

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:

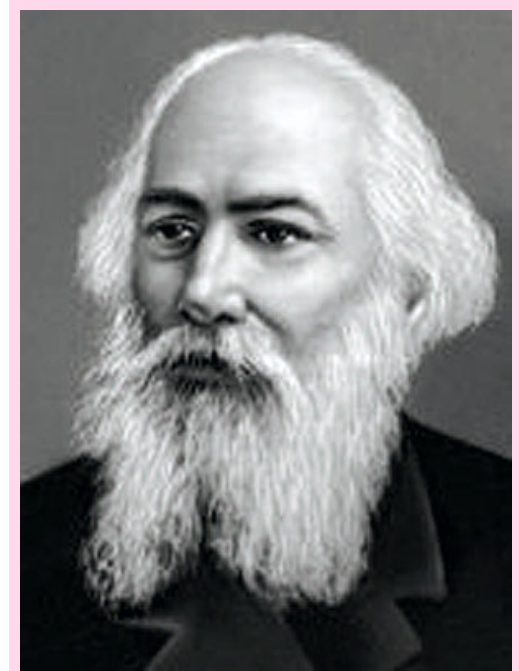
- Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.
- V kovu se elektrony pohybují opačným směrem než elektrický proud.

Řada napětí kovů (Beketov, cca 1860):

\ominus Li, Ca, Al, Mn, Cr \approx Zn, Cd \approx Fe^{II}, Co \approx Ni, Pb, [H₂], Cu, Ag \approx Hg, Ir \approx Pt, Au \oplus

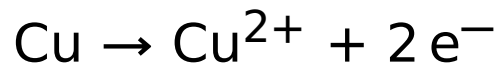
Článek = soustava složená ze dvou elektrod a elektrolytu, kterou prochází či může procházet elektrický proud

- elektrolytický článek – dodávám energii, abych uskutečnil reakci
- galvanický článek – získávám energii
- galvanický článek rovnovážný



credit: Wikipedia (free)

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



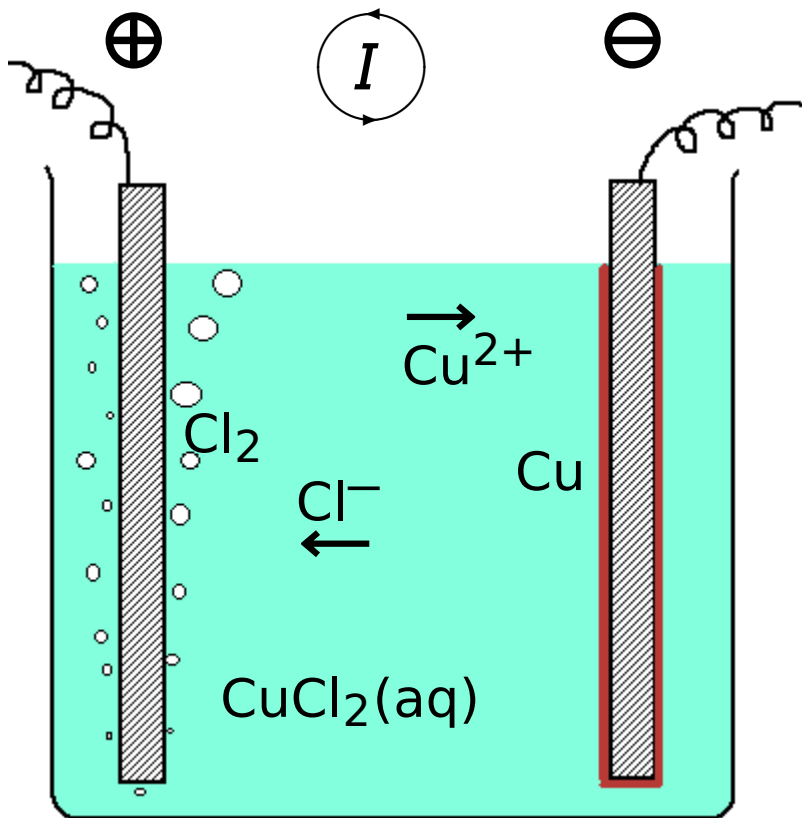
- **katoda** = elektroda, ze které odtéká konvenční proud
chemie: na které dochází k **redukci**



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

Konvenční proud je směr, kterým se pohybují kladné částice.

