

Elektrochemie

s.1
m10

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)

Elektrolytický a galvanický článek

s.2
m10

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)
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$
 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$
- **katoda** = elektroda, na které dochází k redukci (přijem elektronů)
 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$
 $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

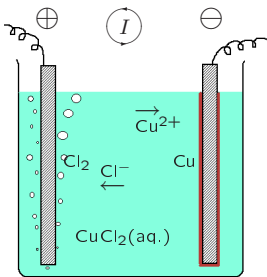
Oxidace a redukce jsou v článku odděleny, převod náboje se uskutečňuje uzavřením obvodu.

Anoda a katoda

s.3
m10

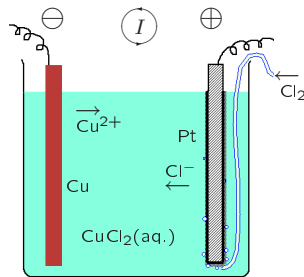
elektrolytický článek

galvanický článek



anoda katoda

„anionty jdou k anodě“



anoda katoda

Galvanické články: elektrody, konvence

s.4
m10

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

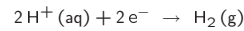
Příklady:

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

Rovnovážné napětí článku I

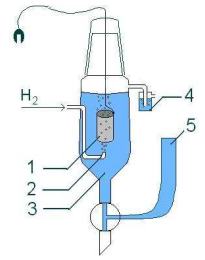
s.5
m10

- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla
- Nutno měřit v bezproudovém 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.6
m10

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: $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\text{red}} = 0,337 \text{ V}$, $E_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-}^{\text{red}} = 1,360 \text{ V}$ (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)

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

Termodynamika vratného článku

s.7
m10

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

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

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 $E_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-}^{\ominus} = E_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus}$

- vodíková elektroda vpravo při 25 °C: $E = E_0 - 0,05916 \text{ V} \cdot \text{pH}$

Termodynamika vratného článku II

s.8
m10

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

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

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

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

Zrada: $\Delta_r U = Q + W = Q - p \Delta_r V + W_{\text{el}}$
 $\Rightarrow \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r (pV) \stackrel{[p]}{=} \Delta_r U + p \Delta_r V = Q + W_{\text{el}}$

Vztah $Q = \Delta_r H$ platí, pokud se koná jen objemová práce ($W_{\text{el}} = 0$).

To samé pro platí standardní veličiny ($p = p^{\text{st}}$, jednotkové aktivity), např.:

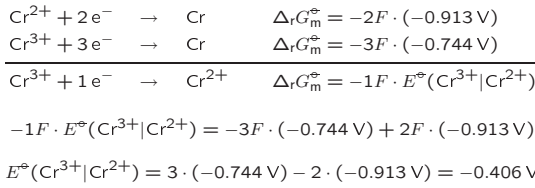
$$\Delta_r S_m^{\ominus} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T} \right)_p$$

Lutherův vztah

s.9
m10

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

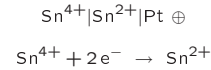
Nesčítají se volty (E jsou intenzivní veličiny), ale Gibbsovy energie!



Redox elektrody

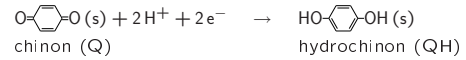
s.13
m10

● různé oxidační stupně kovu:



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

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



Nernstova rovnice pro poločlánek:

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

Využití: měření pH

Přírodopis elektrod

s.10
m10

- prvního druhu (jediná reakce mezi materiálem elektrody a iontem)
 - kationtové, aniontové
 - kovové, amalgamové (kov v Hg), nekovové, plynové
- druhého druhu (dvě reakce)
- redox (mezi dvěma oxidačními stupni)
- iontově selektivní



Iontově selektivní elektrody

s.14
m10

Skleněná elektroda.

Membrána ze speciálního tenkého skla propouští H^+ . Rozdíl chem. pot. na obou stranách membrány

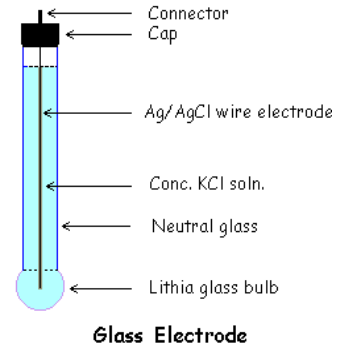
$$\mu(\text{H}^+, \odot) - \mu(\text{H}^+, \text{elektroda})$$

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

je v rovnováze kompenzován el. prací $-FE$. Platí tedy opět Nernstova rovnice

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

Využití: měření pH



Glass Electrode

Elektrody prvního druhu

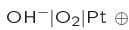
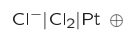
s.11
m10

- kationtová, kovová
oxidačně: $\ominus \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, redukčně: $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn} \oplus$
- kationtová, amalgamová
oxidačně: $\ominus \text{Na}(\text{Hg})|\text{Na}^+$, redukčně: $\text{Na}^+|\text{Na}(\text{Hg}) \oplus$

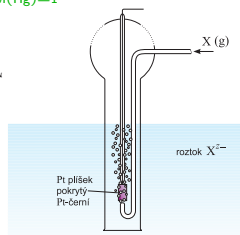
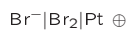
$$E_{\text{Na}^+|\text{Na}} = E_{\text{Na}^+|\text{Na}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}(\text{Hg})}}{a_{\text{Na}^+}}$$

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

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



- aniontová nekov/ionty



Přírodopis článků

s.15
m10

Podle zdroje ΔG

- chemické články
- koncentrační články
 - elektrolytové
 - elektrodové

Podle převodu iontů membránou, solným můstkem

- bez převodu
- s převodem

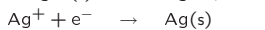
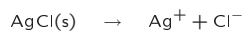
chemický článek bez převodu →



