

## 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 kovu se elektrony pohybují opačným směrem než elektrický proud.

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

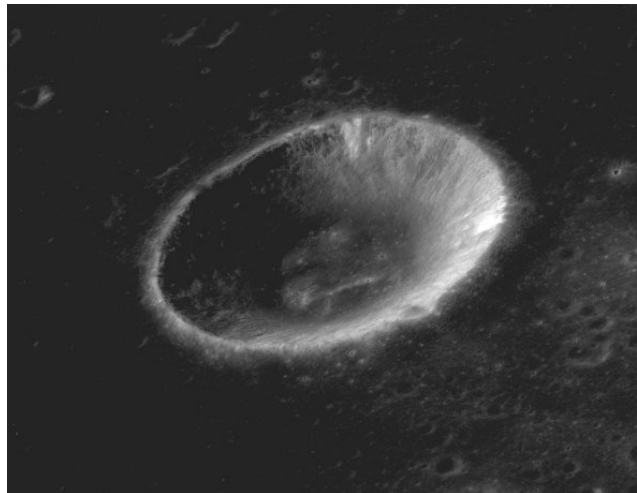
A: Nikolay Nikolayevich Beketov

R: Николай Николаевич Бекетов

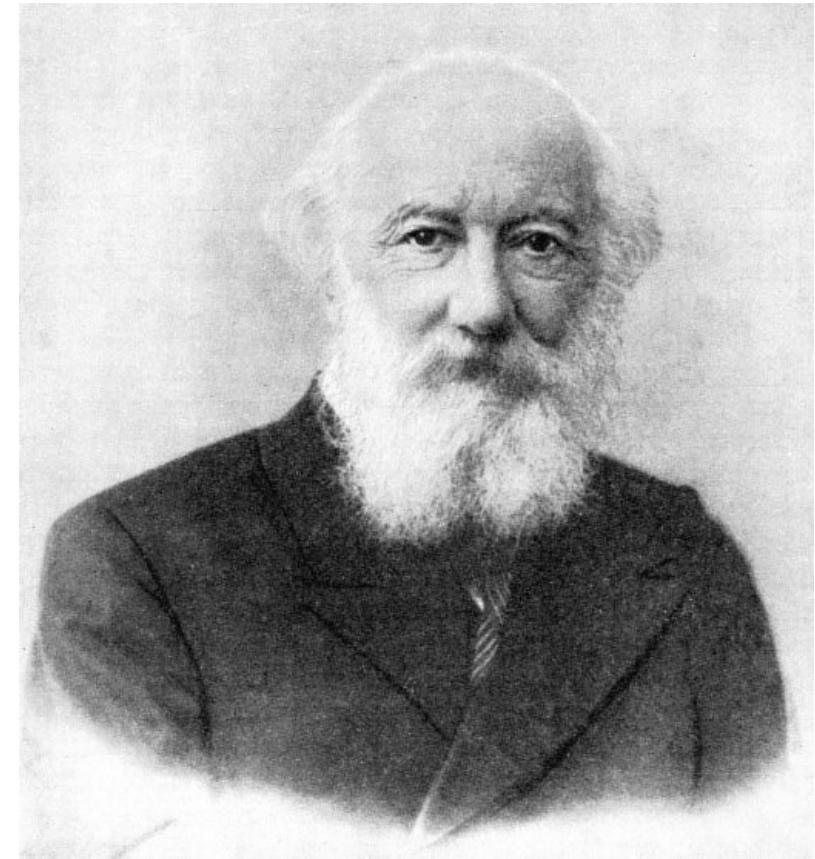
U: Микола Миколайович Бекетов

syn: architekt Alexej Nikolajevič Beketov

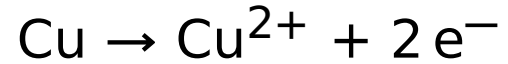
→ → → → →



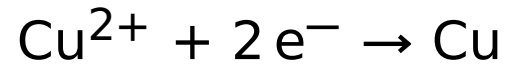
kráter Beketov na Měsíci (ø 8 km) →



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



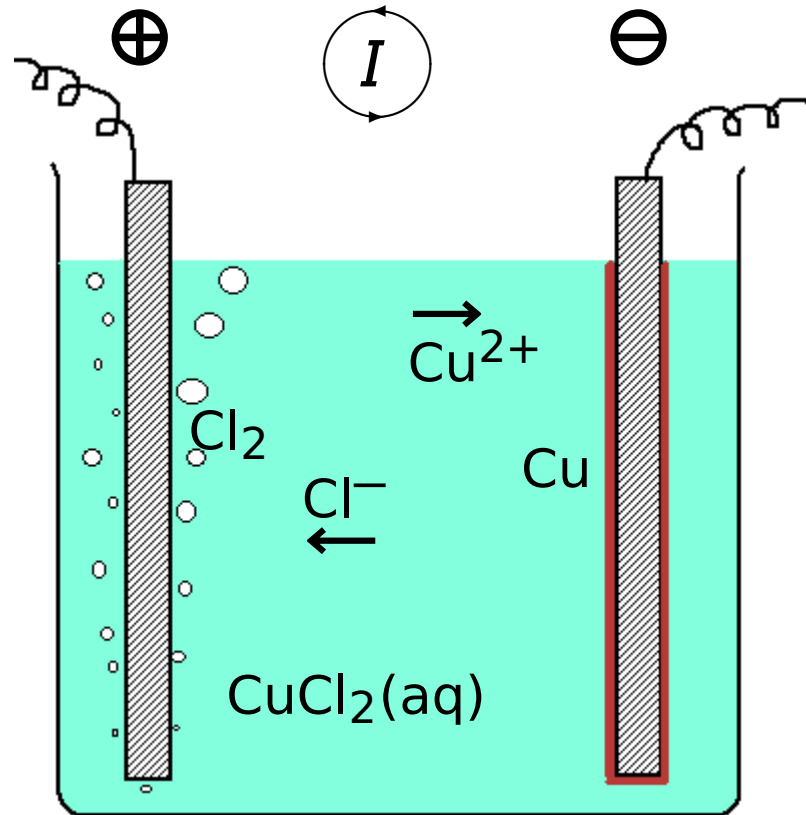
- **katoda** = elektroda, ze které odtéká konvenční proud  
chemie: na které dochází k **redukci**



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

Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.

