

Předmět elektrochemie:

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

Vodiče:

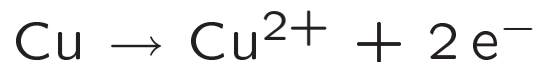
- I. třídy – vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky (kovy, grafit, polovodiče)
- II. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů (iontové roztoky, taveniny solí)
- III. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů (plazma)

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)

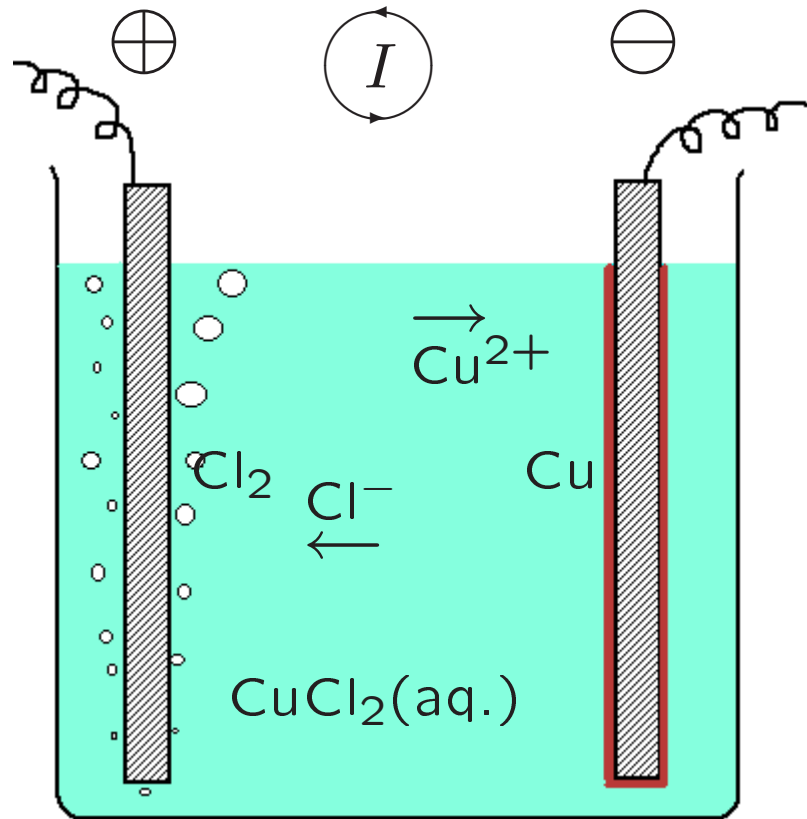


- **katoda** = elektroda, na které dochází k **redukci** (příjem elektronů)