elektrolytický článek

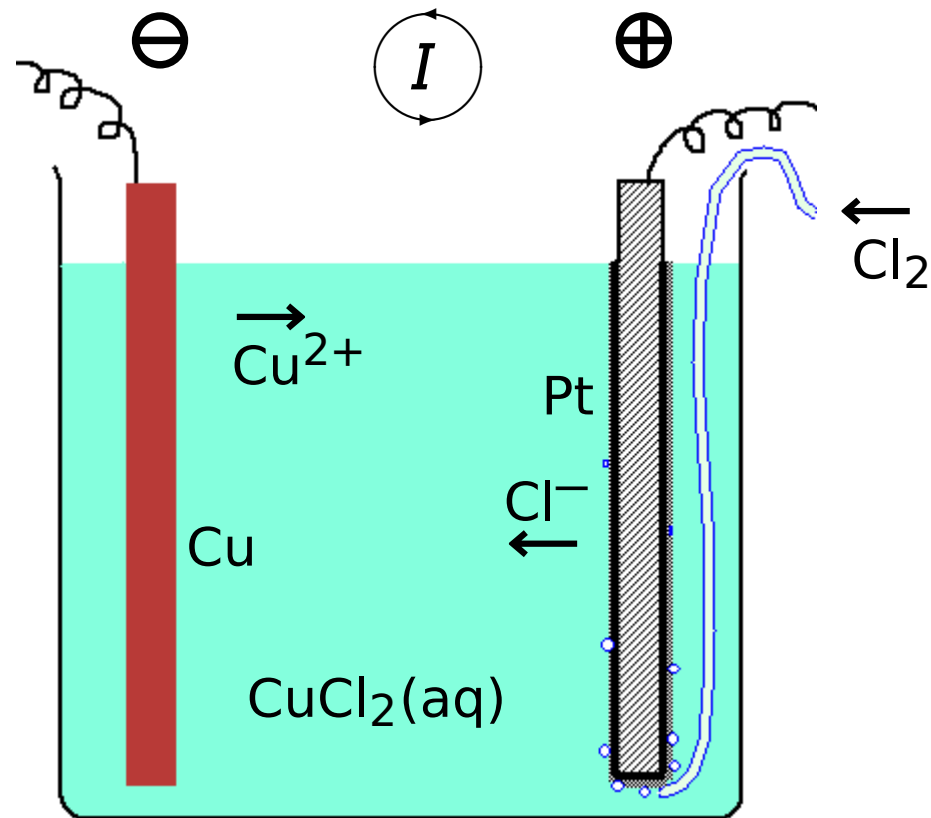


anoda

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

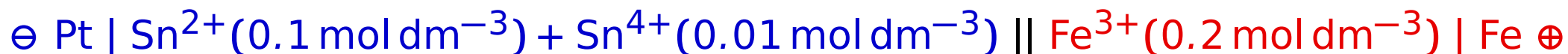
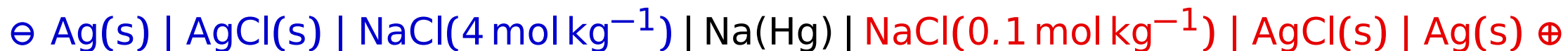
|| solný můstek

\oplus kladná elektroda (katoda)

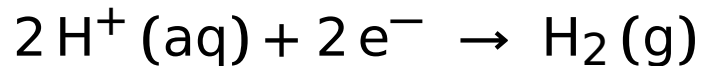
⋮ kapalinové rozhraní
(pórovitá přepážka)

⋮⋮ polopropustná membrána

Příklady:



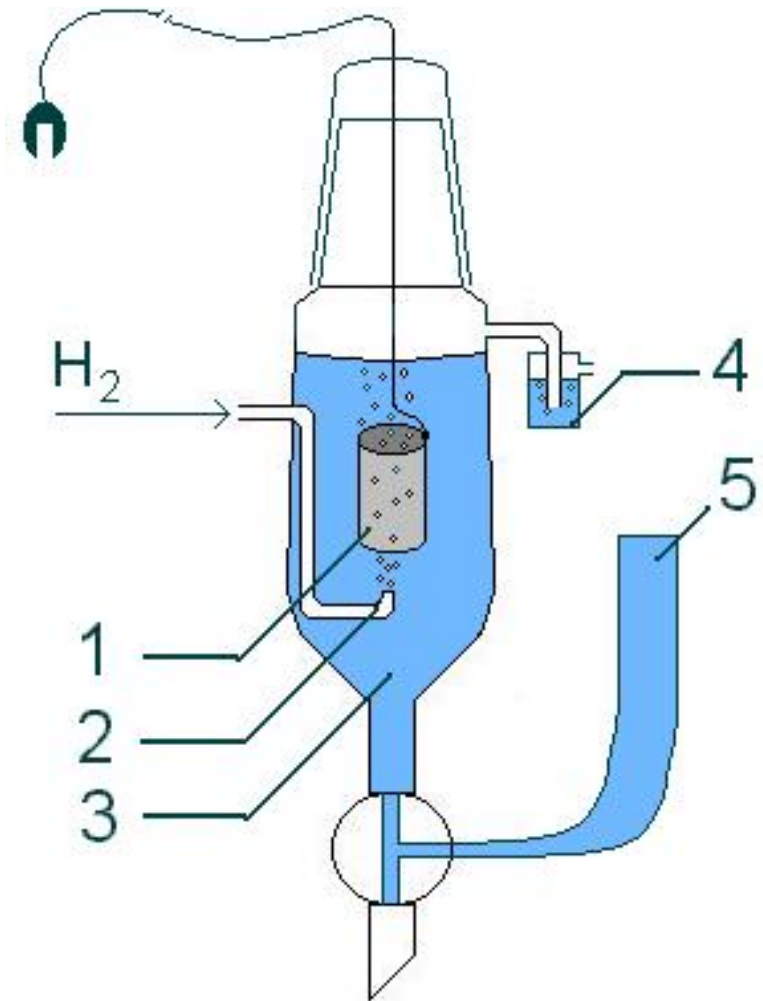
- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla (EMS), *cell potential (electromotive force, emf)*
- Nutno měřit v bezproudovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit napětí jedné elektrody \Rightarrow nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, což je elektroda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

Elektrodový potenciál elektrody X je roven napětí článku



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

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

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

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

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

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


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

⇒ **Nernstova rovnice**

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

Rovnovážná konstanta:

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

Výpočet E^\ominus z tabulkových hodnot

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

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

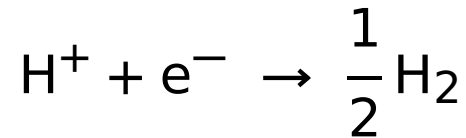
- $\Delta_r G < 0$ tj. $E > 0 \Rightarrow$ článek dává proud (dle konvence, tj. \oplus vpravo)
 $E = 0$ tj. $\Delta_r G = 0 =$ vybitý článek (rovnováha) – **nezaměňujte s rovnovážným napětím (vyvážený článek)**

- $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = -E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^\ominus$ (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 H^+ , H_2

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

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



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

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

● 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!

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

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

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

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!