elektrolytický článek

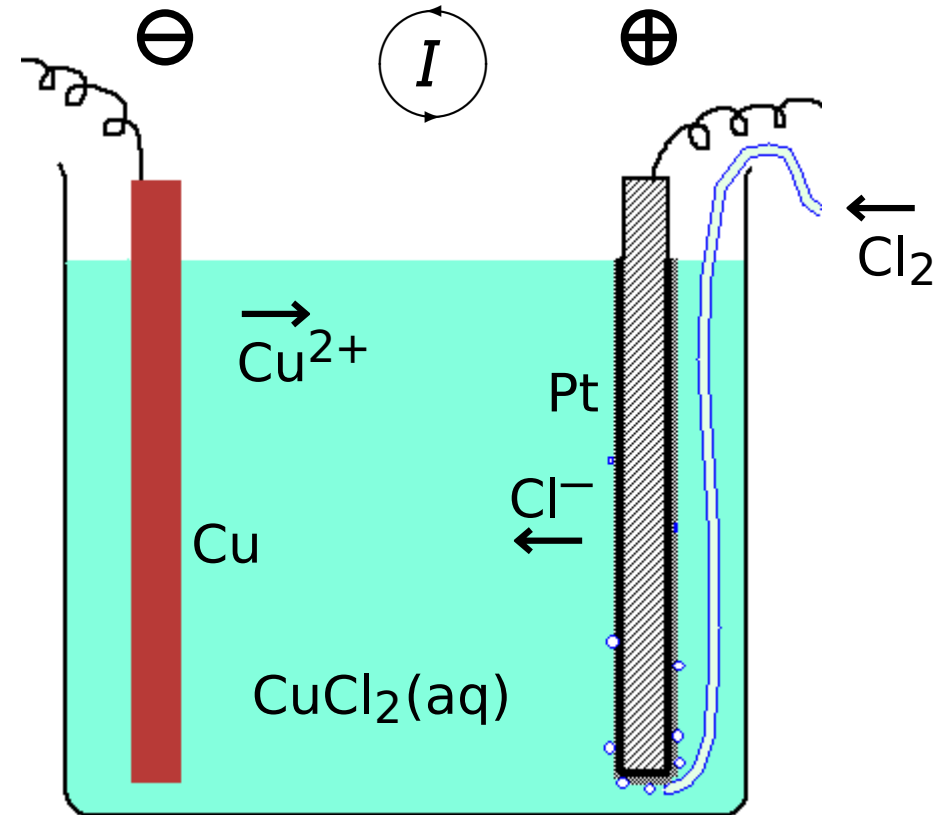


anoda

katoda

„anionty jdou k anodě“

galvanický článek



anoda

katoda

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

● Katoda  $\oplus$  je vpravo (redukce)

● Anoda  $\ominus$  je vlevo (oxidace)

$\ominus$  záporná elektroda (anoda)

| fázové rozhraní

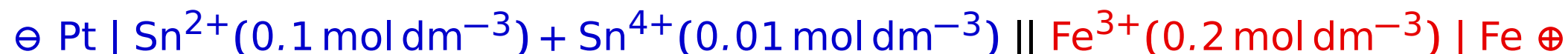
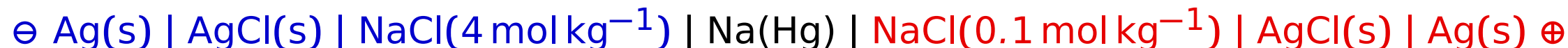
|| solný můstek

$\oplus$  kladná elektroda (katoda)

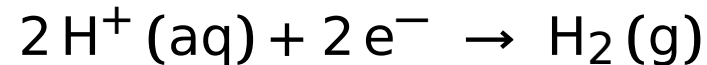
: kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)

:: polopropustná membrána

## Příklady:

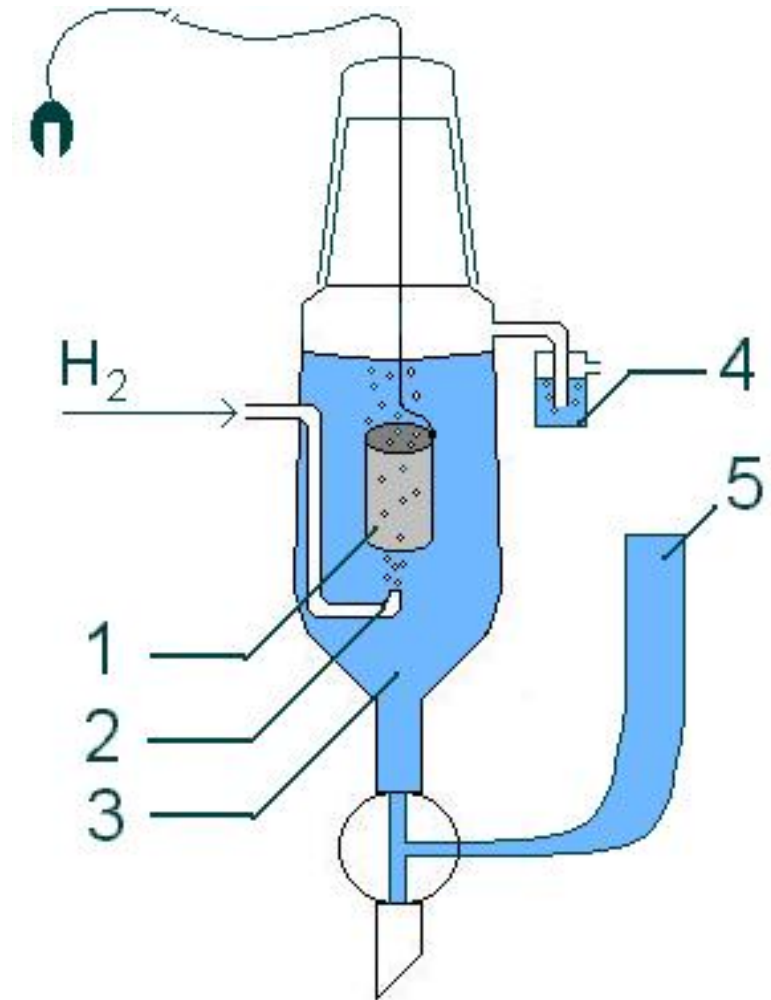


- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla (EMS), *cell potential (electromotive force, emf)*
- Nutno měřit v bezproudovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit\* napětí jedné elektrody  $\Rightarrow$  nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, což 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, sycený vodíkem
- značení:  $E$ ,  $\mathcal{E}$ ,  $\Delta\phi$ ; ve fyzice  $U$



credit: wikipedia

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

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

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

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

Jestliže reakce píšeme redukčně:  
reakce = (redukce na katodě) – (redukce na anodě)

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

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



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

$\Delta_r G_m^\ominus \equiv -zFE^\ominus$

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

⇒ **Nernstova rovnice**

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

Rovnovážná konstanta:

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

**1.+2. zákon:**  $dU = TdS + \delta W$

**Gibbsova energie:**  $G = U + pV - TS$

$$\delta W = -p dV + \delta W_{\text{jiná než objemová}}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \delta W_{\text{jiná než objemová}}$$
$$= \delta W_{\text{jiná než objemová}} \quad [T, p]$$