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

elektrolytický článek

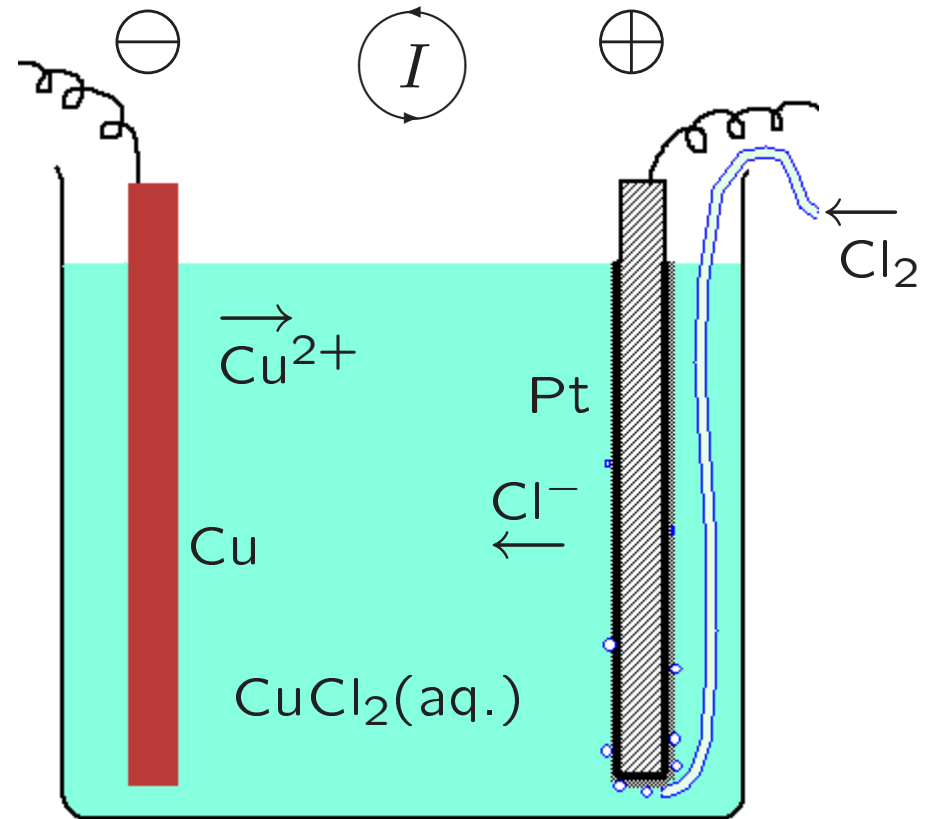


anoda

katoda

„anionty jdou k anodě“

galvanický článek



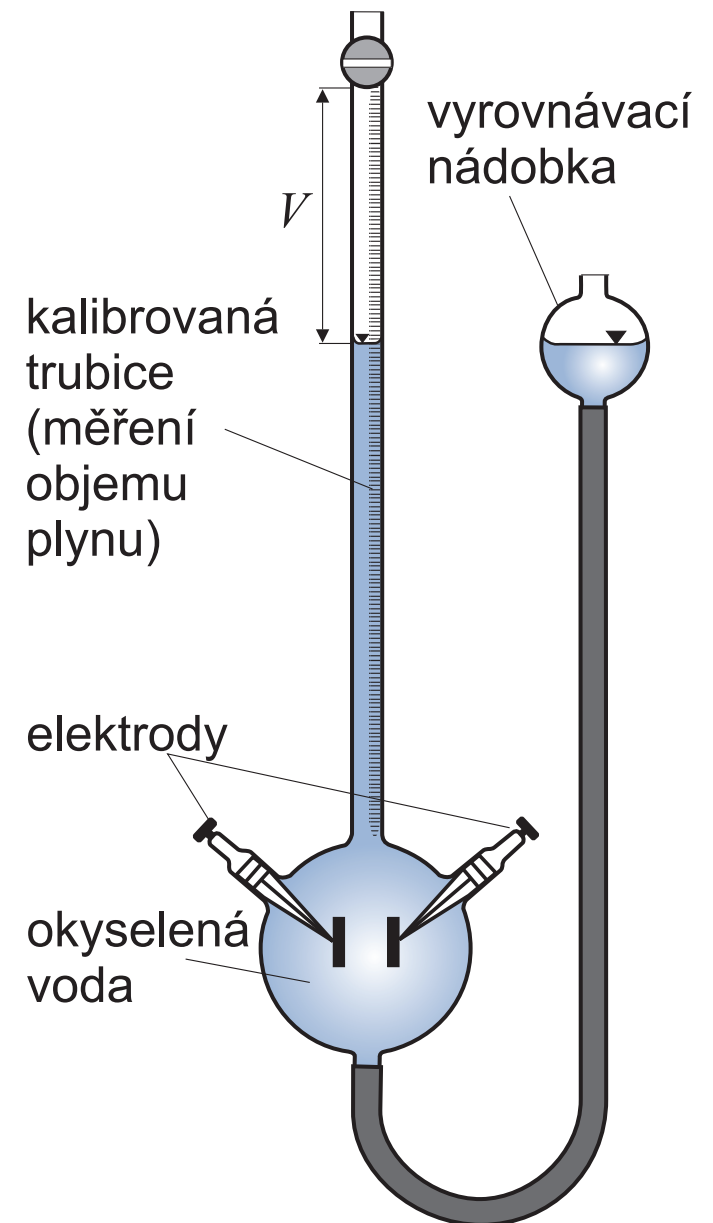
anoda

katoda

- Coulometr na stříbro
katoda: Pt
elektrolyt: AgNO_3
anoda: Ag
- Coulometr na měď
katoda: Cu
elektrolyt: $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ethanol}$
anoda: Cu
- Coulometr na třaskavý plyn
katoda: inertní
elektrolyt: okyselená voda
anoda: inertní

Příklad. Jaký proud procházel coulometrem, jestliže za 30 minut vzniklo 45 cm^3 třaskavého plynu? Teplota 25°C , tlak 99.2 kPa , tlak nasycených par vody 3.2 kPa .

