

Elektrochemie

s.1
B11

10. prosince 2008

Předmět elektrochemie:

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

Vodiče:

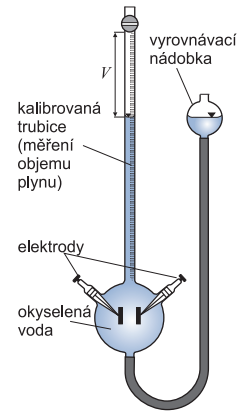
- I. třídy – vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky (kovy, grafit, polovodiče)
- II. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů (iontové roztoky, taveniny solí)
- III. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů (plazma)

Coulometrie

s.5
B11

- Coulometr na stříbro
katoda: Pt
elektrolyt: AgNO₃
anoda: Ag
- Coulometr na měď
katoda: Cu
elektrolyt: CuSO₄ + H₂SO₄ + ethanol
anoda: Cu
- Coulometr na třaskavý plyn
katoda: inertní
elektrolyt: okyselená voda
anoda: inertní

Příklad. Jaký proud procházel coulometrem, jestliže za 30 minut vzniklo 45 cm³ třaskavého plynu? Teplota 25 °C, tlak 99.2 kPa, tlak nasycených par vody 3.2 kPa.



Elektrolytický a galvanický článek

s.2
B11

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

Elektrody

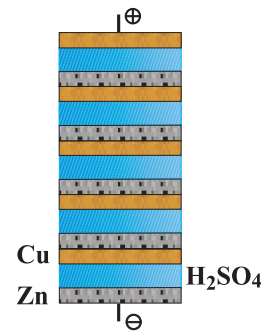
- **anoda** = elektroda, na které dochází k **oxidaci** (odnímání elektronů)
Cu → Cu²⁺ + 2 e⁻
2 Cl⁻ → Cl₂ + 2 e⁻
- **katoda** = elektroda, na které dochází k **redukci** (příjem elektronů)
Cu²⁺ + 2 e⁻ → Cu
Cl₂ + 2 e⁻ → 2 Cl⁻

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

Rada napětí kovů

s.6
B11

Voltův sloup:



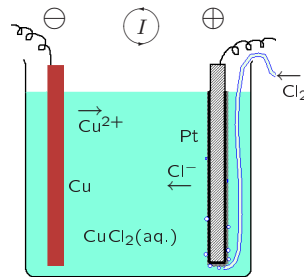
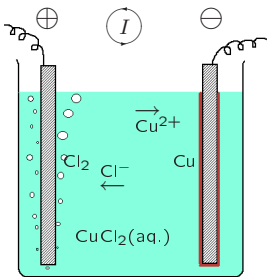
⊖ Ca, Al, Mn, Cr, Zn, Cd, Fe, Pb, Cu, Ag, Au ⊕

Anoda a katoda

s.3
B11

elektrolytický článek

galvanický článek



anoda katoda

anoda katoda

„anionty jdou k anodě“

Galvanické články: elektrody, konvence

s.7
B11

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.

- ⊖ Cu(s) | CuCl₂(c = 0,1 mol dm⁻³) | Cl₂(p = 95 kPa) | Pt ⊕
- ⊖ Ag(s) | AgCl(s) | NaCl(m = 4 mol kg⁻¹) | Na(Hg) | NaCl(m = 0,1 mol kg⁻¹) | AgCl(s) | Ag(s) ⊕
- ⊖ Pt | Sn²⁺(0,1 mol dm⁻³) + Sn⁴⁺(0,01 mol dm⁻³) || Fe³⁺(0,2 mol dm⁻³) | Fe ⊕

Elektrolýza

s.4
B11

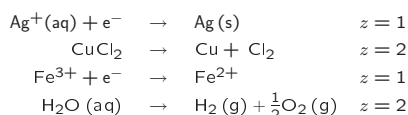
- výroba Al, Na, NaOH, Cl₂ ...
- galvanické pokovování (Ni, Cr, Ag, Au)
- elektroflotace
- odstraňování těžkých kovů

Faradayův zákon

$$q = I\tau = nzF$$

náboj čas

Faradayova konstanta $F = eN_A = 96485.34 \text{ C mol}^{-1}$

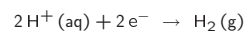


Pozn.: výkon $P = IU$, práce $W = P\tau = IU\tau = Uq$

Rovnovážné napětí článku I

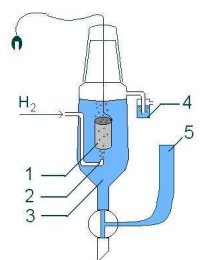
s.8
B11

- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla
- Nutno měřit v bezprůvodovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit napětí jedné elektrody ⇒ nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, tj. 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



Rovnovážné napětí článku II

s.9
B11

Elektrodotový potenciál elektrody X je roven napětí článku



Pozn.: je to vždy **redukční potenciál**

Standardní (redukční) potenciál elektrody: všechny látky účastníci se reakce mají jednotkovou aktivitu.