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“

Výpočet  $E^\ominus$  z tabulkových hodnot

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

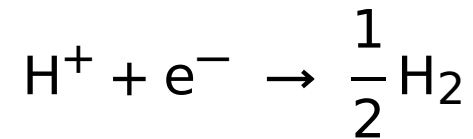


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \text{nebo pro rovnici zapsanou jako } \text{ox} \rightarrow \text{red: } E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$


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

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

- vodíková elektroda vpravo (katoda) při 25 °C:  
 anoda necitlivá na  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$



$$\begin{aligned} E &= 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{a(\text{H}_2)^{1/2}}{a(\text{H}^+)} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \\ &= \text{const} + \ln 10 \frac{RT}{F} \log a(\text{H}^+) = \text{const} - 0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH} \end{aligned}$$

Elektron  $\text{e}^-$  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 solvatovaný elektron (modrý roztok v  $\text{NH}_3$  (l)) nebo volný elektron v plazmatu je částice a má aktivitu.

$$\begin{aligned} \ln x &= \ln(10^{\log x}) = \ln 10 \cdot \log x \\ \log &\equiv \log_{10} \end{aligned}$$

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

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

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

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

Zrada!

$$\begin{aligned} \Delta_r U &= Q + W = Q - p\Delta_r V + W_{el} \\ \Delta_r H &= \Delta_r U + \Delta_r(pV) \stackrel{[p]}{=} \Delta_r U + p\Delta_r V = Q + W_{el} \end{aligned}$$

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

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

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

## Příklad.

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

Vypočtete  $E^\ominus(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+})$ .

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



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

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

- 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



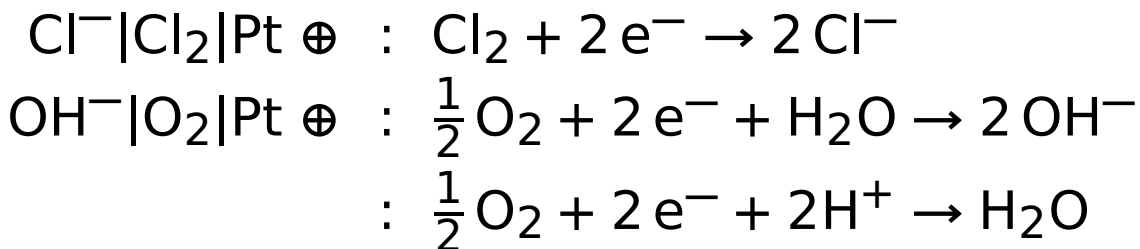
- kationtová, kovová  
oxidačně:  $\ominus \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ , redukčně:  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn} \oplus$   
pozn.: nikoliv Fe, Al + ionty – pokryjí se oxidem

- kationtová, amalgamová  
ox.:  $\ominus \text{Na}(\text{Hg})|\text{Na}^+$ , red.:  $\text{Na}^+|\text{Na}(\text{Hg}) \oplus$

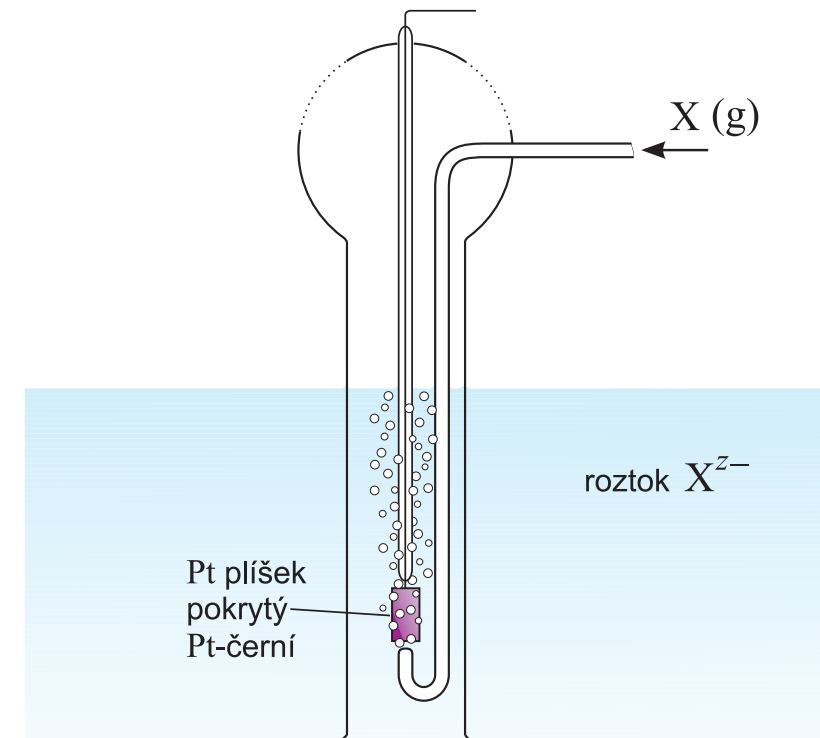
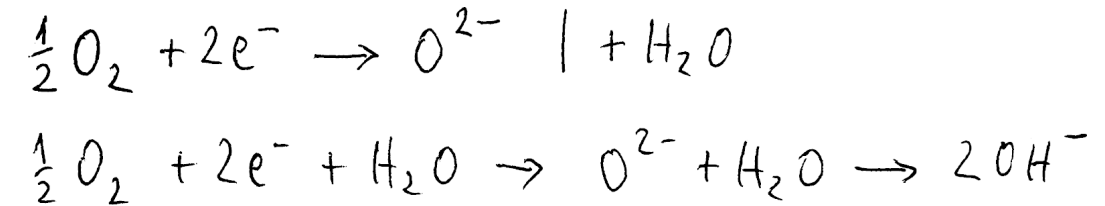
$$E_{\text{Na}^+|\text{Na}} = E_{\text{Na}^+|\text{Na}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}(\text{Hg})}}{a_{\text{Na}^+}}$$

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

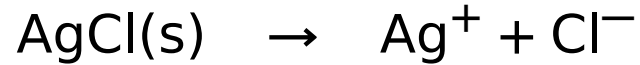
- kationtová plynová: vodíková
- aniontová plynová: chlorová, kyslíková  $\longrightarrow$



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

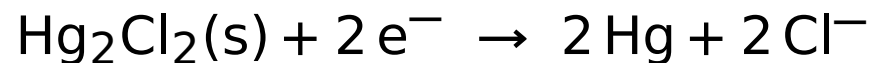


● chloridostříbrná (argentochloridová)

