

Elektrochemie

1/31
AB20,μ04

Předmět elektrochemie:

- disociace (roztoky elektrolytů, taveniny soli)
- vodivost
- jevy na rozhraní s/l, l/l: elektrolyza, články

Vodiče:

- I. třídy – vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky (kovy, grafit, polovodiče)
- II. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů (iontové roztoky, taveniny soli)
- III. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů (plazma)

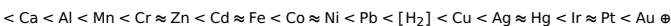
Směr proudu:

- Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.
- V kovu se elektrony pohybují opačným směrem než elektrický proud.

Elektrolytický a galvanický článek

jkv-Wn-S2-sy pic/AlexijBeketov.jpg pic/AlexijBeketovUniv.webp 2/31
AB20,μ04

Řada napětí kovů (Beketov, cca 1860 Charkov)

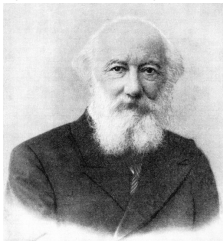
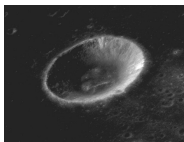


Článek = soustava složená ze dvou elektrod a elektrolytu, kterou prochází či může procházet elektrický proud

- elektrolytický článek – dodávám energii, abych uskutečnil reakci
- galvanický článek – získávám energii
- galvanický článek rovnovážný – má napětí, neteče proud

Nikolaj Nikolajevič Beketov 1827–1911

A: Nikolay Nikolayevich Beketov
R: Николай Николаевич Бекетов
U: Микола Миколайович Бекетов
syn: architekt Alexej Nikolajevič Beketov



kráter Beketov na Měsíci (ø 8 km) →

credit: Wikipedia

Elektrody a katoda

3/31
AB20,μ04

- **anoda** = elektroda, do které přitéká konvenční proud chemie: na které dochází k oxidaci
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

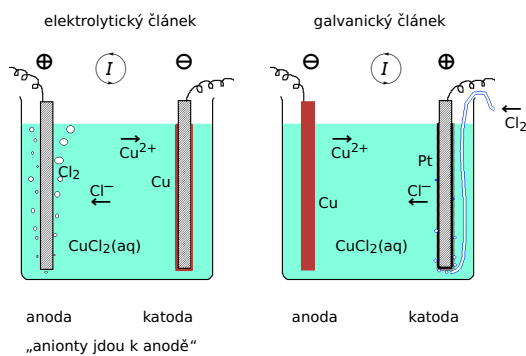
- **katoda** = elektroda, ze které odtéká konvenční proud chemie: na které dochází k redukci
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Oxidace a redukce jsou v článku odděleny, převod náboje se uskutečňuje uzavřením obvodu.

Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.

Anoda a katoda

4/31
AB20,μ04



anoda katoda

„anionty jdou k anodě“

anoda katoda

Galvanické články: konvence, notace

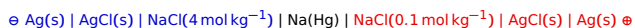
5/31
AB20,μ04

Elektrody (= poločlánky) mohou být odděleny pórovitou přepážkou, solným můstkem, membránou aj.

- Katoda ⊕ je vpravo (redukce)
- Anoda ⊖ je vlevo (oxidace)

- ⊖ záporná elektroda (anoda) ⊕ kladná elektroda (katoda)
- | fázové rozhraní : kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
- || solný můstek :: polopropustná membrána

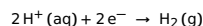
Příklady:



Rovnovážné napětí článku I

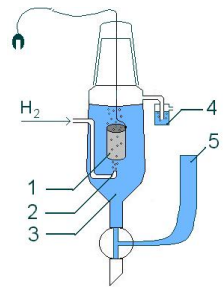
6/31
AB20,μ04

- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla (EMS), cell potential (electromotive force, emf)
- Nutno měřit v bezproudovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit* napětí jedné elektrody ⇒ nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, což je elektroda s reakcí



kde $a_{\text{H}^+} = 1$ (pH=0)
a $a_{\text{H}_2} = 1$ ($p_{\text{H}_2} = p^{\text{st}}$).