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

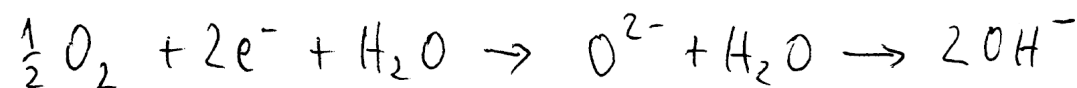
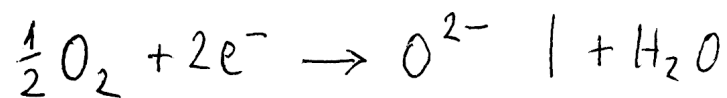
$$E^\ominus(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) = 3 \cdot (-0.744 \text{ V}) - 2 \cdot (-0.913 \text{ V}) = \underline{\underline{-0.406 \text{ V}}}$$

- 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

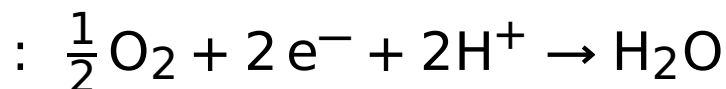
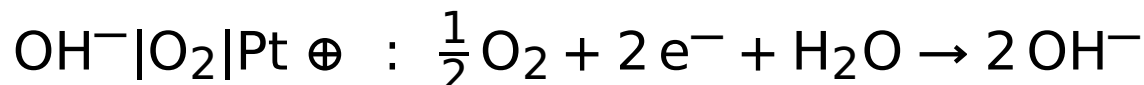
- kationtová, amalgamová
ox.: $\ominus \text{Na}(\text{Hg})|\text{Na}^+$, red.: $\text{Na}^+|\text{Na}(\text{Hg}) \oplus$



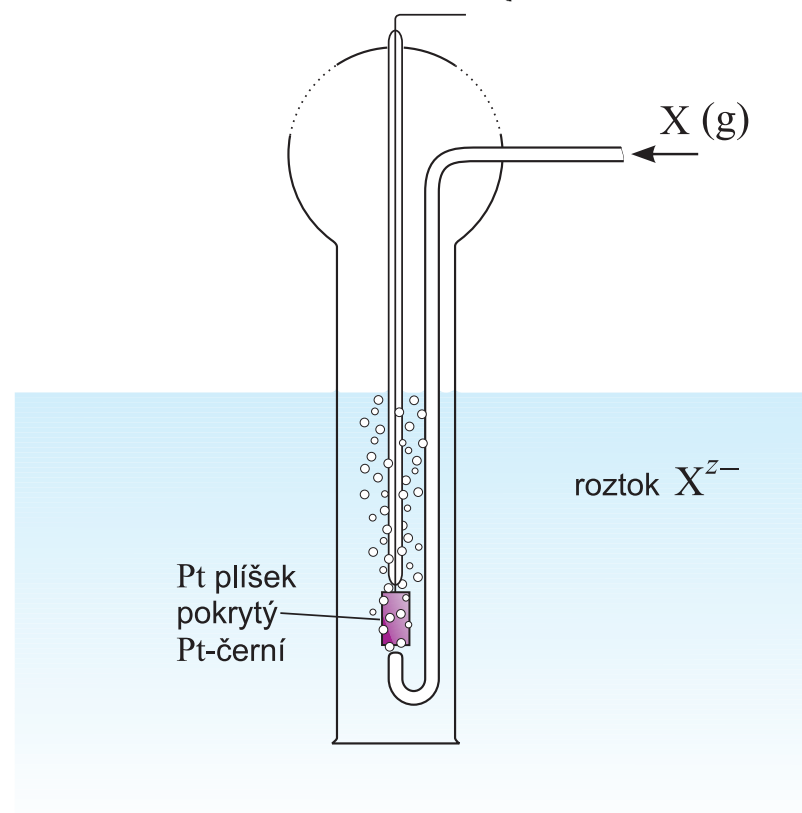
$$E_{\text{Na}^+|\text{Na}} = E_{\text{Na}^+|\text{Na}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}(\text{Hg})}}{a_{\text{Na}^+}}$$

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

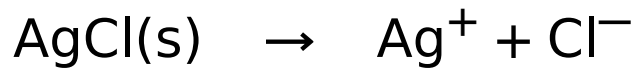
- kationtová plynová: vodíková
- aniontová plynová: chlorová, kyslíková \rightarrow



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

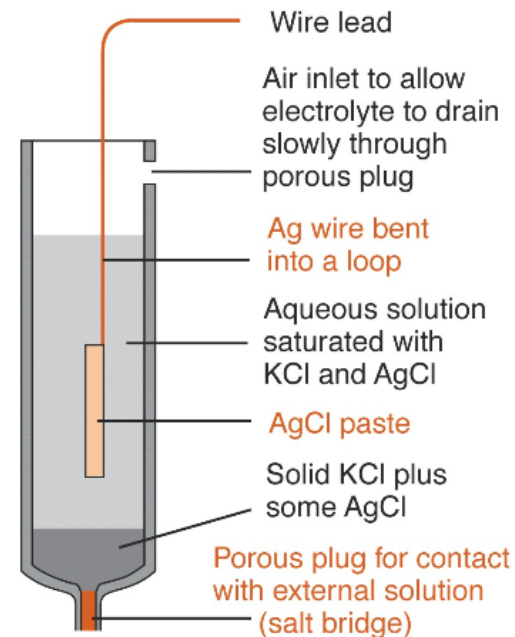


● chloridostříbrná (argentochloridová)