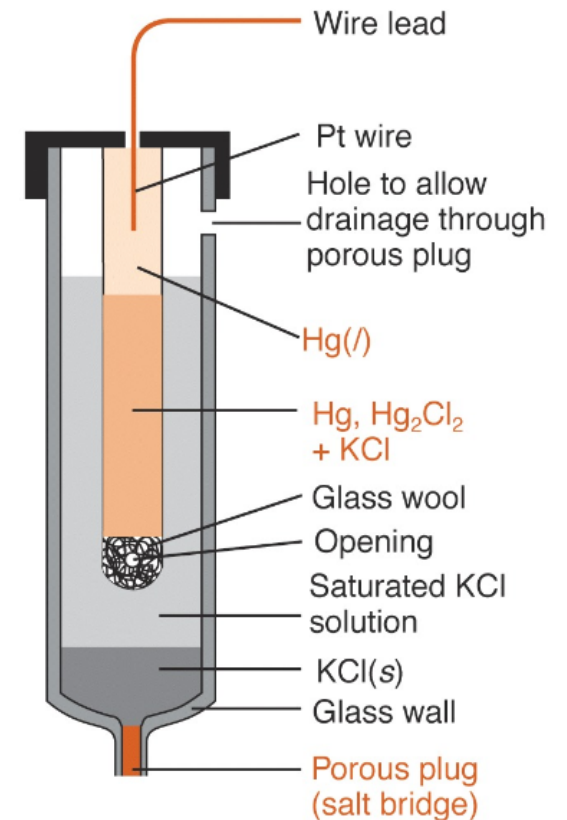
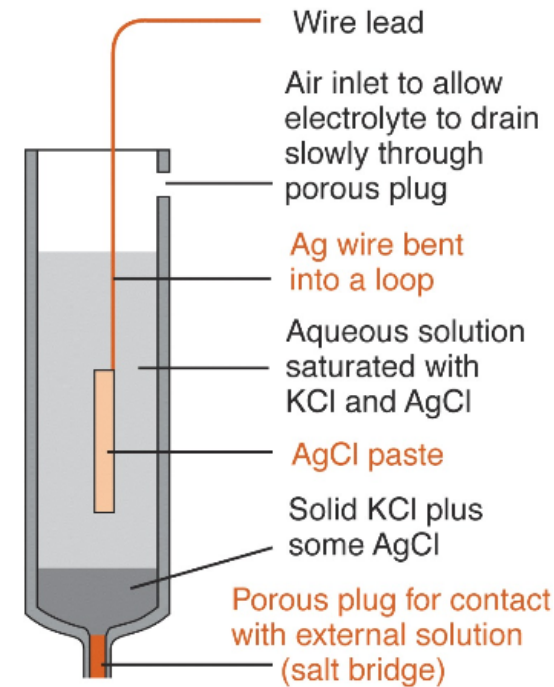


$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Cl}^-} &= E_{\text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ &= E_{\text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

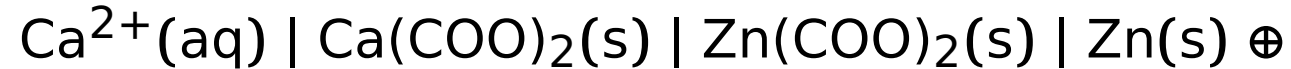
● kalomelová



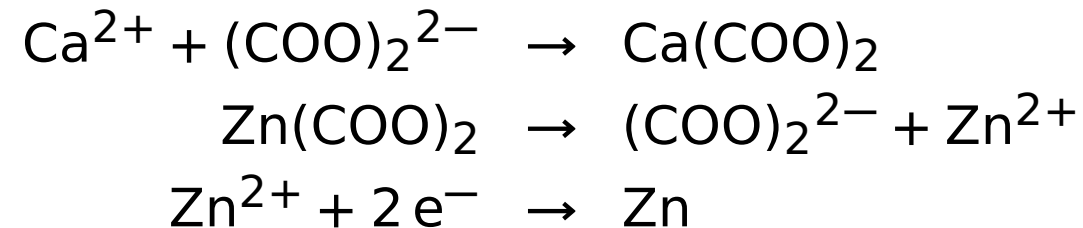
**Využití:** referenční elektrody



Pozor, názvosloví není jednotné!



Tři reakce:

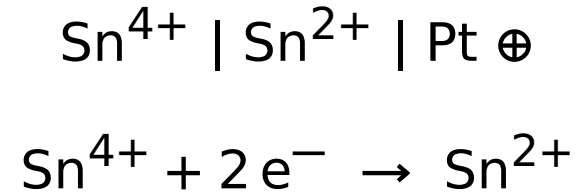


$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

Takto se dá změřit  $c_{\text{Ca}^{2+}}$  – elektroda  $\text{Ca} \mid \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  totiž neexistuje, protože Ca se ve vodě rozpouští.

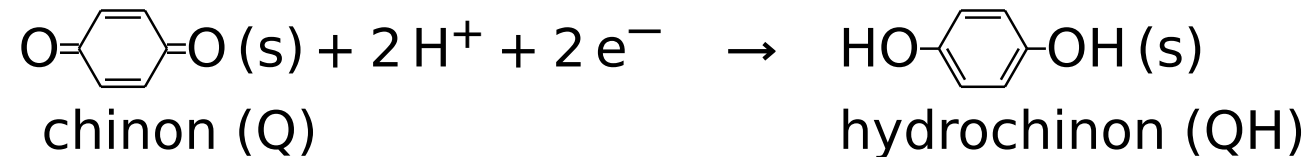
(Výhodnější jsou však iontově selektivní elektrody.)

● různé oxidační stupně kovu:



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

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



Nernstova rovnice pro poločlánek:

$$E_{\text{Q}|\text{QH}} = E_{\text{Q}|\text{QH}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{QH}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = E_{\text{Q}|\text{QH}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$
$$\doteq (0.699 - 0.059 \cdot \text{pH}) \text{V}$$

Využití: měření pH



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:

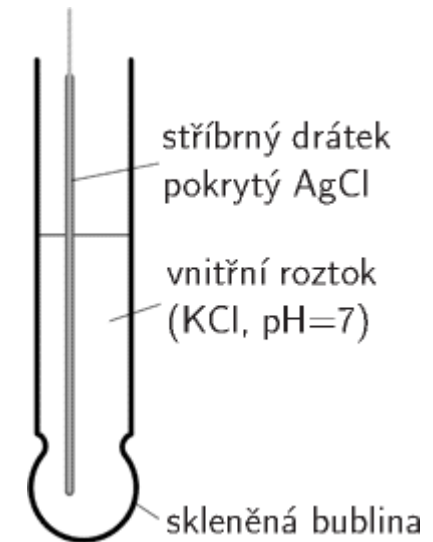
$$\begin{aligned} \mu(H^+, \odot) - \mu(H^+, \text{elektroda}) \\ = \frac{1}{RT} \ln \frac{a(H^+, \odot)}{a(H^+, \text{elektroda})} \end{aligned}$$

je v rovnováze kompenzován elektrickou prací  $-FE$ .