0.1245 A



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

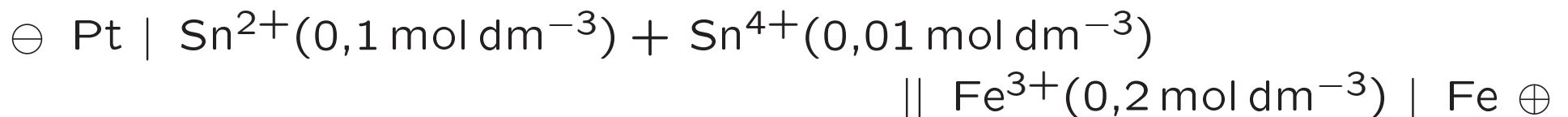
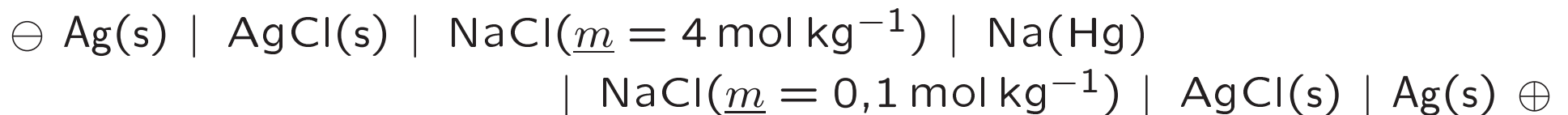
|| solný můstek

\oplus kladná elektroda (katoda)

⋮ kapalinové rozhraní
(pórovitá přepážka)

⋮⋮ polopropustná membrána

Příklady.

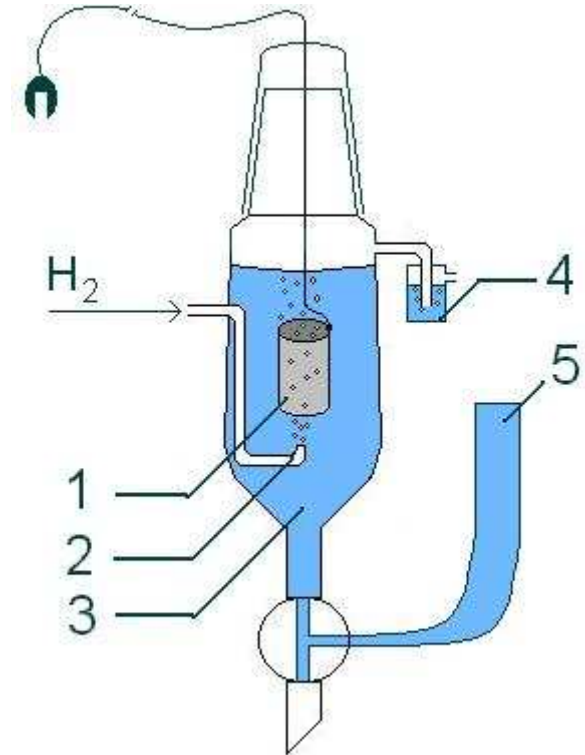


- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla
- Nutno měřit v bezproudovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit napětí jedné elektrody \Rightarrow nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, tj. elektroda s reakcí



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



Elektrodový potenciál elektrody X je roven napětí článku



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

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

Příklady. $E_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Cl}_2 \mid 2\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.360 \text{ V}$ (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.)

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

⇒ 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. $E > 0 \Rightarrow$ 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 $E_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-}^\ominus = E_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus$
- vodíková elektroda vpravo při 25 °C: $E = E_0 - 0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH}$

Příklad. Vypočtete napětí článku



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

1.184 V

Příklad. U článku



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

- Vypočtete pH roztoku.
- 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.

