytu R , (vodivost G)

$$\Delta\varphi = R I$$

$$R = 1/G = (\rho b) / A$$

ρ - měrný odpor, b - délka sloupce vodiče
o základně („průřezu“) A

12. Elektrochemie

základní pojmy

Pohyb částic v roztocích (elektrolytů)

– migrace

- $\Delta\varphi / b = \rho I / A$

- a tedy gradient potenciálu („spád“)

- $|\text{grad } \Delta\varphi| = \rho J$

- kde J je proudová hustota

- $\gamma = 1/\rho$ je měrná vodivost

12. Elektrochemie

základní pojmy

Pohyb částic v roztocích (elektrolytů)

- migrace

- vodivost roztoku elektrolytu

- funkcí koncentrace iontů

- pro jednotlivou látku

- » „molární“ vodivost Λ

- » $\Lambda = \gamma / (1000) c$

- » Λ^0 - molární vodivost při nekonečném zředění

12. Elektrochemie

základní pojmy

Pohyb částic v roztocích (elektrolytů)

– migrace

- molární vodivost Λ

» *iontové molární vodivosti
kationtů a aniontů*

silný elektrolyt $A_m B_n$

$$\Lambda^0 = m \lambda_A^0 + n \lambda_B^0$$

Kohlrauschův zákon

o nezávislé migraci iontů

12. Elektrochemie

základní pojmy

Pohyb částic v roztocích (elektrolytů)

– migrace

- slabý elektrolyt AB

- *nutno uvažovat jeho neúplnou disociaci -
disociační konstanta*

$$K'_{AB} = \frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$

- $\Lambda^0(\text{HAc}) = \Lambda^0(\text{NaAc}) + \Lambda^0(\text{HCl}) - \Lambda^0(\text{NaCl})$

12. Elektrochemie

základní pojmy

Pohyb částic v roztocích (elektrolytů)

- migrace

- molární vodivost Λ

- » závisí i na typu rozpouštědla (jeho permitivitě)

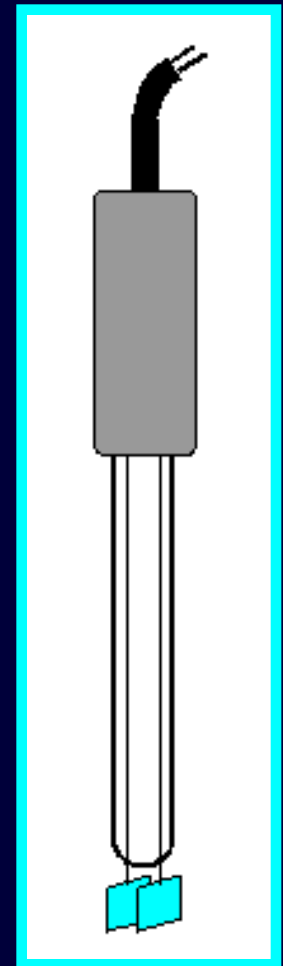
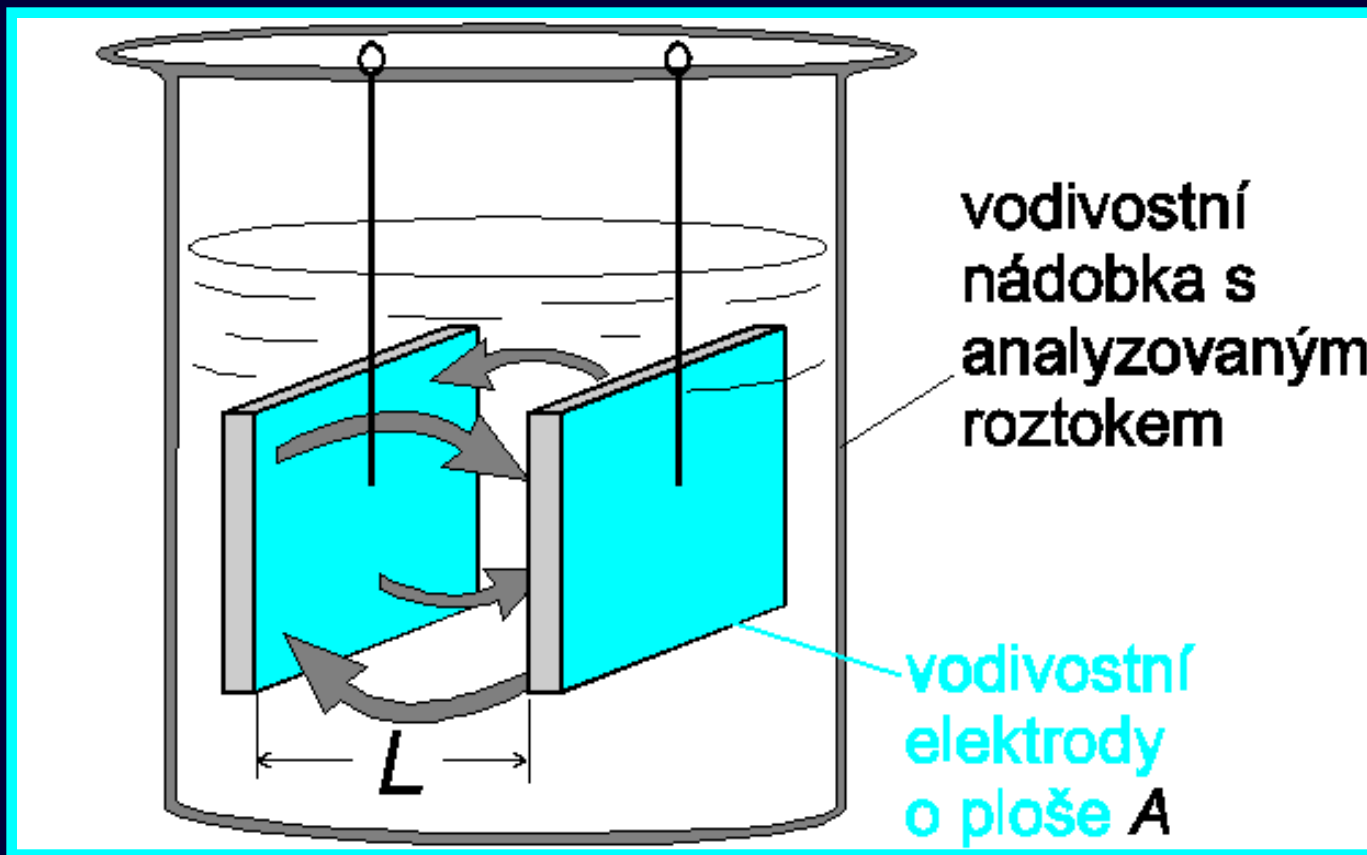
- » vznik iontových asociátů v méně polárních rozpouštědlech