Platí tedy opět Nernstova rovnice

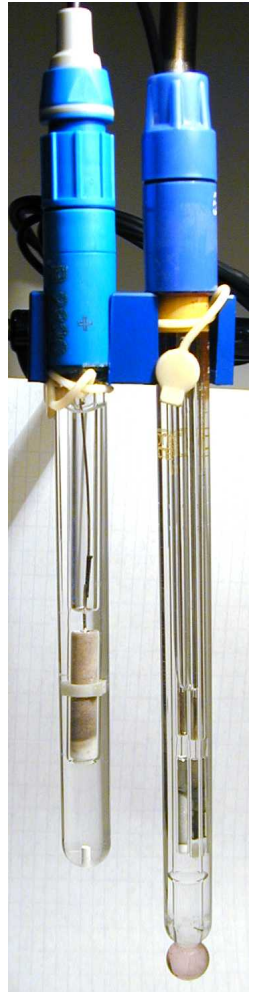
$$E = \text{konst} - \frac{RT}{F} \ln a(H^+, \odot) = \text{konst} - \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$$

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



credit: [www.ph-meter.info](http://www.ph-meter.info)

referenční  
argento-  
chloridová ↗  
skleněná →



credit: [wikipedia](https://www.wikipedia.org/)

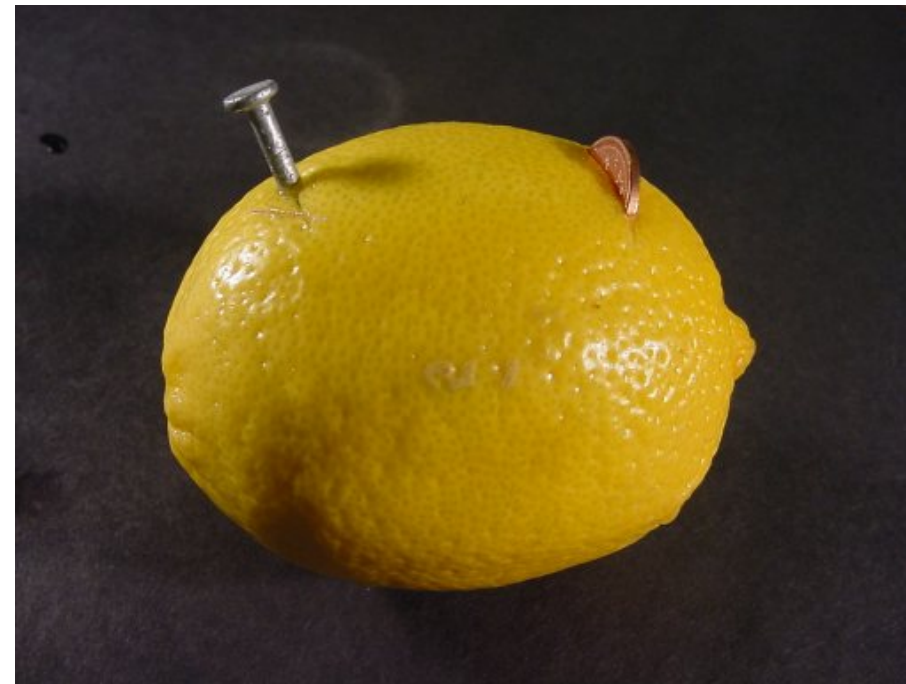
Podle zdroje  $\Delta G$ :

- chemické články
- koncentrační články
  - elektrolytové
  - elektrodové

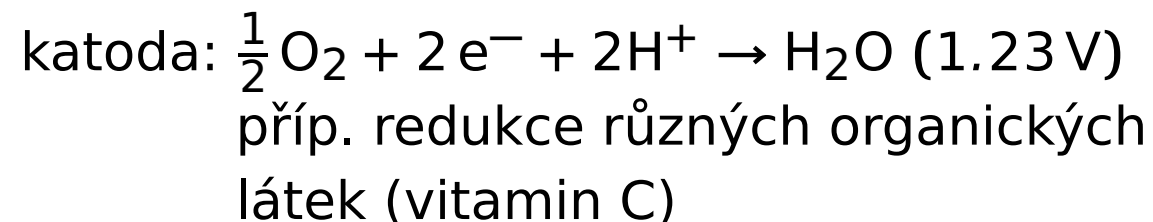
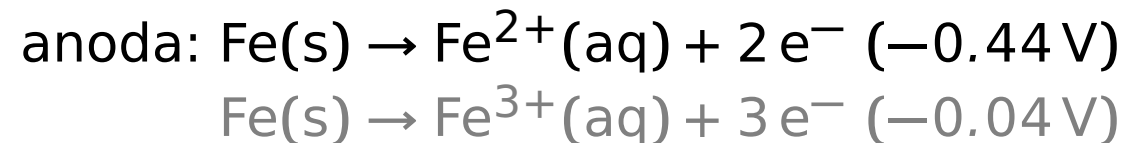
Podle převodu iontů membránou, solným můstkem aj.:

- bez převodu
- s převodem

Chemický článek bez převodu:



*credit: payitoweb.blogspot.com*



● 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 drátek pokrytý AgCl. Standardní redukční napětí argentochloridové elektrody je  $0.222 \text{ V}$  ( $p^{\text{st}} = 101325 \text{ Pa}$ ). Jaké napětí naměříme? V TV hlásili tlak  $999 \text{ mbar}$  (přepočteno na hladinu moře). Teplota vzduchu ( $\bar{M} = 29 \text{ g mol}^{-1}$ ) byla  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tíhové zrychlení v Peci pod Sněžkou (cca 800 m nad mořem) je  $9.809 \text{ m s}^{-2}$ .

$$p = 83128 \text{ Pa}$$
$$0.4561 \text{ V } (\gamma = 1)$$
$$0.4616 \text{ V (Debye-Hückel)}$$





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

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

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

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

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

$$E_{\text{katoda}}^{\text{red}} = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{\sqrt{p(\text{H}_2)/p^{\text{st}}}}{[\text{H}^+]} = -\frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \ln \frac{\sqrt{83128/101325}}{0.01} = -0.1157 \text{ V}$$

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

To je ale záporné  $\Rightarrow$  musíme prohodit katodu a anodu



- Kapalinové rozhraní:
  - stabilizované gravitačně a elektrolýzou
  - pórovitá přepážka (:)

