

## Elektrochemie

1/30  
AB20

### Předmět elektrochemie:

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

### Vodiče:

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

### Směr proudu:

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

## Elektrolytický a galvanický článek

iky-Wn-52-sy pic/AlexejBeketov.jpg pic/AlexejBeketovUniv.webp 2/30  
AB20

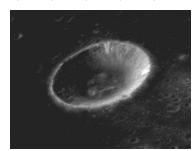
Rada napětí kovů (Beketov, cca 1860 Charkov)



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: Nikolajevič Beketov  
U: Mikołaj Mikołajewicz Beketow  
syn: architekt Alexej Nikolajevič Beketov

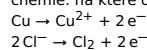


kráter Beketov na Měsíci (ø 8 km) →

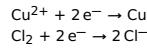
credit: Wikipedia

## Elektrody

**anoda** = elektroda, do které přítéká konvenční proud chemie: na které dochází k **oxidaci**



**katoda** = elektroda, ze které odtéká konvenční proud chemie: na které dochází k **redukci**



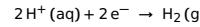
Oxidace a redukce jsou v článku odděleny, převod náboje se uskutečnuje uzavřením obvodu.

Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.

**ACID** = Anode Current Into Device  
**Anoda Oxidace (samohlásky)**  
**Katoda Redukce (souhlásky)**

## Rovnovážné napětí článku I

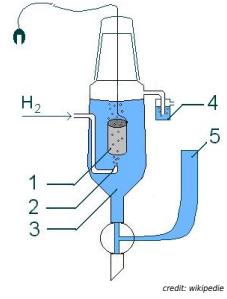
- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla (EMS), cell potential (electromotive force, emf)
- Nutno měřit v bezprudovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit\* napětí jedné elektrody ⇒ nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, což je elektroda s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



kde  $a_{H^+} = 1$  ( $pH=0$ )  
a  $a_{H_2} = 1$  ( $pH_2 = p^{st}$ ).

**Realizace vodíkové elektrody:** platinový plíšek pokrytý platinou černou, sycený vodíkem

**značení:**  $E, \mathcal{E}, \Delta\phi$ ; ve fyzice  $U$



credit: wikipedia

\* rozumí se běžnými elektrochemickými metodami, podle doi: 10.1021/p063552 je absolutní standardní potenciál vodíkové elektrody 4.28 V

## Rovnovážné napětí článku II

**Elektrovodivý potenciál** elektrody X je roven napětí článku



Dle konvence to je **redukční potenciál**

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

**Příklady:**  $E^\circ_{Cu^{2+}|Cu} = 0.337 V, E^\circ_{Cl_2|2Cl^-} = 1.360 V$  (při  $25^\circ C$ )

Jestliže reakce píšeme tak, jak probíhají, když článek dává proud:  
**reakce** = (redukce na katodě) + (oxidace na anodě)

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

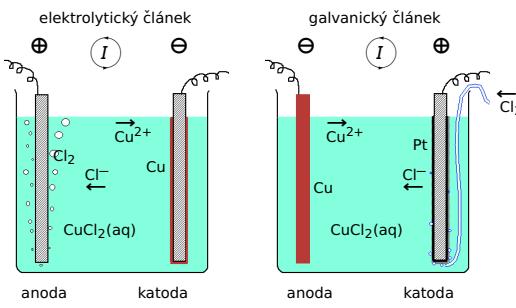
Jestliže reakce píšeme redukčně:

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

$$E = E_{\text{katoda}}^{\text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}}$$

## Anoda a katoda

4/30  
AB20



## Nernstova rovnice

9/30  
AB20

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \prod_i a_i^{\gamma_i}$$

nebo pro rovnici zapsanou jako  $ox \rightarrow red$ :  $E_{\text{red}} = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$



$\Delta_r G < 0$  tj.  $E > 0$  → článek dává proud (dle konvence, tj.  $\Theta$  vpravo)  
 $E = 0$  tj.  $\Delta_r G = 0$  = vybitý článek (rovnováha) – **nezaměňujte s rovnovážným napětím (vyváženým článkem)**

$E^\circ_{Cu^{2+}|Cu} = -E^\circ_{Cu|Cu^{2+}}$  (oxidace) ale  $E^\circ_{Cl_2|2Cl^-} = E^\circ_{\frac{1}{2}Cl_2|Cl^-}$

**vodíková elektroda** vpravo (katoda) při  $25^\circ C$ : anoda necitlivá na  $H^+$ ,  $H_2$



$$E = 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H_2)^{1/2}}{a(H^+)} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a(H^+)$$

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

$Inx = \ln(10 \log x) = \ln 10 \cdot \log x$   
 $\log \equiv \log_{10}$

## Galvanické články: konvence, notace

5/30  
AB20

Elektrody (= poločlánky) mohou být odděleny póravou přepážkou, solným můstekem, membránou aj.