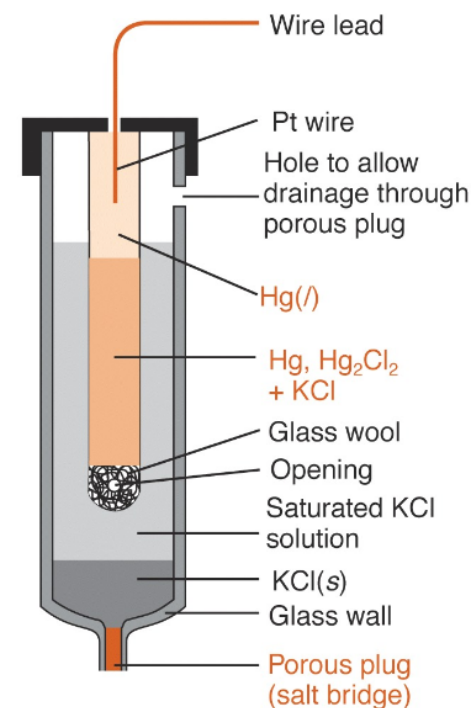
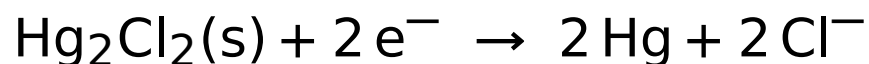


$$E_{\text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$$= E_{\text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

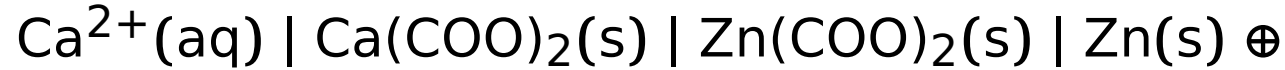


● kalomelová

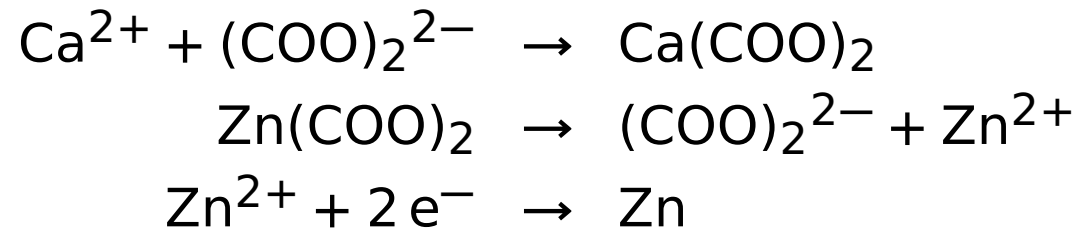


Využití: referenční elektrody

Pozor, názvosloví není jednotné!



Tři reakce:

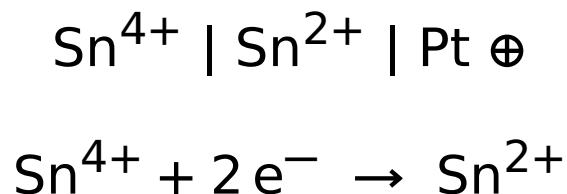


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

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.

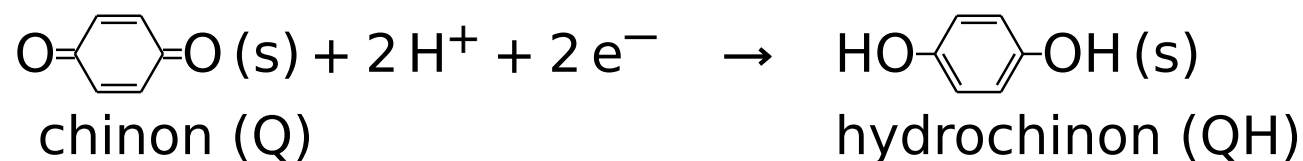
(Výhodnější jsou však iontově selektivní elektrody.)

● 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:

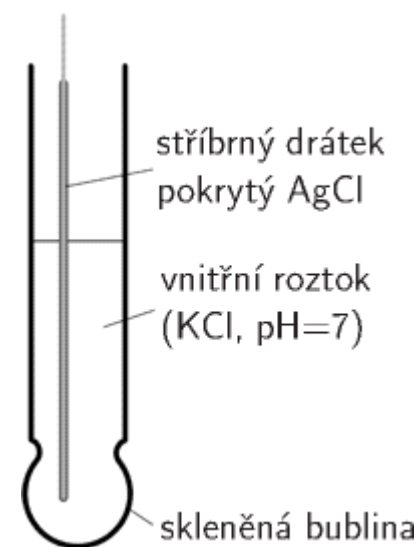
$$\begin{aligned} & \mu(H^+, \odot) - \mu(H^+, \text{elektroda}) \\ &= \frac{1}{RT} \ln \frac{a(H^+, \odot)}{a(H^+, \text{elektroda})} \end{aligned}$$

je v rovnováze kompenzován elektrickou prací $-FE$.

Platí tedy opět Nernstova rovnice

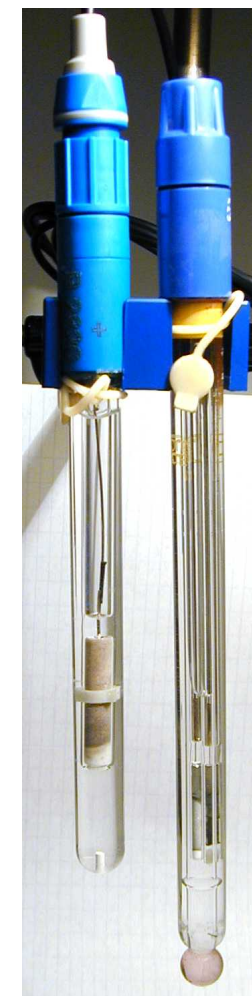
$$E = \text{konst} - \frac{RT}{F} \ln a(H^+, \odot) = \text{konst} - \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$$