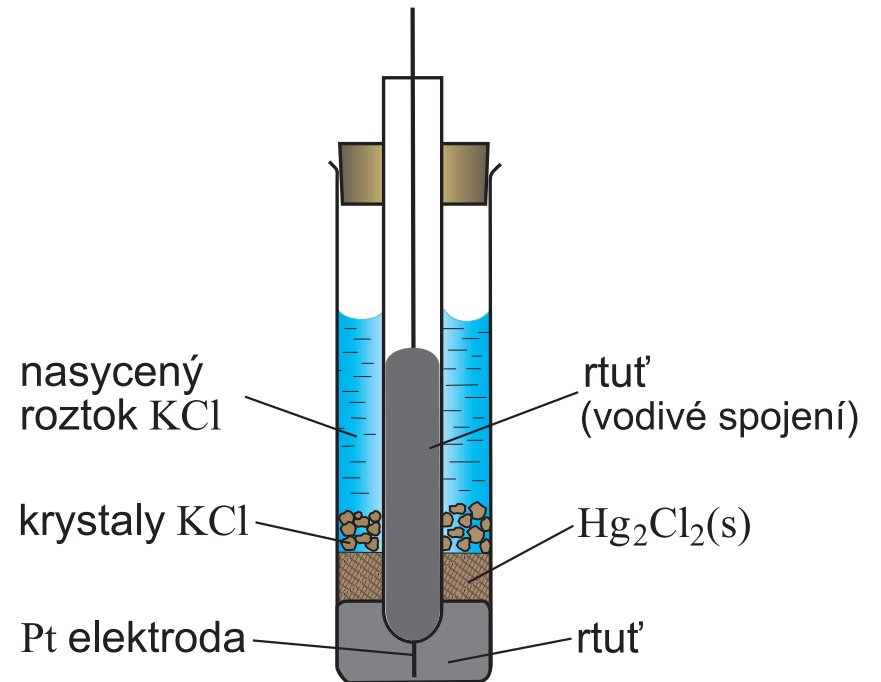
1.95; ne – elektroda měří a_{H^+}

Elektrody:

- kovové ($\text{Ag}^+|\text{Ag}$)
- amalgámové ($\text{Na}^+|\text{Na(Hg)}$)
- plynové (vodíková – pH, chlorová)
- redox ($\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$)
- skleněná (pH)
- 2. druhu (kalomelová – referenční)

Použití

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

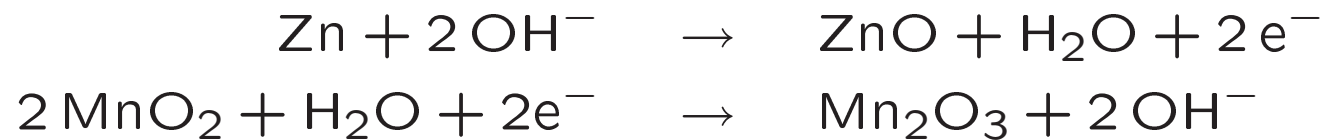


● látky se spotřebují

Leclanchéův (suchý) článek:



Alkalický článek:



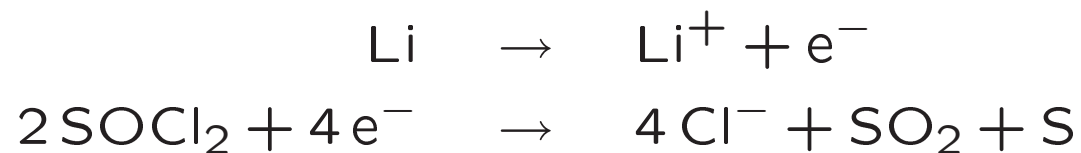
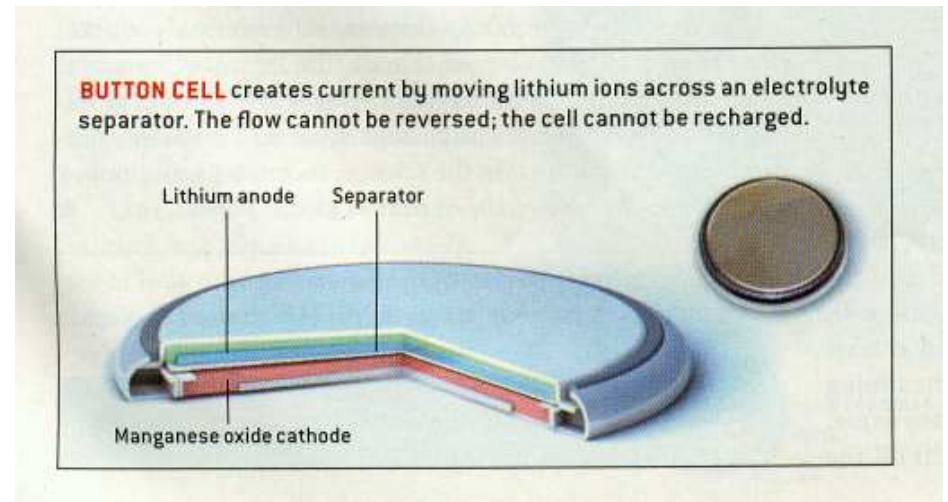
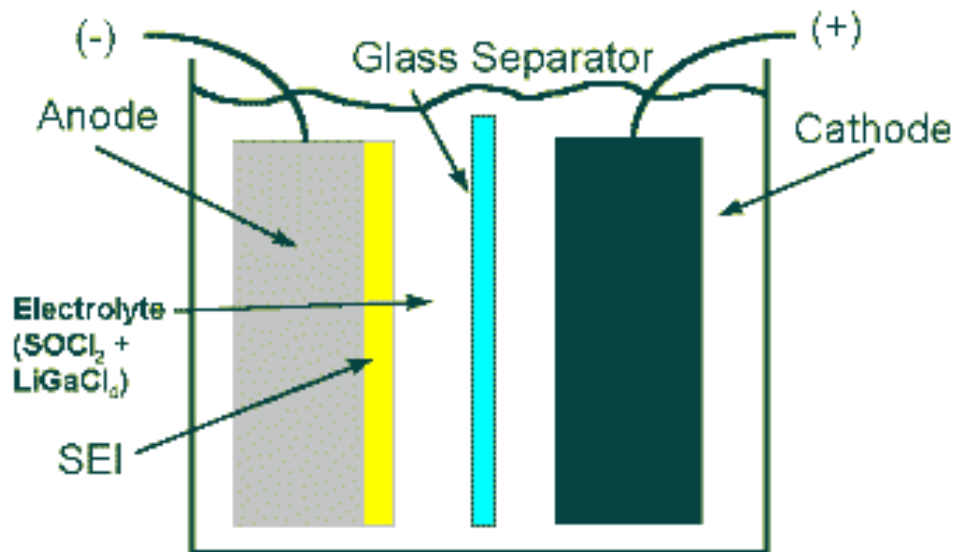
Zn–vzduch