- **Realizace vodíkové elektrody:** platinový plíšek pokrytý platinovou černí, syčený vodíkem
- značení: E, ε, Δφ; ve fyzice U



credit: wikipedia

* rozumí se běžnými elektrochemickými metodami, podle doi: 10.1021/jp063552y je absolutní standardní potenciál vodíkové elektrody 4.28 V

Rovnovážné napětí článku II

7/31
AB20,μ04

Elektrodový potenciál elektrody X je roven napětí článku



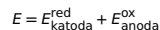
Dle konvence to je **redukční potenciál**

Standardní (redukční) potenciál elektrody: všechny látky účastníci se reakce mají jednotkové aktivity.

Příklady: $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.360 \text{ V}$ (při 25 °C)

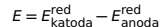
Jestliže reakce píšeme tak, jak probíhají, když článek dává proud:

reakce = (redukce na katodě) + (oxidace na anodě)



Jestliže reakce píšeme redukčně:

reakce = (redukce na katodě) – (redukce na anodě)



Termodynamika vratného článku

8/31
AB20,μ04

Vratnost = děje lze obrátit malou změnou napětí od rovnovážného – žádné parazitní reakce (rozpuštění kovu), difuze či převod přes kapalinové rozhraní aj.



$$\Delta_r G_m = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus} + \sum_i \nu_i RT \ln a_i$$

$$W_{\text{el}} = -qE = -zFE$$

⇒ **Nernstova rovnice**

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

Rovnovážná konstanta:

$$K = \exp[-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT] = \exp[zFE^{\ominus}/RT]$$

Výpočet E^{\ominus} z tabulkových hodnot

$$E^{\ominus} = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} + E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{ox}} = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{red}}$$

1.+2. zákon: $dU = TdS + dW$
Gibbsova energie: $G = U + pV - TS$

$dW = -p dV + dW_{\text{jiná}}$ než objemová
 $dG = -SdT + Vdp + dW_{\text{jiná}}$ než objemová
 $= dW_{\text{jiná}}$ než objemová [T, p]

Vratné děje: Změna Gibbsovy energie za konst. T, p je rovna práci jiné než objemové „za konstantní teploty“ = „ve styku s termostatem tak, že teplo se převádí vratně“ „za konstantního tlaku“ = „ve styku s barostatem tak, že objemová práce se provádí vratně“

Nernstova rovnice

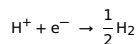
9/31
AB20,μ04

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \text{nebo pro rovnici zapsanou jako } \text{ox} \rightarrow \text{red: } E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

- $\Delta_r G < 0$ tj. $E > 0$ ⇒ článek dává proud (dle konvence, tj. ⊖ vpravo)
- $E = 0$ tj. $\Delta_r G = 0$ = vybitý článek (rovnováha) – **nezaměřujte s rovnovážným napětím (vyvážený článek)**

- $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = -E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^{\ominus}$ (oxidace) ale $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = E_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus}$

- vodíková elektroda vpravo (katoda) při 25 °C: anoda necitlivá na H^+ , H_2



$$E = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{a(\text{H}_2)^{1/2}}{a(\text{H}^+)} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$

$$= \text{const} + \ln 10 \frac{RT}{F} \log a(\text{H}^+) = \text{const} - 0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Elektron e^- zde není volná částice, a proto nemá chemický potenciál ani aktivitu. Reverzibilní práce (změna chem. potenciálu) je plně zahrnuta členem $W_{\text{el}} = -zFE$. Ale solvovaný elektron (modrý roztok v NH_3 (l)) nebo volný elektron v plazmatu je částice a má aktivitu.

$$\ln x = \ln(10^{\log x}) = \ln 10 \cdot \log x$$

$$\log \equiv \log_{10}$$

Termodynamika vratného článku II

10/31
AB20,μ04

- koná se elektrická práce W_{el}
- vratný děj za [p, T]

$$\Delta_r S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H_m = -T^2 \left(\frac{\partial (\Delta_r G_m / T)}{\partial T} \right)_p = zFT^2 \left(\frac{\partial (E/T)}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_m = T \Delta_r S_m \quad (2. \text{ zákon pro vratné děje})$$

Zrada!

$$\Delta_r U = Q + W = Q - p \Delta_r V + W_{\text{el}}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \stackrel{[E]}{=} \Delta_r U + p \Delta_r V = Q + W_{\text{el}}$$

A stejně pro standardní veličiny ($p = p^{\text{st}}$, jednotkové aktivity), např.:

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T} \right)_p$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

Vztah $Q = \Delta_r H$ platí pouze tehdy, koná-li se jen objemová práce ($W_{\text{jiná}} = 0$).