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



credit: www.ph-meter.info

referenční
argento-
chloridová ↗
skleněná →



credit: [wikipedia](https://en.wikipedia.org/wiki/Glass_electrode)

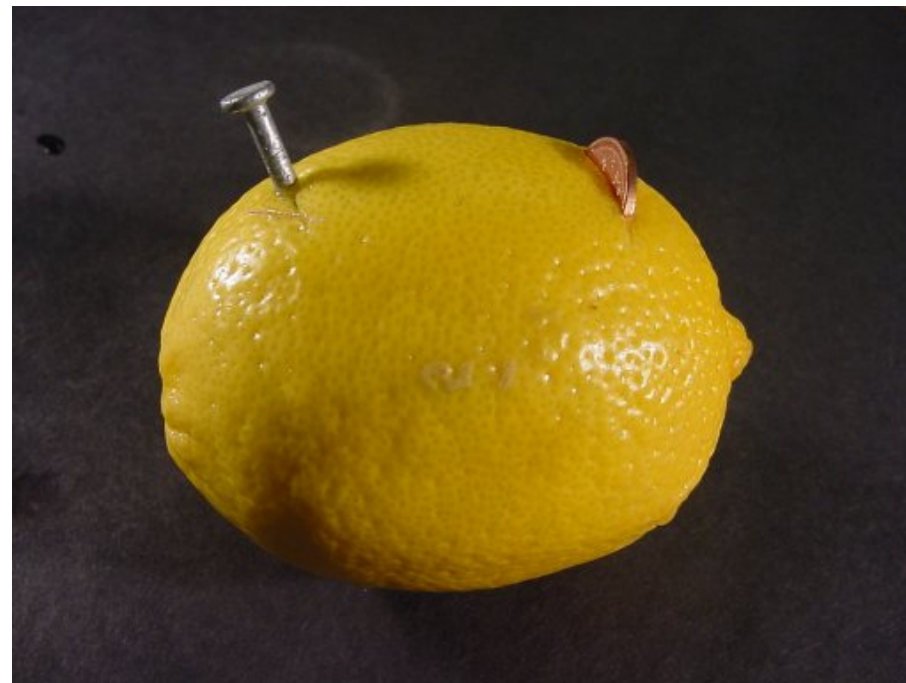
Podle zdroje ΔG :

- chemické články
- koncentrační články
 - elektrolytové
 - elektrodové

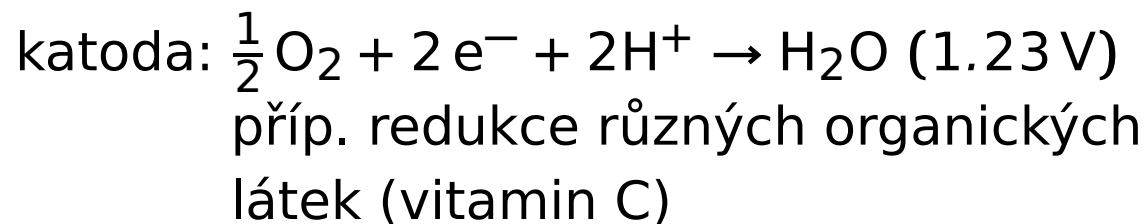
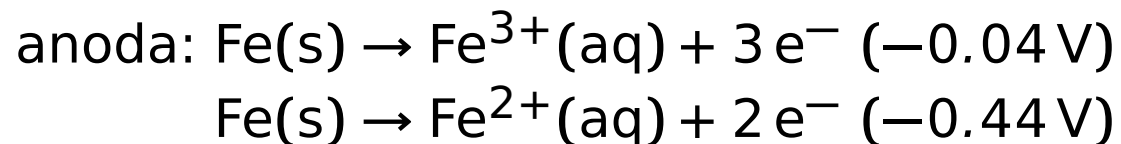
Podle převodu iontů membránou, solným můstkem aj.:

- bez převodu
- s převodem

Chemický článek bez převodu:



credit: payitoweb.blogspot.com



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 drátek pokrytý AgCl. Standardní redukční napětí argentschloridové 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 .



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



$$\begin{aligned} p &= p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) = p_{\text{moře}} \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \\ &= 99900 \text{ Pa} \times \exp\left(-\frac{0.029 \times 9.8 \times 1602}{8.314 \times 298.15}\right) = 83128 \text{ Pa} \end{aligned}$$

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

$$E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{red}} = E_{\text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{1F} \ln[\text{Cl}^-] = 0.222 - \frac{8.314 \times 298.15}{96485} \ln 0.01 = 0.3403 \text{ V}$$

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

$$E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} = 0 - \frac{RT}{1F} \ln \frac{\sqrt{p(\text{H}_2)/p^{\text{st}}}}{[\text{H}^+]} = -\frac{8.314 \times 298.15}{96485} \ln \frac{\sqrt{83128/101325}}{0.01} = -0.1157 \text{ V}$$

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

To je ale záporné \Rightarrow musíme prohodit katodu a anodu



Kapalinové rozhraní (stabilizované gravitačně a elektrolýzou), pórovitá přepážka (∴).

V principu nevratné děje (difuze)

⇒ kapalinový (difuzní) potenciál.

Omezí se solným můstkem (||).

Při výpočtu můstek ignorujeme.