**Katoda**  $\Theta$  je vpravo (redukce)

**Anoda**  $\Theta$  je vlevo (oxidace)

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| Θ záporná elektroda (anoda) | Θ kladná elektroda (katoda)               |
| fázové rozhraní             | : kapalinové rozhraní (póravotá přepážka) |
| solný můstek                | :: polopropustná membrána                 |

### Příklady:

- $\Theta Cu(s) | CuCl_2(c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}) | Cl_2(p = 95 \text{ kPa}) | Pt \Theta$   
 $\Theta Ag(s) | AgCl(s) | NaCl(4 \text{ mol kg}^{-1}) | Na(Hg) | NaCl(0.1 \text{ mol kg}^{-1}) | AgCl(s) | Ag(s) \Theta$   
 $\Theta Pt | Sn^{2+}(0.1 \text{ mol dm}^{-3}) + Sn^{4+}(0.01 \text{ mol dm}^{-3}) || Fe^{3+}(0.2 \text{ mol dm}^{-3}) | Fe \Theta$

## Termodynamika vratného článku II

10/30  
AB20

**koná se elektrická práce**  $W_{el}$

**vratný děj za**  $[p, T]$

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

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

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

Zrada!

$$\underline{W_{obj}}$$

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

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

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

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

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

## Redukční potenciály mezi různými oxidačními čísly

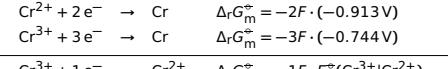
+ 11/30  
AB20

### Příklad.

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

Vypočtěte  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+})$ .

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



$$-1F \cdot E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) = -3F \cdot (-0.744 \text{ V}) + 2F \cdot (-0.913 \text{ V})$$

$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) = 3 \cdot (-0.744 \text{ V}) - 2 \cdot (-0.913 \text{ V}) = -0.406 \text{ V}$$

## Přírodopis elektrod

12/30  
AB20

● prvního druhu (jediná reakce mezi materiélem 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



## Elektrody prvního druhu

13/30  
AB20

● kationtová, kovová

oxidačně:  $\Theta \text{Zn}| \text{Zn}^{2+}$ , redukčně:  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  Θ  
pozn.: nikoliv Fe, Al + ionty - pokryjí se oxidem

● kationtová, amalgamová

ox.:  $\Theta \text{Na(Hg)}| \text{Na}^+$ , red.:  $\text{Na}^+ | \text{Na(Hg)}$  Θ

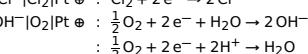
$$E_{\text{Na}^+|\text{Na}} = E^\circ_{\text{Na}^+|\text{Na}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na(Hg)}}}{a_{\text{Na}^+}}$$

Je-li amalgám kovem M nasycen, pak  $a_{\text{M(Hg)}}=1$

● kationtová plynová: vodíková

● aniontová plynová: chlorová, kyslíková ↗

$\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt} \oplus : \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

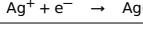


● aniontová nekov/iontová:  $\text{Br}^-|\text{Br}_2|\text{Pt} \oplus$

## Elektrody druhého druhu

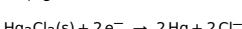
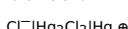
14/30  
AB20

● chloridostříbrná (argentochloridová)

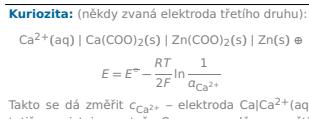
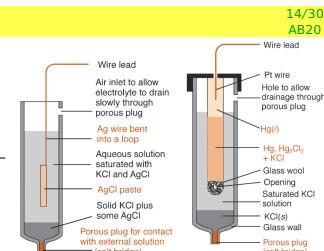
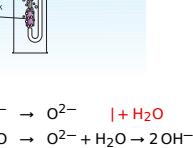
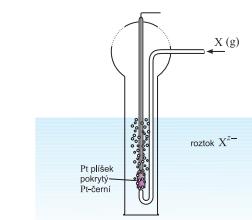


$$\begin{aligned} \text{AgCl(s) + e}^- \rightarrow \text{Ag + Cl}^- \\ E^\circ_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ = E^\circ_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

● kalomelová



Využití: referenční elektrody

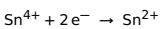
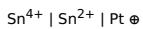


Takto se dá změnit  $c_{\text{Ca}^{2+}}$  - elektroda  $\text{Ca}|\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  totíž neexistuje, protože Ca se ve vodě rozpouští. Výhodnější jsou však iontově selektivní elektrody.