Elektrody druhého druhu

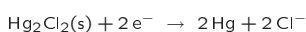
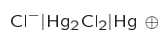
s.12
m10

- chloridostříbrná (argentochloridová)

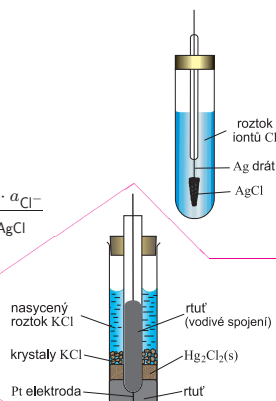


$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-} &= E_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ &= E_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

- kalomelová



Využití: referenční elektrody



Chemický článek bez převodu

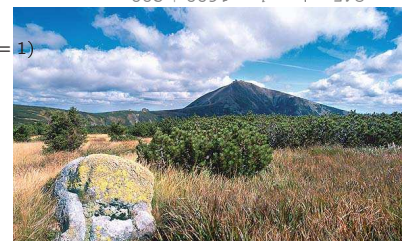
[xcat m/clanekagcl.m Clanek AgCl]

s.16
m10

- Jeden elektrolyt s ponořenými elektrodami.

Příklad. Do roztoku HCl ($c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$) v horské chalupě jsme ponořili platinovou elektrodu syčenou vodíkem a stříbrný drátek pokrytý AgCl. Naměřili jsme napětí 0.4616(3) V. Standardní redukční napětí argentochloridové elektrody je 0.222 V. Jaká je nadmořská výška chalupy, jestliže v TV hlásili tlak 999 mbar a teplota vzduchu ($\bar{M} = 29 \text{ g mol}^{-1}$) byla 25 °C?

Poznámka: V aproximaci nekonečného zředění ($\gamma_i = 1$) vyjde $h = -2130 \text{ m}$.



Chemický článek s převodem

s.17
m10

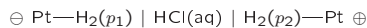
Pórovitá přepážka (kapalinové rozhraní) (|:).
V principu nevratné děje (difuze) ⇒ kapalinový (difuzní) potenciál.
Omezi se solným můstkem (||). Při výpočtu můstek „ignorujeme“.

Příklad:

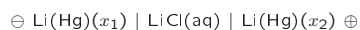


Elektrodový koncentrační článek

Příklady:



(Uvedená polarita pro $p_1 > p_2$)



(Uvedená polarita pro $x_1 > x_2$)

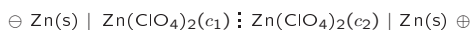
Elektrolytový koncentrační článek s převodem

s.18
m10
difpot.m

- stejně elektrody
- stejně elektrolyty o různé koncentraci
- odděleny pórzní přepážkou

Nerovnovážné děje (difuze) na styku elektrolytů ⇒ difuzní (kapalinový) potenciál.

Příklad. Vypočtete rovnovážné napětí a difuzní potenciál článku



pro $c_1 = 0.002 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_2 = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ při teplotě 25°C . Převodové číslo kationtu Zn^{2+} je 0.41. Použijte aproximaci nekonečného zředění.

$$\Delta \varphi_{\text{D}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.02}{0.002} = 0.052 \text{ V}$$

Obecně: $E_D = 0$ pro $t_A : t_K = z_A : z_K$.

Proto se používá $\ominus \text{KCl}$ do solných můstek ($t_{\text{Cl}^-} \approx t_{\text{K}^+} \approx 0.5$).

Pozn.: Elektrolytový koncentrační článek bez převodu je např.



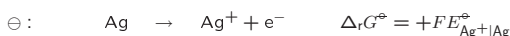
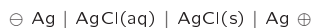
($\text{H(LaNi}_5)$ = „metahydrid“)

Součin rozpustnosti

s.19
m10

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

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



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

Pro článek nakrátko (virtuální $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{AgCl}$) přejde Nernstova rovnice

$$E = 0 = \left(E_{\text{AgCl}|\text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus\right) - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

v podmínce rovnováhy

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

Kinetika elektrodoových dějů

s.20
m10

Elektrodová reakce:

- difuze výchozích látek k elektrodě,
- reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
- adsorpce výchozích látek na elektrodě,
- přenos elektronů mezi adsorbovanými molekulami či ionty výchozích látek a elektrodou
- desorpce produktů z elektrody
- reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
- difuze produktů směrem od elektrody.

Když to někde vážne (řídící děj), nastává **polarizace elektrod**:

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

Přepětí

s.21
m10

Přepětí (*overpotential*) η je napětí, o které musíme zvýšit napětí oproti rovnovážnému, aby probíhala elektrolyza.
(Analogie aktivací energie v elektrochemii.)

- závisí na proudové hustotě ($\eta \approx a + b \ln J$)
- závisí na materiálu elektrod (vodík na Pt: $\eta \approx 0$, na Cu: 0.5 V, na Zn: 0.7 V)
- klesá mírně s teplotou
- zvýšuje spotřebu energie při elektrolyze
- vysoké přepětí vodíku na kovech umožňuje vybijet i méně ušlechtilé kovy (elektrolyza, Pb akumulátor)

Koroze

- anodická fáze: \ominus kov se rozpouští
- katodická fáze: \oplus kov (či vodík...) se usazuje

Katodická ochrana: chráněný kov nabijeme záporně, rozpouští se anoda

Potenciometrie (voltametrie)

s.22
m10

- měření pH (skleněná elektroda, chinhydronová, vodíková)
- měření dalších iontů
- stanovení konstant kyselosti
- stanovení součinů rozpustnosti
- stanovení aktivních koeficientů
- potenciometrické titrace (pH aj.)
- polarografie