Polopropustná membrána

Příklad:



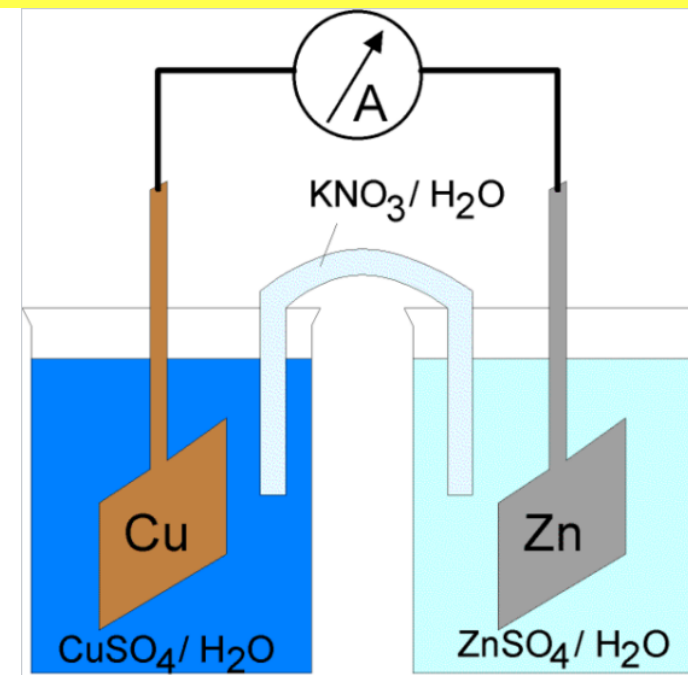
Kuriozita: Elektrodový koncentrační článek

Příklad:



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

⇒ Uvedená polarita je pro $p_1 > p_2$



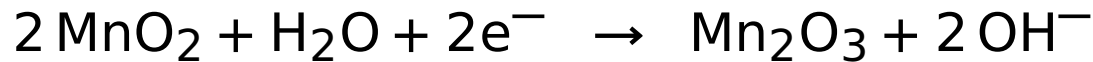
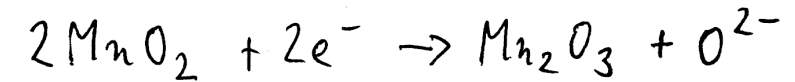
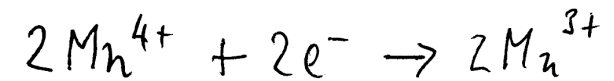
An electrochemical cell (resembling a Daniell cell) with a filter paper salt bridge. The paper has been soaked with a KNO_3 solution.

credit: Wikipedia

„baterie“ = soustava elektrochemických článků

Nejobvyklejší typy:

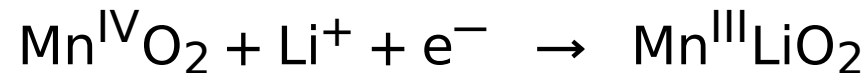
● Alkalický článek (Zn prášek, burel + uhlík)



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

Elektrolyt = sůl (např. LiBF_4) v organickém polárním rozpouštědle.

Různé varianty, např.:



- Li-ion, Li-polymer (80–200 Wh/kg): Li je v C (max. 1 Li v 6 C)



Kladná elektroda např. (ve vybité formě) $\text{LiCoO}_2 =$ vrstvy CoO_2 interkalované vrstvami Li^+ . Nabíjení: Li^+ do roztoku, Co^{III} na Co^{IV}

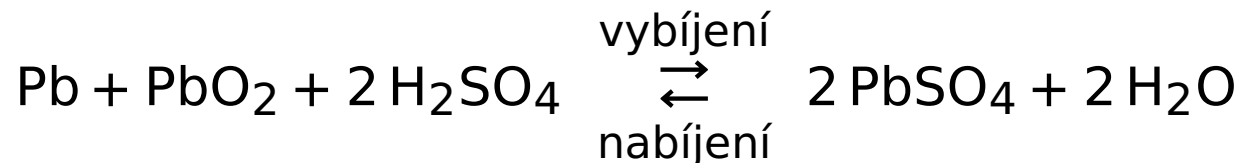
- Ni-MH: vodík v metal hydridu ($M = \text{LaNi}_5, \text{CeAl}_5, \text{TiNi}_2 \dots$)



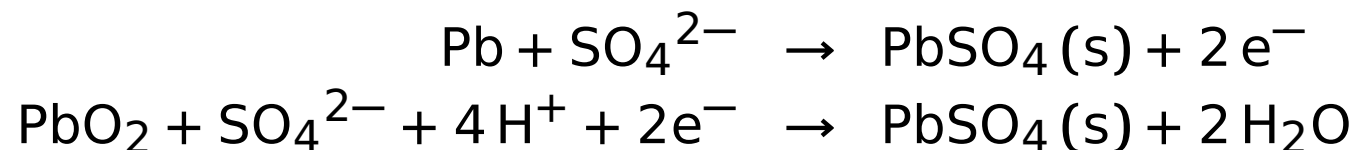
- olověný akumulátor (velký proud, 30–40 Wh/kg)