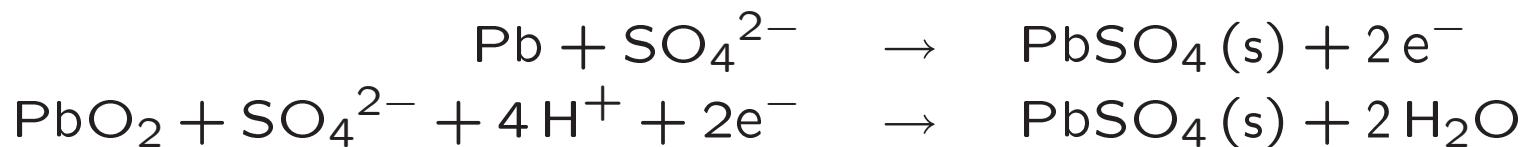
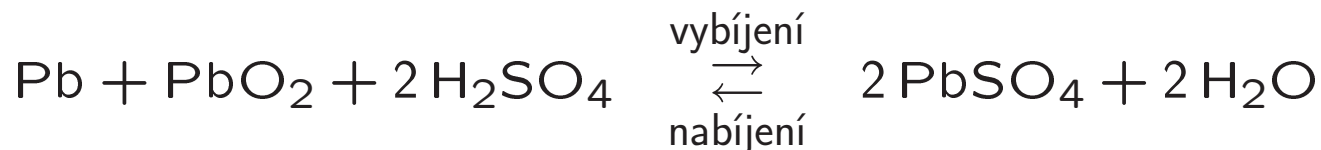
Článek lithiový (lithium je lehké \Rightarrow velká hustota energie), např.:



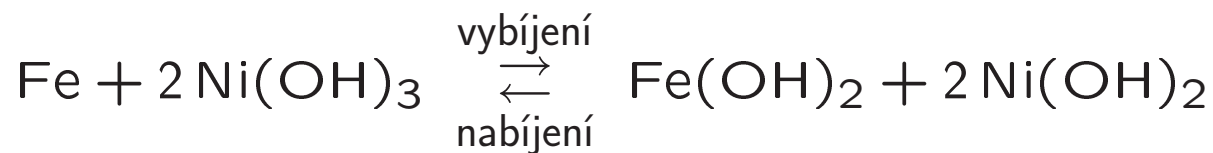
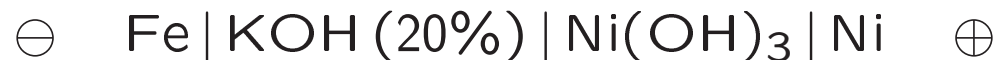
Jiný příklad:



Olověný akumulátor (velké proudy):



Oceloniklový (Edisonův) akumulátor, podobně NiCd:



Nikl-metalhydrid:

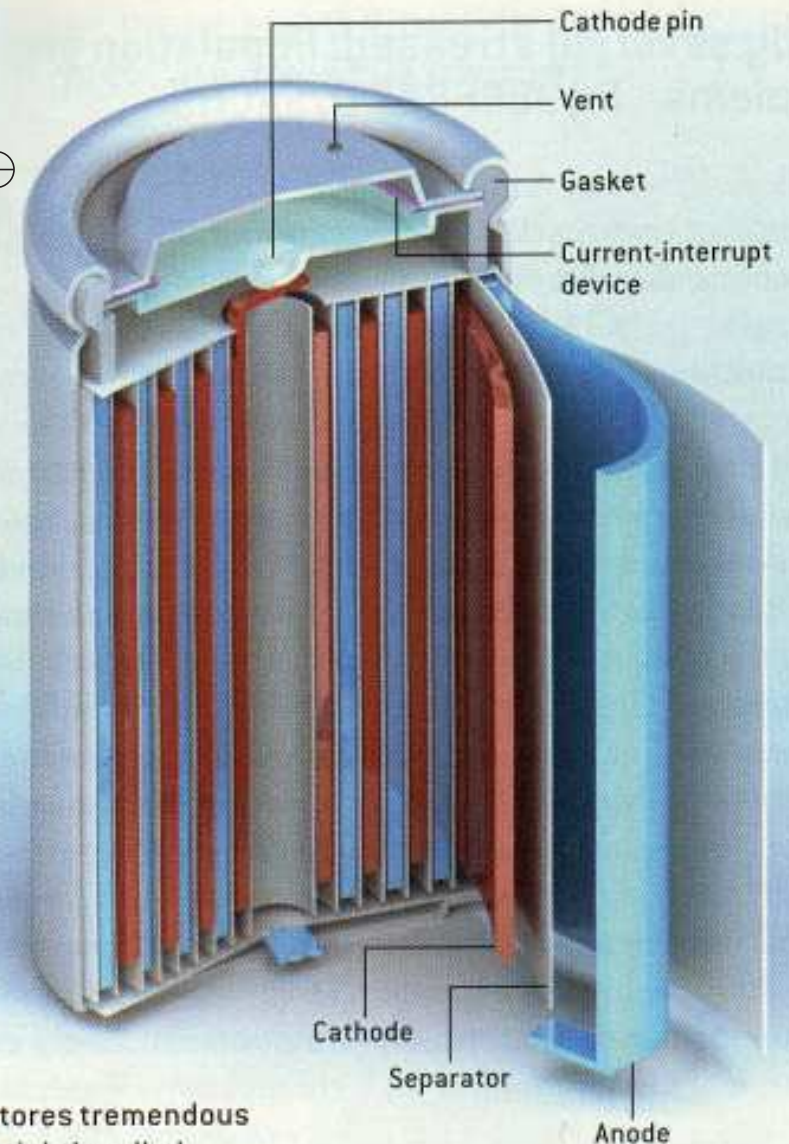
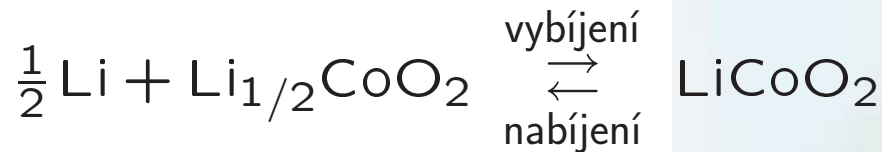


MH = LaNi₅, CeAl₅, TiNi₂ ...

Článek sekundární (akumulátor) II

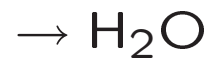
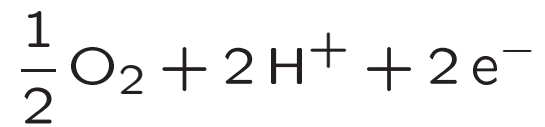
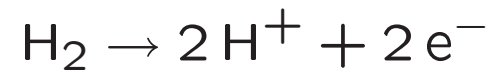
s.16
B11

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 discharge triggers the current-interrupt device, which disconnects the cell.

např. kyslík + vodík



článek na isopropanol