**Nevratné** děje (difuze) ⇒ **kapalinový (difuzní) potenciál**

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

**Příklad:** Daniellův článek (1836)



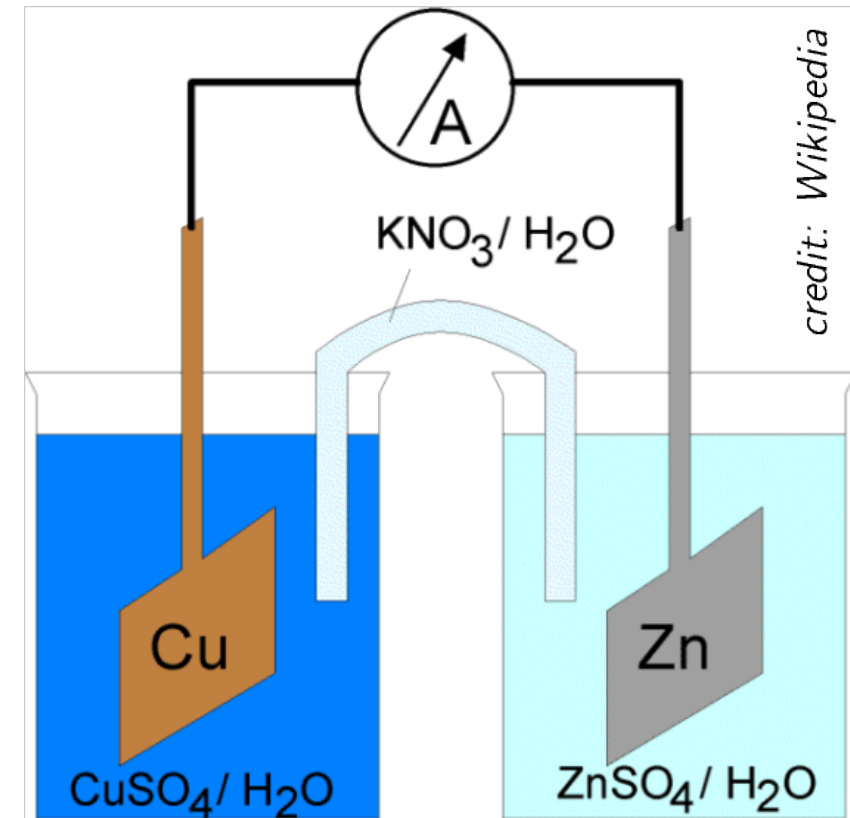
- Polopropustná membrána (:::) a více procházejících iontů  
⇒ **nevratné**

**Kuriozita:** Elektrodový koncentrační článek



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

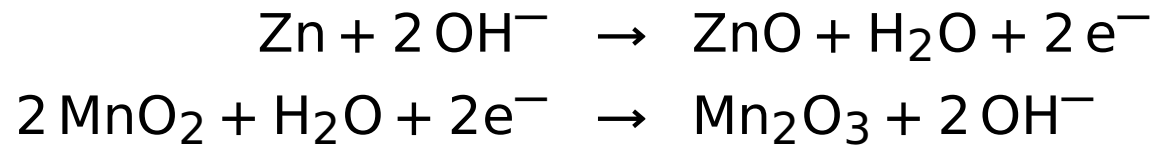
⇒ Uvedená polarita je pro  $p_1 > p_2$



„baterie“ = soustava elektrochemických článků

Nejobvyklejší typy:

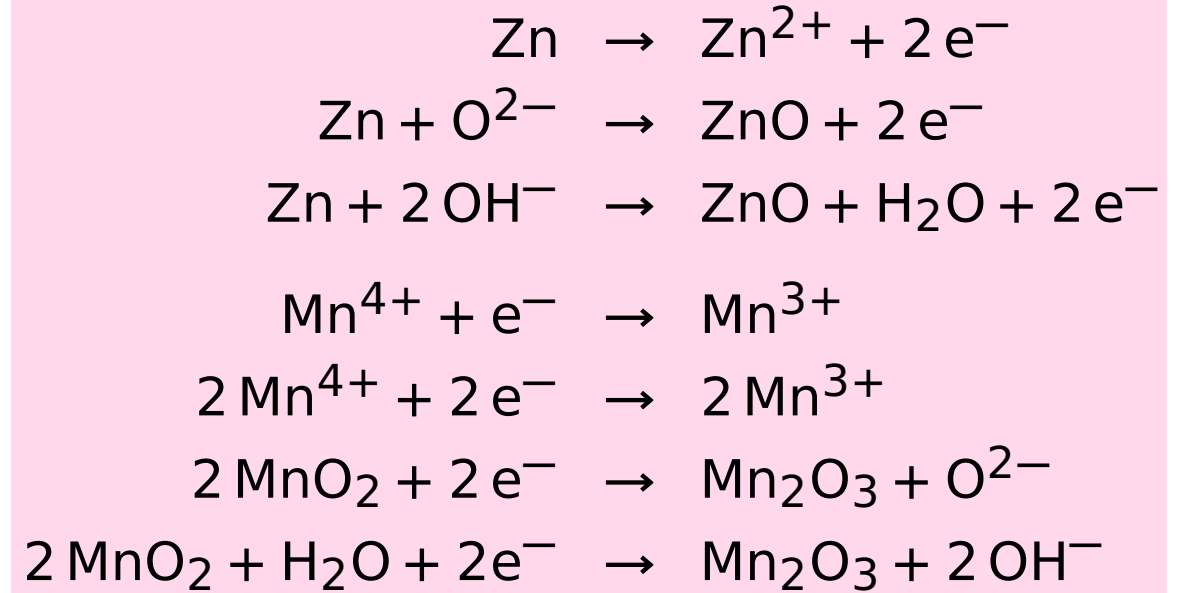
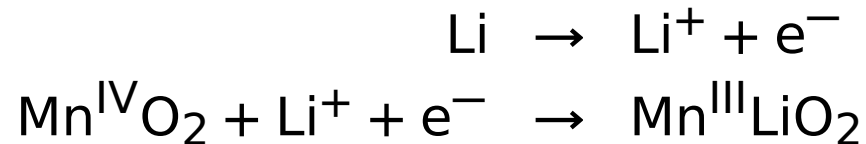
- Alkalický článek (Zn prášek, burel + uhlík)



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

Elektrolyt = sůl (např.  $\text{LiBF}_4$ ) v organickém polárním rozpouštědle.