Celková reakce je

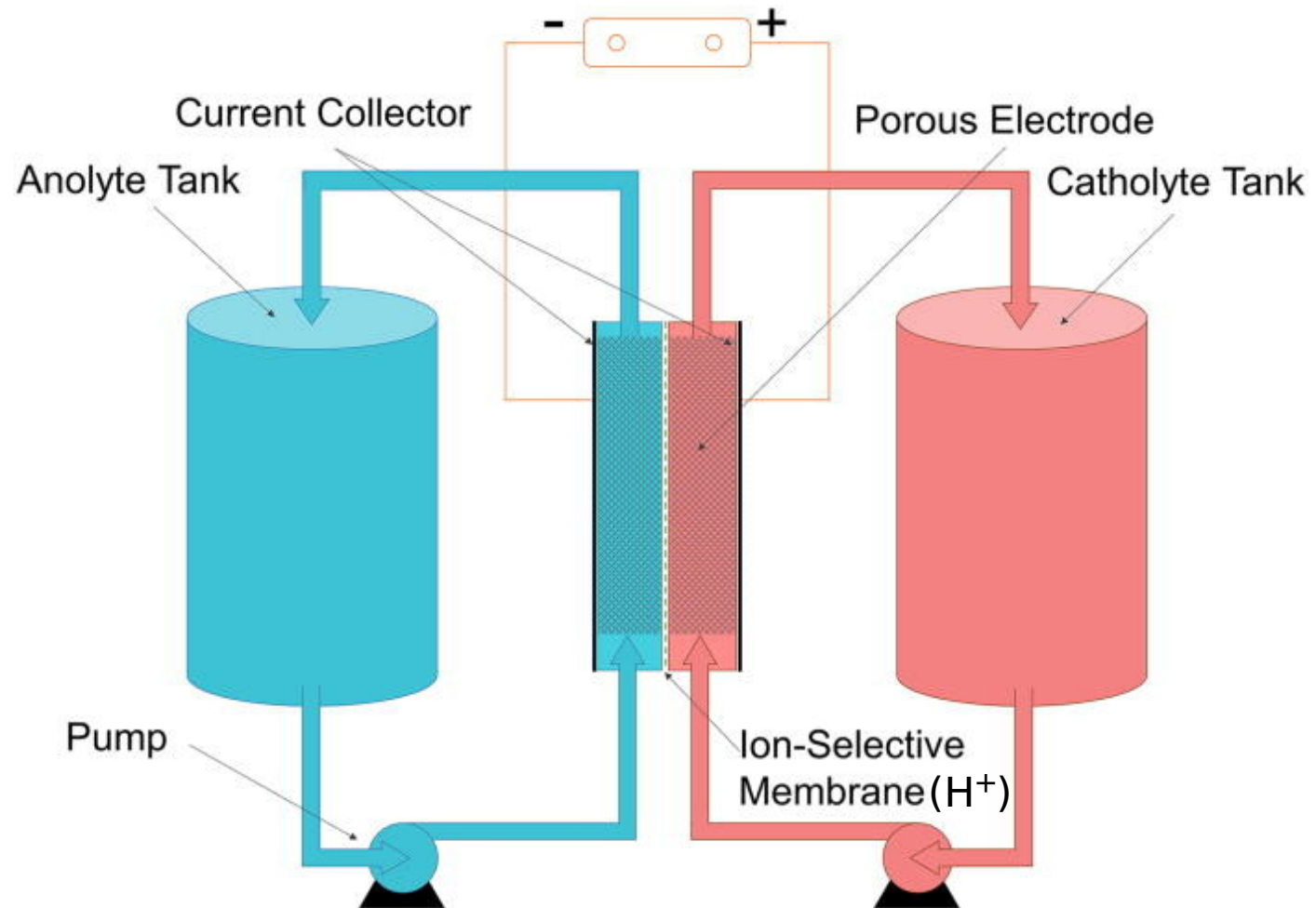


a po rozepsání na anodu a katodu

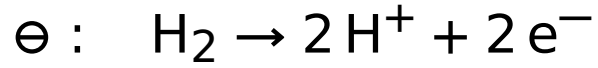


- vanadový redoxní průtokový akumulátor
stacionární, malá hustota energie (20 Wh/kg), dlouhá životnost
anoda: $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$
katoda: $VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$ ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$)

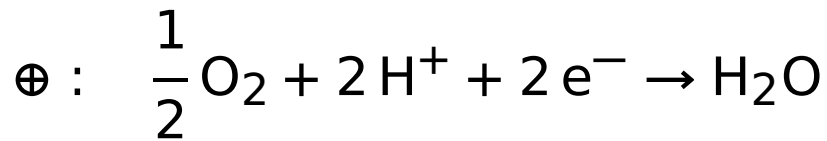
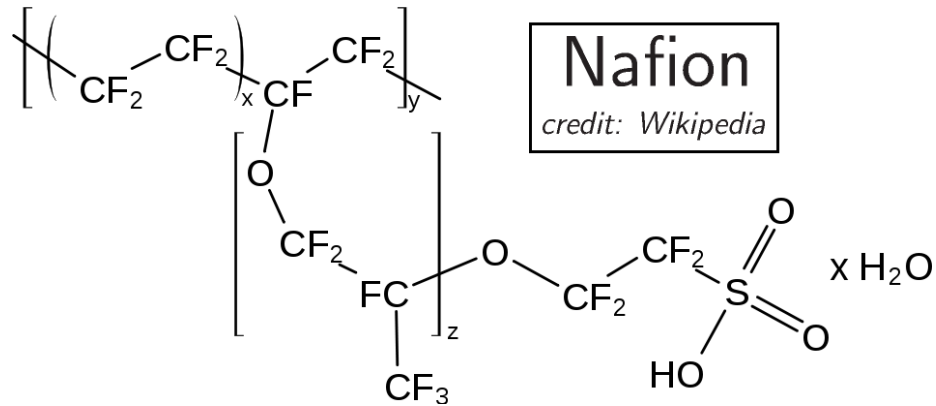
při nabíjení opačně



např. kyslík+vodík



protony prochází membránou



drahé katalyzátory (Pt)

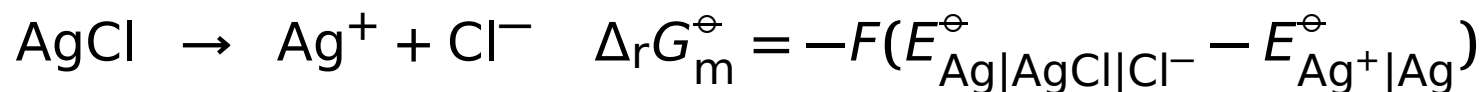
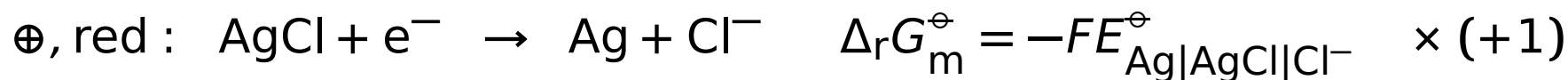
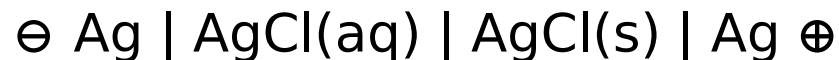
požadavky na čistotu (CO)