## Redox elektrody

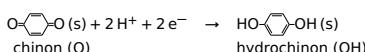
15/30  
AB20

● různé oxidační stupně kovu:



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

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



Nernstova rovnice pro poločánek:

$$E_{\text{Q/HQ}} = E^\circ_{\text{Q/QH}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{QH}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = E^\circ_{\text{Q/HQ}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

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

Využití: měření pH

## Iontově selektivní elektrody

Membrána propustná jen pro některé ionty

### Skleněná elektroda

Membrána ze speciálního tenkého skla „propouští  $\text{H}^+$ “ (presněji: převod pomocí  $\text{Na}^+$  aj.). Rozdíl chemického potenciálu na obou stranách membrány:

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

je v rovnováze kompenzován elektrickou prací  $-FE$ .

Platí tedy opět Nernstova rovnice

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

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



16/30  
AB20

## Přírodopis článku

Podle zdroje  $\Delta G$ :

● chemické články

● koncentrační články

- elektrolytové

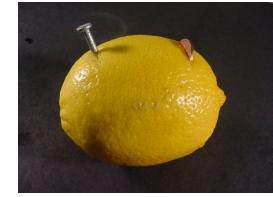
- elektrodové

Podle převodu iontů membránou, solným můstekm aj.:

● bez převodu

● s převodem

Chemický článek bez převodu:



17/30  
AB20

## Chemický článek bez převodu

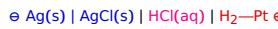
● Jeden elektrolyt s ponořenými elektrodami.

Příklad. Na vrcholu Sněžky (1602 m n.m.) jsme do roztoku HCl ( $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) ponořili platinovou elektrodu sycenou vodíkem a stříbrný drát pokrytý AgCl. Standardní redukční napětí argentochloridové elektrody je 0.222 V ( $p^{\text{st}} = 101325 \text{ Pa}$ ). Jaké napětí naměříme? V TV 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  $9.809 \text{ m s}^{-2}$ .



18/30  
AB20

## Výpočet



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

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

$$E_{\text{anoda}}^{\text{red}} = E^\circ_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{1F} \ln [\text{Cl}^-] = 0.222 - \frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \ln 0.01 = 0.3403 \text{ V}$$

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

$$E_{\text{katoda}}^{\text{red}} = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{\sqrt{p(\text{H}_2)/p^{\text{st}}}}{[\text{H}^+]} = -\frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \ln \frac{\sqrt{83125/101325}}{0.01} = -0.1157 \text{ V}$$

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

To je ale záporné ⇒ musíme prohodit katodu a anodu

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

## Chemický článek s převodem

20/30  
AB20

● Kapalinové rozhraní:

- stabilizované gravitačně a elektrolýzou

- póravatí přepážka (:)

Neplatné dílo (difuze) ⇒ kapalinový (difuzní) potenciál

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

Příklad: Daniellův článek (1836)



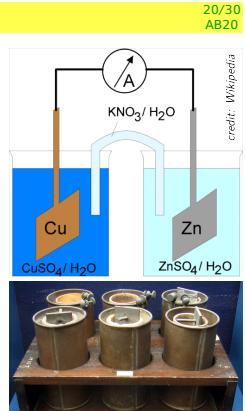
● Polopropustná membrána (||) a více procházejících iontů ⇒ neplatné

Kuriozita: Elektrodový koncentrační článek

$$\Theta \text{Pt}-\text{H}_2(p_1) | \text{HCl(aq)} | \text{H}_2(p_2)-\text{Pt} \oplus$$

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

⇒ Uvedená polarita je pro  $p_1 > p_2$



20/30  
AB20

## Baterie

,baterie“ = soustava elektrochemických článků

Nejobvyklejší typy:

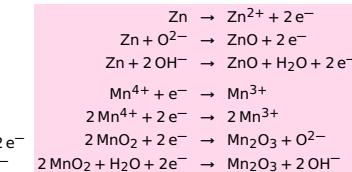
Alkalický článek (Zn prášek, burel + uhlík)



Lithiové články (lithium je lehké a má vysoký potenciál)

Elektrolyt = sůl (např. LiBF<sub>4</sub>) v organickém polárním rozpouštědle.

Různé varianty, např.:



21/30  
AB20

## Kinetika elektrodyových dějů

Elektrodyová 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.

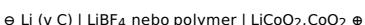
Když to někde vázne (řídí děj), nastává **polarizace elektrod**:

koncentrační polarizace (1., 7.)

chemická polarizace („otrava“ produkty reakce)

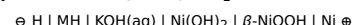
## Akumulátory

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

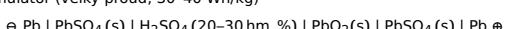


Katoda ( $\oplus$ ): např. (ve vybité formě) LiCoO<sub>2</sub> = vrstvy CoO<sub>2</sub> interkalované vrstvami Li<sup>+</sup>  
Nabíjení: Li<sup>+</sup> do roztoku, Co<sup>III</sup> na Co<sup>IV</sup>

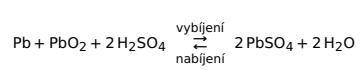
Ni-MH: vodík v metal hydridu (M = LaNi<sub>5</sub>, CeAl<sub>5</sub>, TiNi<sub>2</sub> ...)