- měření vodivosti -

KONDUKTOMETRIE

12. Elektrochemie

Konduktometrie - nesledujeme elektrodové děje
- „pouze“ migrace iontů



12. Elektrochemie

základní pojmy

- **elektroda (poločlánek)**
 - soustava tvořená vodivými, vzájemně se dotýkajícími fázemi - pevnými, kapalnými nebo plynnými, na styku fází (fázových rozhraních) i uvnitř fází se mohou pohybovat ionty, elektrony i molekuly, mohou zde probíhat chemické reakce, vodivost jednotlivých fází je odlišná
 - soustava tvořená vodičem 1.druhu a 2.druhu, mezi nimiž může komunikovat nabitá částice (ion nebo elektron)

12. Elektrochemie

základní pojmy

- **elektroda (poločlánek)**
 - **kontakt** dvou či více **nemísitelných fází**, na fázovém rozhraní - redoxní reakce či výměna nabitých částic, čehož výsledkem je **potenciálový rozdíl mezi fázemi**
 - **FYZICKÁ REALIZACE** tohoto KONTAKTU
 - někdy za elektrodu považována pouze **jedna** vodivá fáze v KONTAKTu s elektrolytem

12. Elektrochemie

základní pojmy

elektroda (poločlánek)

- měrná - pracovní - indikační
- referenční – srovnávací, (referentní)
- pomocná

- anoda - probíhá na ní oxidace
- katoda - probíhá na ní redukce

- 1. druhu - např. kov a jeho ionty v roztoku
- 2. druhu - např. kov, málo rozpustná sůl, anion
v roztoku