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

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

Přepětí (*overpotential*) η 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
- + 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 \ominus)
- katodická fáze: kov se usazuje (a nabíjí se \oplus)

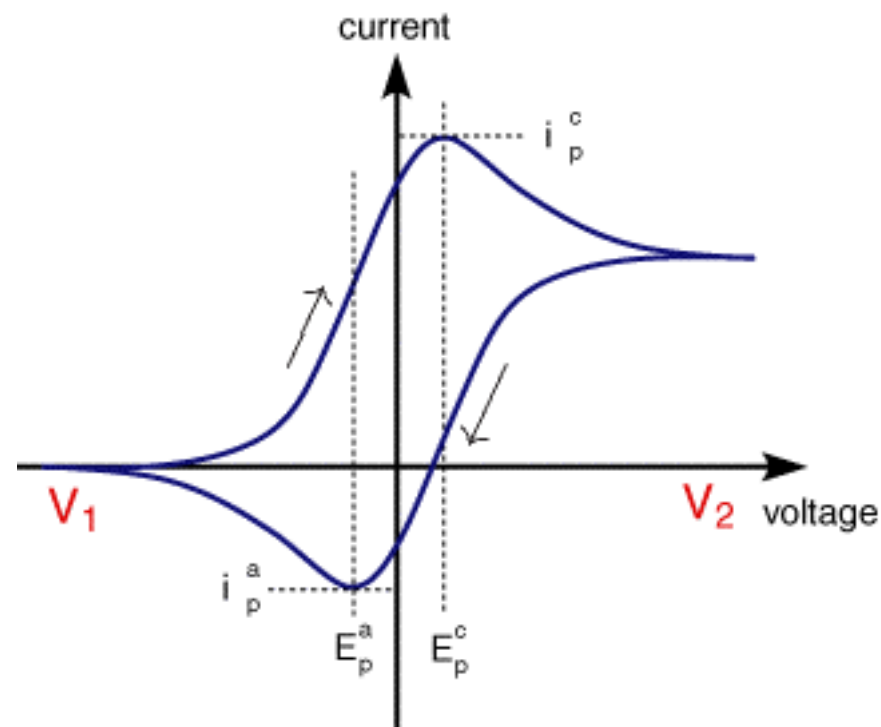
Katodická ochrana:

- 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)



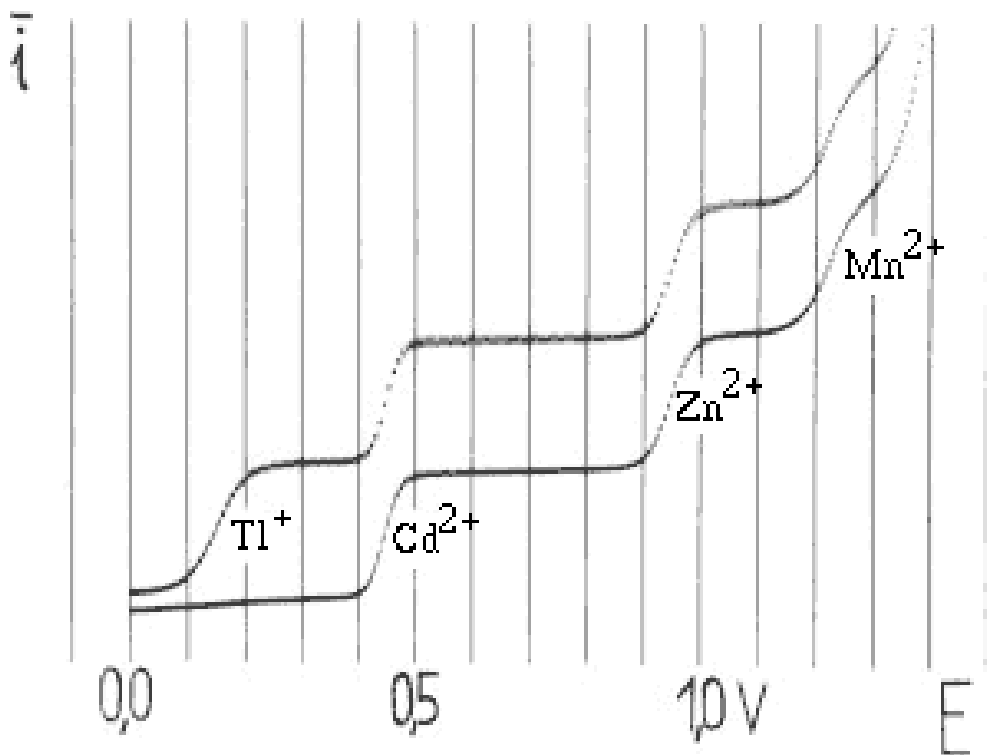
credit: Rémi Kaupp (Wikimedia Commons)

- coulometrie – měří se proud či náboj pro danou chemickou přeměnu
 - stanovení prošlého náboje (kalibrace ampérmetrů)
 - coulometrická titrace – (konst. 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 (vpravo)
 - polarografie



Voltametrická technika se rtuťovou kapkovou elektrodou

- Lineární průběh E : citlivost do $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
Problém: kapacitní proud
- Diferenciální pulsní polarografie (DPP): citlivost do $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$



Jaroslav Heyrovský