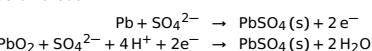
olověný akumulátor (velký proud, 30–40 Wh/kg)



Celková reakce je



a po rozepsání na anodu a katodu



22/30  
AB20

## Přepětí

**Přepětí (overpotential)  $\eta$**  je napětí, o které musíme zvýšit napětí oproti rovnovážnému, aby probíhala elektrolýza.  
(Elektrochemická analogie aktivační energie.)

závisí na materiálu elektrod

(vodík na Pt černí:  $-0.07\text{ V}$ , Pt:  $-0.16\text{ V}$ , Pb:  $-0.71\text{ V}$ , Hg:  $-0.85\text{ V}$ )

klesá mírně s teplotou

závisí poněkud na proudové hustotě ( $\eta \approx a + b\ln j$ )

zvyšuje spotřebu energie při elektrolýze

u výroby vodíku elektrolýzou vody je problém hlavně v anodě

vysoké přepětí vodíku na kovech umožňuje vybíjet i méně ušlechtile kovy (elektrolýza, Pb akumulátor); některé látky (i bio) katalyzují vývoj vodíku  $\Rightarrow$  přepětí lze využít analyticky

27/30  
AB20

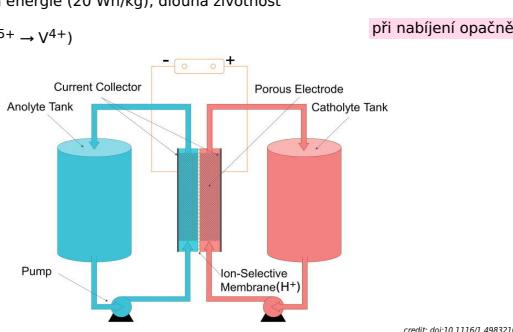
## Průtokový akumulátor

vanadový redoxní průtokový akumulátor

stacionární, malá hustota energie (20 Wh/kg), dlouhá životnost

anoda:  $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$

katoda:  $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}^{2+}$  ( $\text{V}^5+ \rightarrow \text{V}^4+$ )



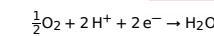
23/30  
AB20

## Koroze a ochrana proti ní

### Koroze

anodická fáze: kov se rozpouští (a nabíjí se záporně),  $\text{e}^- \downarrow$

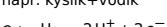
katodická fáze: zás. inhikor



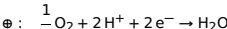
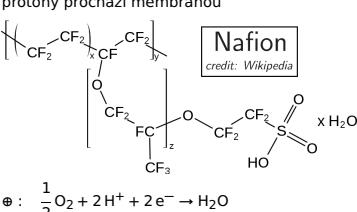
28/30  
AB20

## Palivové články

např. kyslík+vodík



protony prochází membránou



drahé katalyzátory (Pt)

požadavky na čistotu (CO)

skladování vodíku (tlaková nádoba, kapalný, hydrydy, článek na isopropanol)

MOF – adsorbovaný, chemicky)



24/30  
AB20

## Elektroanalytické metody

coulometrie – měří se proud či náboj pro danou chemickou přeměnu

stanovení prošlého náboje (kalibrace ampérmetrů)

coulometrická titrace (konstantní proud, měří čas do bodu ekvivalence)

potenciometrie – měří se napětí (článek), v (téma) bezproudovém stavu stanoví se aktivita/koncentrace látky a z ní např.:

pH (sklenívání elektroda, chinhodynamová, vodíková)

koncentrace dalších iontů

stanovení konstanty kyselosti

stanovení součinu rozpustnosti

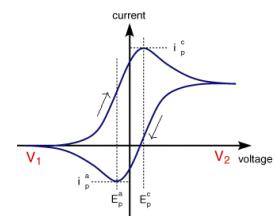
stanovení aktivitních koeficientů

potenciometrická titrace (pH aj.)

voltametrije – měří se závislost proudu na napětí:

cyklická voltametrije → → → → → → → → → → → → → →

polarografie

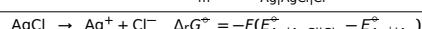
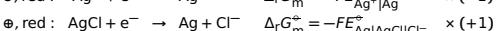
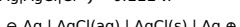


29/30  
AB20

## Součin rozpustnosti

25/30  
AB20

Příklad. Stanovte součin rozpustnosti AgCl ze standardních redukčních potenciálů při  $25^\circ\text{C}$ . Data:  $E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.799\text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-) = 0.222\text{ V}$ .



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

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

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

v podmínce rovnováhy

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

## Polarografie

30/30  
AB20

Voltammetrická technika se rtut'ovou 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  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