Různé varianty, např.:



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



Katoda ( $\oplus$ ): např. (ve vybité formě)  $\text{LiCoO}_2$  = vrstvy  $\text{CoO}_2$  interkalované vrstvami  $\text{Li}^+$   
Nabíjení:  $\text{Li}^+$  do roztoku,  $\text{Co}^{\text{III}}$  na  $\text{Co}^{\text{IV}}$

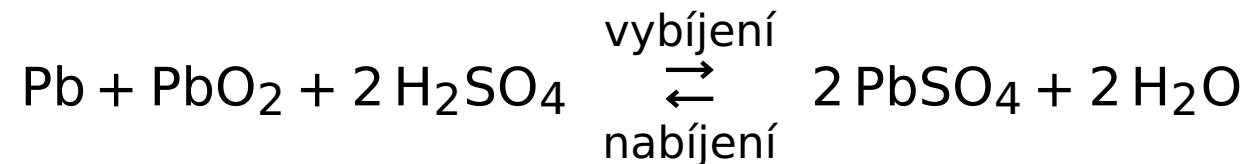
- Ni-MH: vodík v metal hydridu ( $\text{M} = \text{LaNi}_5, \text{CeAl}_5, \text{TiNi}_2 \dots$ )



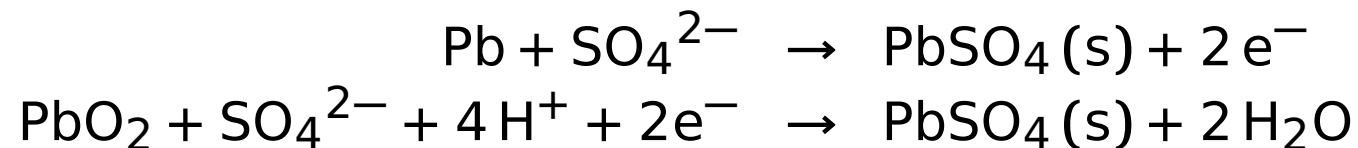
- olověný akumulátor (velký proud, 30–40 Wh/kg)



Celková reakce je

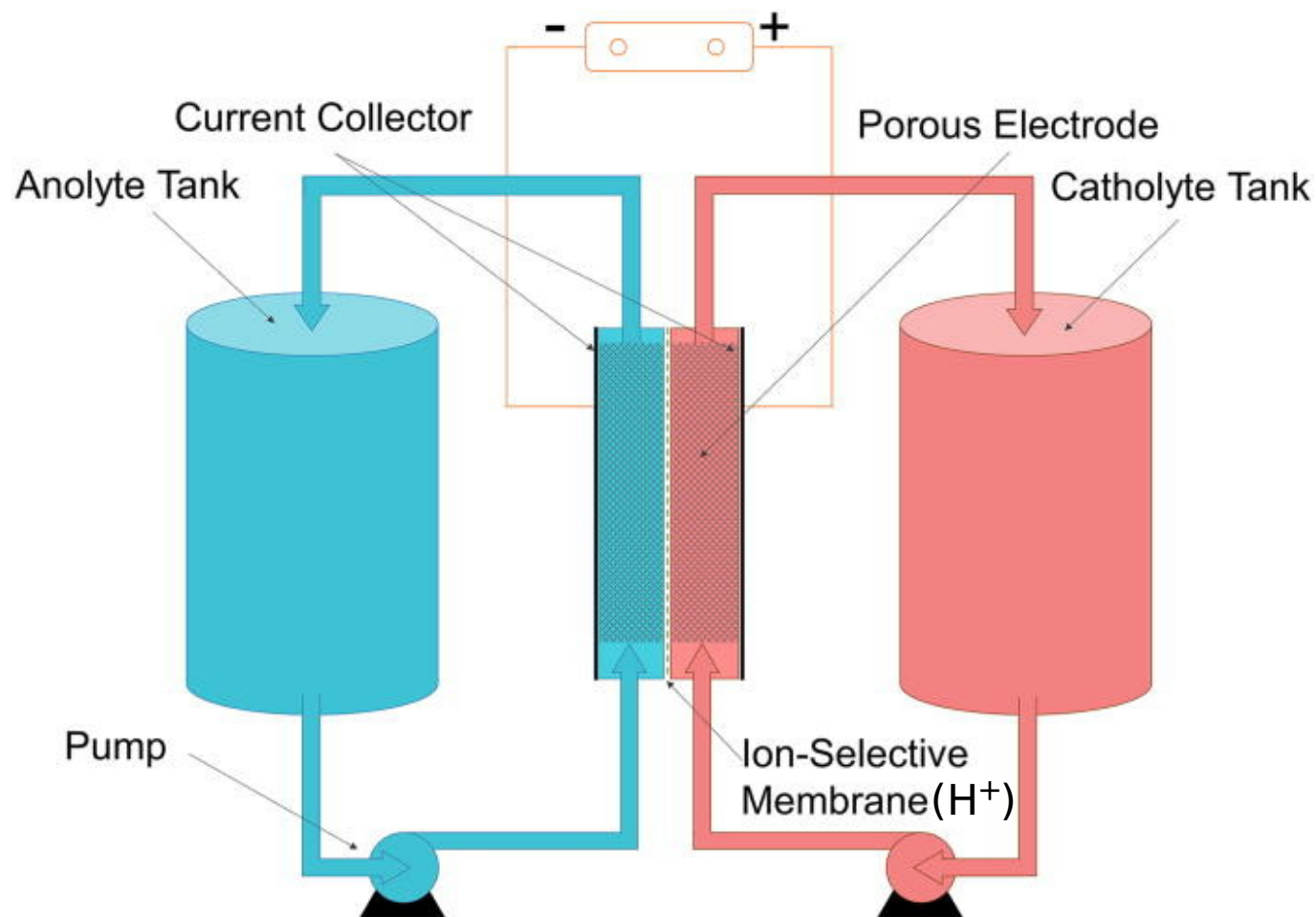


a po rozepsání na anodu a katodu



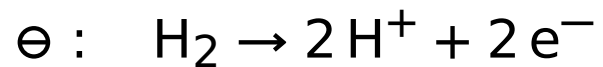
- vanadový redoxní průtokový akumulátor  
stacionární, malá hustota energie (20 Wh/kg), dlouhá životnost  
anoda:  $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$   
katoda:  $VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$  ( $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ )