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)

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

Jestliže reakce píšeme redukčně:

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

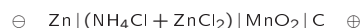
$$E = E_{\text{katoda}}^{\text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}}$$

Primární články I

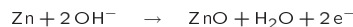
s.13
B11

● látky se spotřebují

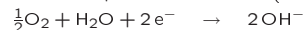
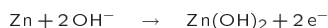
Leclanchéův (suchý) článek:



Alkalický článek:



Zn-vzduch



Termodynamika vratného článku

s.10
B11

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

$$\Delta_r G_m = W_{\text{el}} = -qE = -zFE \quad [p, T]$$

⇒ Nernstova rovnice

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

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

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

● $\Delta_r G < 0$ tj. $E > 0$ ⇒ článek dává proud

$E = 0$ tj. $\Delta_r G = 0$ = vybitý článek (rovnováha)

– nezaměňujte s rovnovážným napětím (vyvážený článek)

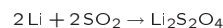
● $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = -E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^{\ominus}$ (oxidace) ale $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = E_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus}$

● vodíková elektroda vpravo při 25 °C: $E = E_0 - 0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH}$

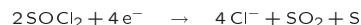
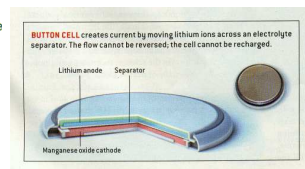
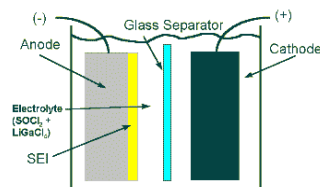
Primární články II

s.14
B11

Článek lithiový (lithium je lehké ⇒ velká hustota energie), např.:



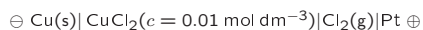
Jiný příklad:



Příklady

s.11
B11

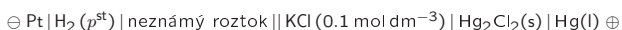
Příklad. Vypočtete napětí článku



$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = +0.337$, $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = +1.360$, $p_{\text{Cl}_2} = 110 \text{ kPa}$, $T = 298 \text{ K}$

Λ 78 T I

Příklad. U článku



bylo změřeno při teplotě 25 °C elektromotorické napětí 0.449 V.

a) Vypočtete pH roztoku.

b) Je naměřená hodnota pH závislá na předpokladu nekonečného zředění roztoku?

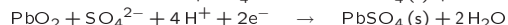
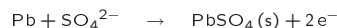
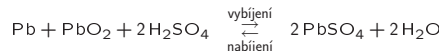
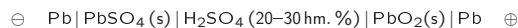
Redukční potenciál kalomelové elektrody je za daných podmínek (25 °C, $c_{\text{KCl}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) roven 0.3338 V.

+H₂ v měřící jele – a_{H⁺} = 10^{-1.95}

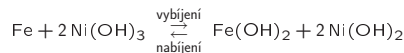
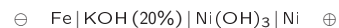
Články sekundární (akumulátory) I

s.15
B11

Olověný akumulátor (velké proudy):



Oceloníkový (Edisonův) akumulátor, podobně NiCd:



Níkl-metalhydrid:



MH = LaNi₅, CeAl₅, TiNi₂ ...

Potenciometrie

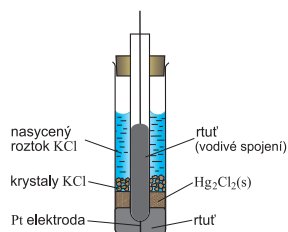
s.12
B11

Elektrody:

- kovové (Ag⁺|Ag)
- amalgámové (Na⁺|Na(Hg))
- plynové (vodíková – pH, chlorová)
- redox (Fe³⁺|Fe²⁺)
- skleněná (pH)
- 2. druhu (kalomelová – referenční)

Použití

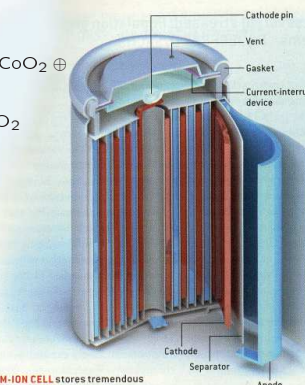
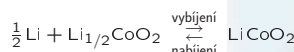
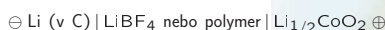
- měření pH
- měření koncentrace jiných iontů
- potenciometrické titrace
- stanovení rovnovážných konstant, např. K_s , K_{dis}
- polarografie



Články sekundární (akumulátory) II

s.16
B11

Lithium-ion, lithium-polymer:

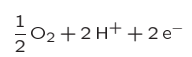
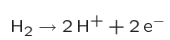


LITHIUM-ION CELL stores tremendous energy by enclosing tightly rolled sheets of cathode and anode, isolated by a separator, all soaked in an electrolyte. To prevent overheating, a vent allows gas from an errant chemical reaction to escape; the gasket blows if gas builds too fast, disabling the cell. If the cell is shorted externally, the rapid

Palivové články

s.17

např. kyslík+vodík



→
článek na isopropanol