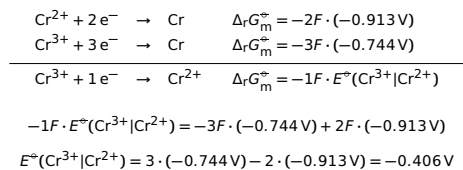
Redukční potenciály mezi různými oxidačními čísly

11/31
AB20,μ04

Příklad.

$E^\circ(\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}) = -0.913 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}) = -0.744 \text{ V}$.
Vypočítejte $E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+})$.

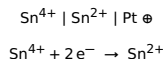
Nesčítají se volty (E jsou intenzivní veličiny), ale Gibbsovy energie!



Redox elektrody

16/31
AB20,μ04

● různé oxidační stupně kovu:



● chinhydronová (quinhydrone) elektroda (pH 1–8):

chinon (p-benzochinon, quinone) + hydrochinon 1:1, nasyc. \oplus v pufru

$$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \diagup \\ \diagup \diagdown \end{array} \text{O} (\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \diagup \\ \diagup \diagdown \end{array} \text{O} \text{H} (\text{s})$$

chinon (Q) hydrochinon (QH)

Nernstova rovnice pro poločlánek:

$$E_{\text{Q|QH}} = E_{\text{Q|QH}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{QH}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}}^2} = E_{\text{Q|QH}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\approx (0.699 - 0.059 \cdot \text{pH}) \text{ V}$$

Využití: měření pH

Přírodopis elektrod

12/31
AB20,μ04

- prvního druhu (jediná reakce mezi materiálem elektrody a iontem)
 - kationtové, aniontové
 - kovové, amalgamové (kov v Hg), nekovové, plynové
- druhého druhu (nerozp. sůl - dvě reakce)
- třetího druhu (dvě soli - tři reakce)
- redox (mezi dvěma oxidačními stupni)
- iontově selektivní



Iontově selektivní elektrody

17/31
AB20,μ04

Membrána propustná jen pro některé ionty

Skleněná elektroda

Membrána ze speciálního tenkého skla „propouští H^+ “ (přesněji: převod pomocí Na^+ aj.).

Rozdíl chemického potenciálu na obou stranách membrány:

$$\mu(\text{H}^+, \oplus) - \mu(\text{H}^+, \text{elektroda})$$

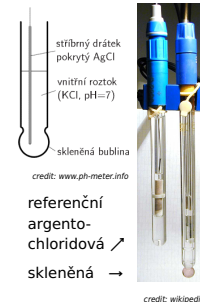
$$= \frac{1}{RT} \ln \frac{a(\text{H}^+, \oplus)}{a(\text{H}^+, \text{elektroda})}$$

je v rovnováze kompenzován elektrickou prací $-FE$.

Platí tedy opět Nernstova rovnice

$$E = \text{konst} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+, \oplus) = \text{konst} - \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$$

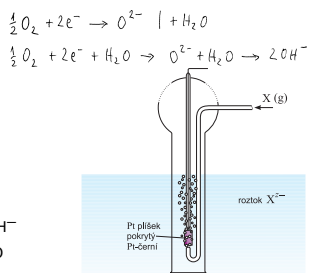
Využití: měření pH (2–12) i dalších iontů



Elektrody prvního druhu

13/31
AB20,μ04

- kationtová, kovová
 - oxidačně: $\oplus \text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$, redukčně: $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn} \oplus$
 - pozn.: nikoliv Fe, Al + ionty - pokryjí se oxidem
- kationtová, amalgamová
 - ox.: $\oplus \text{Na}(\text{Hg}) | \text{Na}^+$, red.: $\text{Na}^+ | \text{Na}(\text{Hg}) \oplus$
 - $E_{\text{Na}^+|\text{Na}} = E_{\text{Na}^+|\text{Na}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}(\text{Hg})}}{a_{\text{Na}^+}}$
 - Je-li amalgám kovem M nasycen, pak $a_{\text{M}(\text{Hg})} = 1$
- kationtová plynová: vodíková
- aniontová plynová: chlorová, kyslíková
 - $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt} \oplus : \text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$
 - $\text{OH}^- | \text{O}_2 | \text{Pt} \oplus : \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$
 - $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- aniontová nekov/ionty: $\text{Br}^- | \text{Br}_2 | \text{Pt} \oplus$