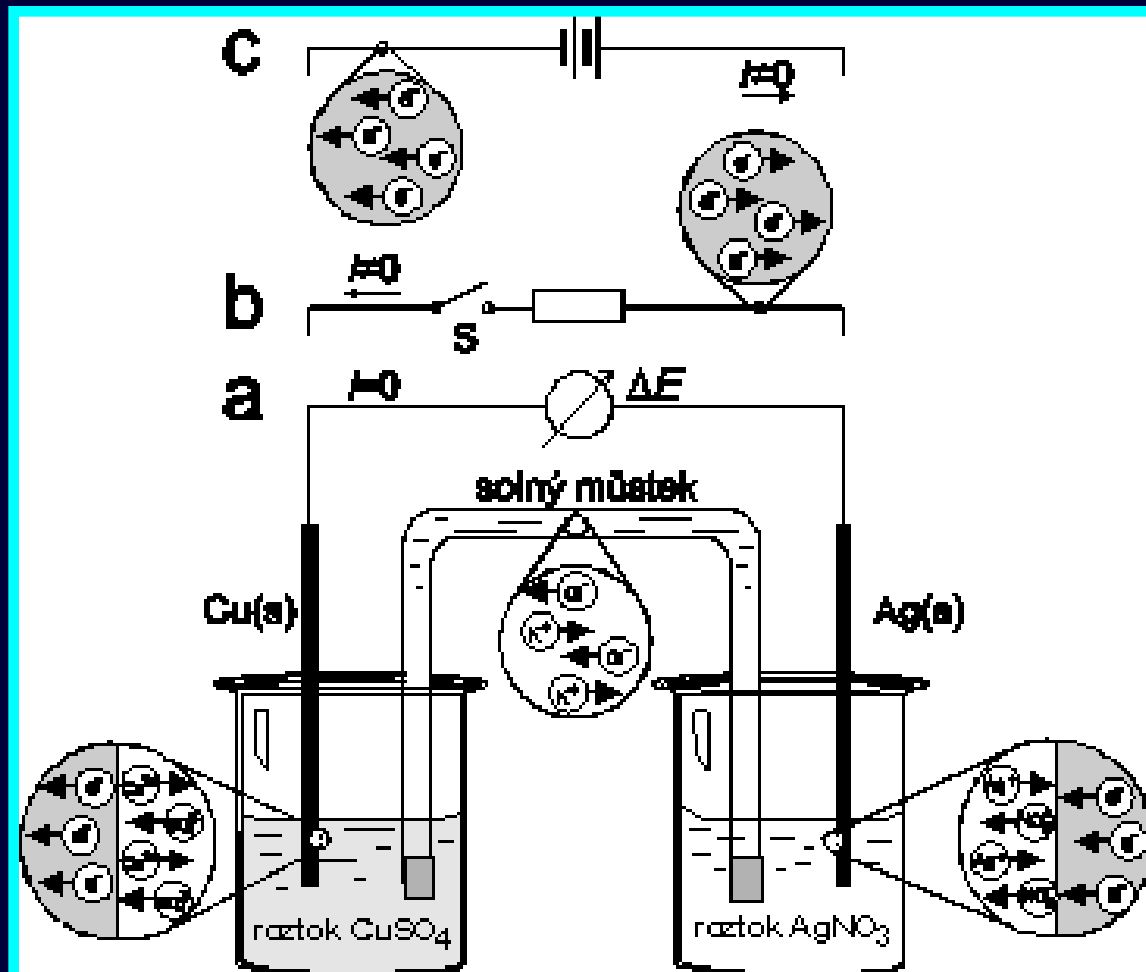
- redoxní elektrody - redox pár v roztoku
- membránové elektrody - ISE

12. Elektrochemie

základní pojmy

- **minimálně** dva spojené poločlánky
 - **ČLÁNEK** (elektrochemický) - CELA
 - s probíhající **spontánní** chemickou reakcí - **GALVANICKÝ ČLÁNEK**
 - článková reakce - redox reakce (součet dvou poloreakcí)
 - **SCHÉMA (ZÁPIS) ČLÁNKU**
 - » složení a skupenství fází
 - » fázová rozhraní
 - » solné můstky (kapalinový potenciál)

12. Elektrochemie základní pojmy



12. Elektrochemie základní pojmy

- při nulovém proudu měříme rovnovážné napětí článku (elektromotorické napětí) /EMF/
 - všechny přenosy náboje fázovými rozhraními a všechny probíhající reakce jsou v rovnovážném stavu
 - $\Delta E = E_{\text{pravá}} - E_{\text{levá}} = E_K - E_A$ (pro galvanický článek)
 - $\Delta E > 0$ (galvanický článek - samovolný děj)
 - $\Delta E < 0$ (elektrolýza - vynucený děj)

12. Elektrochemie základní pojmy

- **Definice**

- potenciál elektrody M^{n+} / M^0 je dán napětím článku



- potenciály elektrod jsou vztažené ke **standardní vodíkové elektrodě**
- pro praktické účely se potenciály vyjadřují i vůči jiným referentním elektrodám
 - např. vs. SCE (standardní kalomelová elda)

12. Elektrochemie základní pojmy

- Nernstova rovnice

$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ / zF = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$\Delta E = -\Delta G / zF$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\Delta E = \left(-\Delta G^\circ - RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \right) / zF = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

12. Elektrochemie základní pojmy

- Nernstova rovnice

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

napětí článků s levou elektrodou standardní vodíkovou - pokládáme za potenciály elektrod

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

vystupují zde aktivity částic účastných na poloreakci

aktivity složek standardní vodíkové elektrody jsou jednotkové

12. Elektrochemie základní pojmy

elektrodové potenciály

- POTENCIOMETRIE

- **MĚŘENÍ POTENCIÁLŮ (NAPĚTÍ) za „bezproudeho“ stavu** (kompenzační metoda, velký odpor měřidla)

- MĚŘENÍ pH

- iontově selektivní elektrody – skleněná elektroda