při nabíjení opačně

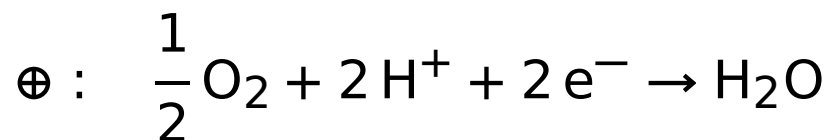
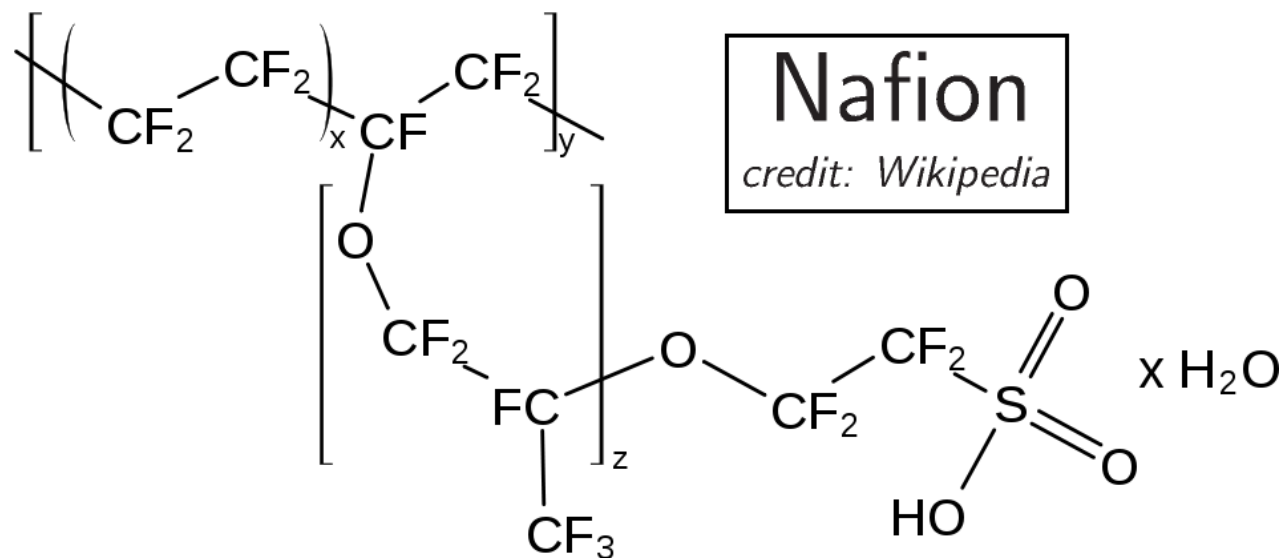




např. kyslík+vodík



protony prochází membránou



drahé katalyzátory (Pt)

požadavky na čistotu (CO)

skladování vodíku (tlaková nádoba, kapalný, hydridy,

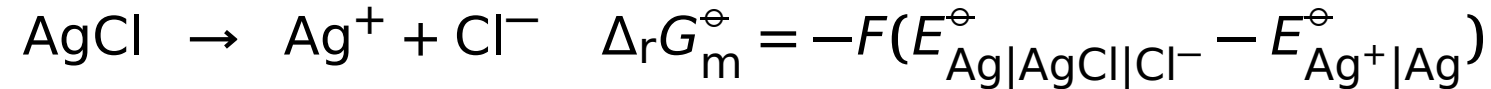
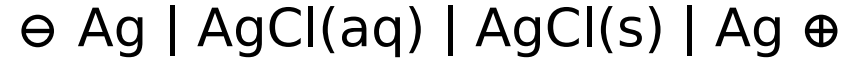
MOF – adsorbovaný, chemicky)



článek na isopropanol

**Příklad.** Stanovte součin rozpustnosti AgCl ze standardních redukčních potenciálů při 25 °C.

Data:  $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-) = 0.222 \text{ V}$ .



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

Pro článek nakrátko (virtuální Ag v  $\ominus \text{ AgCl}$ ) 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

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

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 vážne (řídící děj), nastává **polarizace elektrod**:

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

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

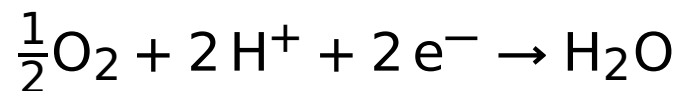
(Elektrochemická analogie aktivační energie.)

- závisí na materiálu elektrod  
(vodík na Pt 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 elektrolýze  
u výroby vodíku elektrolýzou vody je problém hlavně v anodě
- ⊕ vysoké přepětí vodíku na kovech umožňuje vybíjet i méně ušlechtilé kovy (elektrolýza, Pb akumulátor); některé látky (i bio) katalyzují vývoj vodíku  $\Rightarrow$  přepětí lze využít analyticky

## Koroze

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

- katodická fáze: zás. inhikor



## Katodická ochrana

- pasivní – vodivě 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 nabijeme  $\ominus$ , rozpouští se anoda  $\oplus$  (trubky v zemi, až 50 V a 50 A)



credit: Rémi Kaupp (Wikimedia Commons)



**coulometrie** – měří se proud či náboj pro danou chemickou přeměnu

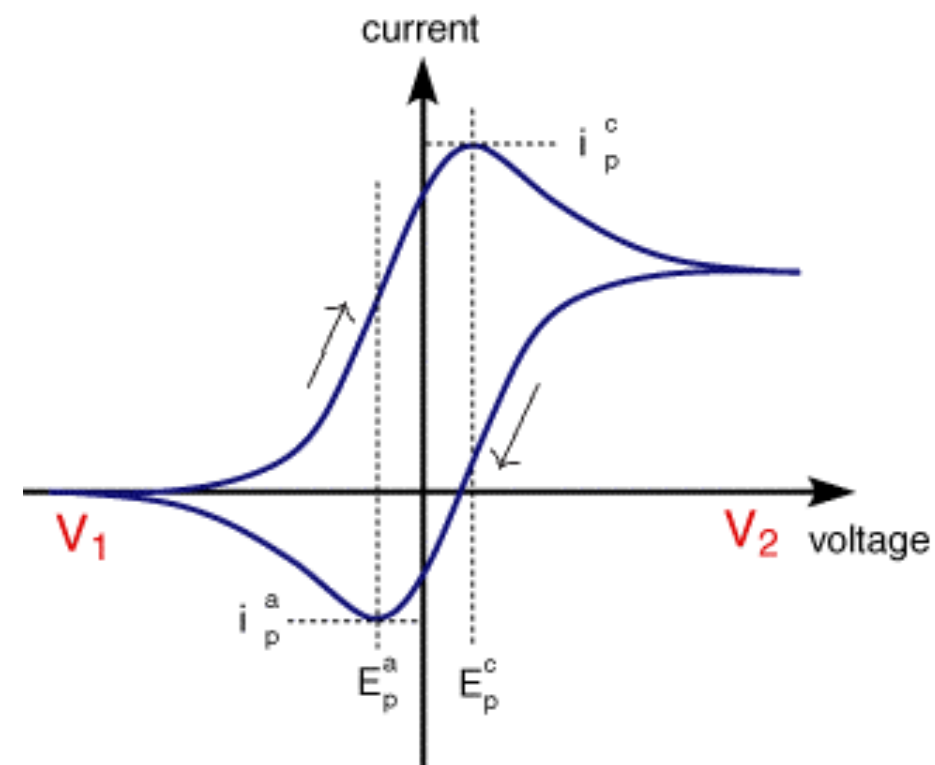
- stanovení prošlého náboje (kalibrace ampérmetrů)
- coulometrická titrace (konstantní proud, měřím čas do bodu ekvivalence)

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

- pH (skleněná elektroda, chinhydronová, vodíková)
- koncentrace dalších iontů
- stanovení konstant kyselosti
- stanovení součinnů rozpustnosti
- stanovení aktivitních koeficientů
- potenciometrické titrace (pH aj.)

**voltametrie** – měří se závislost proudu na napětí:

- cyklická voltametrie → → → → → → → → → → → → → → → →
- 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  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