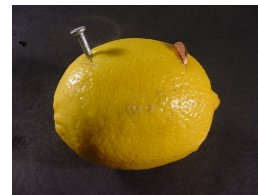
Přírodopis článků

18/31
AB20,μ04

Podle zdroje ΔG :

- chemické články
- koncentrační články
 - elektrolytové
 - elektrodové
- bez převodu
- s převodem

Chemický článek bez převodu:

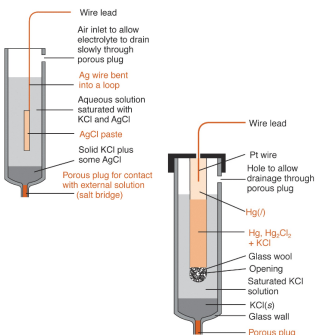
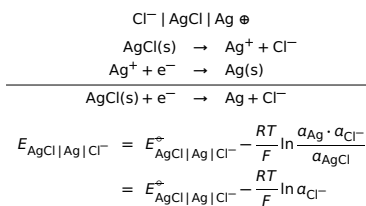


anoda: $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- (-0.44 \text{ V})$
 $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- (-0.04 \text{ V})$
 katoda: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} (1.23 \text{ V})$
 příp. redukce různých organických látek (vitamin C)

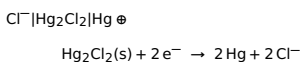
Elektrody druhého druhu

14/31
AB20,μ04

● chloridostříbrná (argentochloridová)



● kalomelová



Využití: referenční elektrody

credit: Analytical chemistry - an Introduction, 7th ed., Harcourt College, 2000

Chemický článek bez převodu

xcat ev/clanekagcl.ev 19/31
AB20,μ04

● Jeden elektrolyt s ponořenými elektrodami.

Příklad. Na vrcholu Sněžky (1602 m n.m.) jsme do roztoku HCl ($c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$) ponořili platínovou elektrodu syčenou vodíkem a stříbrný drátek pokrytý AgCl. Standardní redukční napětí argentochloridové elektrody je 0.222 V ($p^{\text{st}} = 101325 \text{ Pa}$). Jaké napětí naměříme? V TV hlásili tlak 999 mbar (přepočteno na hladinu moře). Teplota vzduchu ($\bar{M} = 29 \text{ g mol}^{-1}$) byla 25°C. Tíhové zrychlení v Peci pod Sněžkou (cca 800 m nad mořem) je 9.809 m s^{-2} .

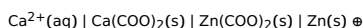
$$\begin{aligned} p &= p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) = p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \\ &= 99900 \text{ Pa} \times \exp\left(-\frac{0.029 \times 9.809 \times 1602}{8.3145 \times 298.15}\right) = 83125 \text{ Pa} \end{aligned}$$



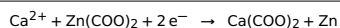
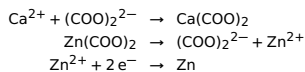
Kuriozita: elektrody třetího druhu

15/31
AB20,μ04

Pozor, názvosloví není jednotné!



Tři reakce:



$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

Takto se dá změřit $c_{\text{Ca}^{2+}}$ - elektroda $\text{Ca}|\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ totiž neexistuje, protože Ca se ve vodě rozpouští. (Výhodnější jsou však iontově selektivní elektrody.)

Výpočet

20/31
AB20,μ04



$$p = p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) = p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= 99900 \text{ Pa} \times \exp\left(-\frac{0.029 \times 9.809 \times 1602}{8.3145 \times 298.15}\right) = 83125 \text{ Pa}$$

Vlevo: $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$:

$$E_{\text{anoda}}^{\text{red}} = E_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-] = 0.222 - \frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \ln 0.01 = 0.3403 \text{ V}$$

Vpravo: $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$:

$$E_{\text{katoda}}^{\text{red}} = 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p(\text{H}_2)/p^{\text{st}}}}{[\text{H}^+]} = -\frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \ln \frac{\sqrt{83128/101325}}{0.01} = -0.1157 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{katoda}}^{\text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}} = -0.1157 - 0.3403 = -0.4561 \text{ V}$$

To je ale záporné \Rightarrow musíme prohodit katodu a anodu

$$\oplus \text{Pt} - \text{H}_2 | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s}) \oplus \Rightarrow E = 0.4561 \text{ V}$$

Chemický článek s převodem

21/31
AB20, μ04

- Kapalinové rozhraní:
 - stabilizované gravitačně a elektrolyzou
 - pórovitá přepážka (!)

Ne vratné děje (difuze) ⇒ kapalinový (difuzní) potenciál

Omezí se solným můstkem (||), při výpočtu můstek ignorujeme.

Příklad: Daniellův článek (1836)



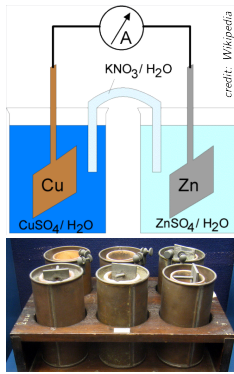
- Polopropustná membrána (!!): a více procházejících iontů ⇒ **ne vratné**

Kuriozita: Elektrodový koncentrační článek



$$E_{\text{katoda}}^{\text{red}} = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{\sqrt{\rho(\text{H}_2)/\rho^{\text{ST}}}}{[\text{H}^+]}$$

⇒ Uvedená polarita je pro $\rho_1 > \rho_2$



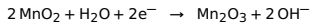
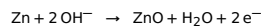
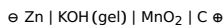
Baterie

22/31
AB20, μ04

„baterie“ = soustava elektrochemických článků

Nejobvyklejší typy:

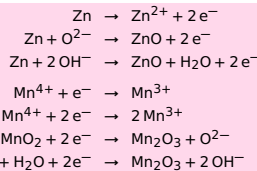
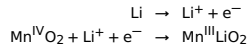
- Alkalický článek (Zn prášek, burel + uhlík)



- Lithiové články (lithium je lehké a má vysoký potenciál)

Elektrolyty = sůl (např. LiBF₄) v organickém polárním rozpouštědle.

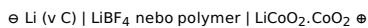
Různé varianty, např.:



Akumulátory

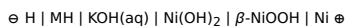
23/31
AB20, μ04

- Li-ion, Li-polymer (100–250 Wh/kg): Li je v C (max. 1 Li v 6 C)

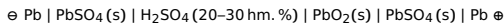


Katoda (⊕): např. (ve vybité formě) LiCoO₂ = vrstvy CoO₂ interkalované vrstvami Li⁺
Nabíjení: Li⁺ do roztoku, Co^{III} na Co^{IV}

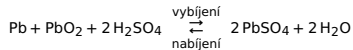
- Ni-MH: vodík v metal hydridu (M = LaNi₅, CeAl₅, TiNi₂...)



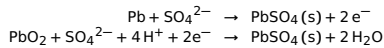
- olověný akumulátor (velký proud, 30–40 Wh/kg)



Celková reakce je



a po zrepsání na anodu a katodu



Průtokový akumulátor

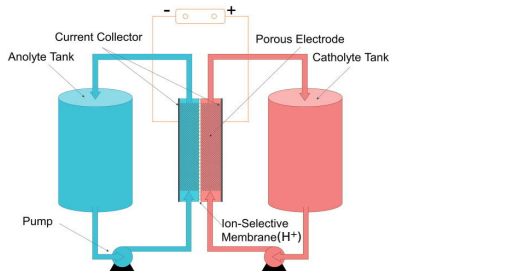
24/31
AB20, μ04

- vanadový redoxní průtokový akumulátor stacionární, malá hustota energie (20 Wh/kg), dlouhá životnost

anoda: V²⁺ → V³⁺

katoda: VO₂⁺ → VO₂²⁺ (V⁵⁺ → V⁴⁺)

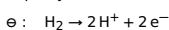
při nabíjení opačně



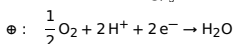
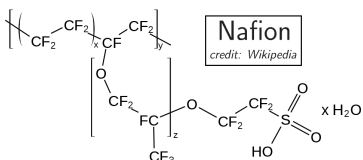
Palivové články

25/31
AB20, μ04

např. kyslík+vodík



protony prochází membránou



drahé katalyzátory (Pt)

požadavky na čistotu (CO)

skladování vodíku (tlaková nádoba, kapalný, hydridy, článek na isopropanol

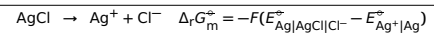
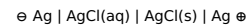
MOF – adsorbovaný, chemický)



Součin rozpustnosti

26/31
AB20, μ04

Příklad. Stanovte součin rozpustnosti AgCl ze standardních redukčních potenciálů při 25 °C.
Data: E°(Ag⁺|Ag) = 0.799 V, E°(Ag|AgCl|Cl⁻) = 0.222 V.



$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{\text{Ag}| \text{AgCl}| \text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus)\right] = 1.76 \times 10^{-10}$$

Pro článek nakrátko (virtuální Ag v ⊖ AgCl) přejde Nernstova rovnice

$$E = 0 = (E_{\text{Ag}| \text{AgCl}| \text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus) - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

v podmínku rovnováhy

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

Kinetika elektrodových dějů

27/31
AB20, μ04

Elektrodová reakce:

1. difuze výchozích látek k elektrodě,
2. reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
3. adsorpce výchozích látek na elektrodě,
4. přenos elektronů mezi adsorbovanými molekulami či ionty výchozích látek a elektrodou,
5. desorpce produktů z elektrody,
6. reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
7. difuze produktů směrem od elektrody.

Když to někde vážně (řídící děj), nastává polarizace elektrod:

- koncentrační polarizace (1., 7.)
- chemická polarizace („otrava“ produkty reakce)

Přepětí

28/31
AB20, μ04

Přepětí (overpotential) η je napětí, o které musíme zvýšit napětí oproti rovnovážnému, aby probíhala elektrolyza.

(Elektrochemická analogie aktivační energie.)

- závisí na materiálu elektrod (vodík na Pt černi: −0.07 V, Pt: −0.16 V, Pb: −0.71 V, Hg: −0.85 V)
- klesá mírně s teplotou
- závisí poněkud na proudové hustotě ($\eta \approx a + b \ln j$)
- zvyšuje spotřebu energie při elektrolyze u výroby vodíku elektrolyzou vody je problém hlavně v anodě
- vysoké přepětí vodíku na kovech umožňuje vybití i méně ušlechtilé kovy (elektrolyza, Pb akumulátor); některé látky (i bio) katalyzují vývoj vodíku ⇒ přepětí lze využít analyticky

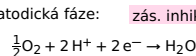
Koroze a ochrana proti ní

29/31
AB20, μ04

Koroze

- anodická fáze: kov se rozpouští (a nabíjí se záporně), e⁻ ↓

- katodická fáze: zás. inhikor



Katodická ochrana

- pasivní – vodivé připojíme anodu z méně ušlechtilého kovu (Zn, Al), která se bude rozpouštět a vytvoří na chráněném kovu záporné napětí; galvanizační („ztracená“) anoda (sacrificial anode) (lodě).

- aktivní – chráněný kov nabíjeme ⊖, rozpouští se anoda ⊕ (trubky v zemi, až 50 V a 50 A)



Elektroanalytické metody

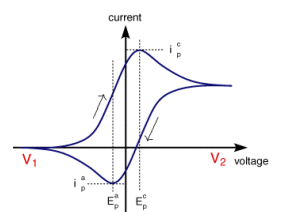
30/31
AB20, μ04

coulometrie – měří se proud či náboj pro danou chemickou přeměnu

- stanovení prošlého náboje (kalibrace ampérmetrů)
- coulometrická titrace (konstantní proud, měřím čas do bodu ekvivalence)
- potenciometrie – měří se napětí (článek), v (téměř) bezproudovém stavu stanoví se aktivita/koncentrace látky a z ní např.:
- pH (skleněná elektroda, chinhydrónová, vodíková)
- koncentrace dalších iontů
- stanovení konstant kyselosti
- stanovení součinnů rozpustnosti
- stanovení aktivitních koeficientů
- potenciometrické titrace (pH aj.)

voltmetrie – měří se závislost proudu na napětí:

- cyklická voltmetrie → → → → → → → → → → → →
- polarografie

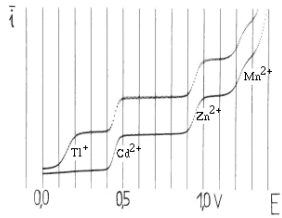


Voltametrická technika se rtuťovou kapkovou elektrodou

● Jaroslav Heyrovský: Nobelova cena za chemii (1959)

● Lineární průběh E : citlivost do $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
Problém: kapacitní proud

● Diferenciální pulsní polarografie (DPP):
citlivost do $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$



credits: <http://canov.jergym.cz/objevite/objev2/hey.htm>; picture of polarograph by Lukáš Mžoch, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4078721>