

Předmět elektrochemie:

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

Vodiče:

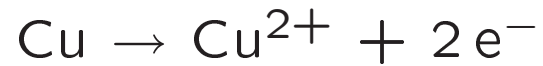
- I. třídy – vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky (kovy, grafit, polovodiče)
- II. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů (iontové roztoky, taveniny solí)
- III. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů (plazma)

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)

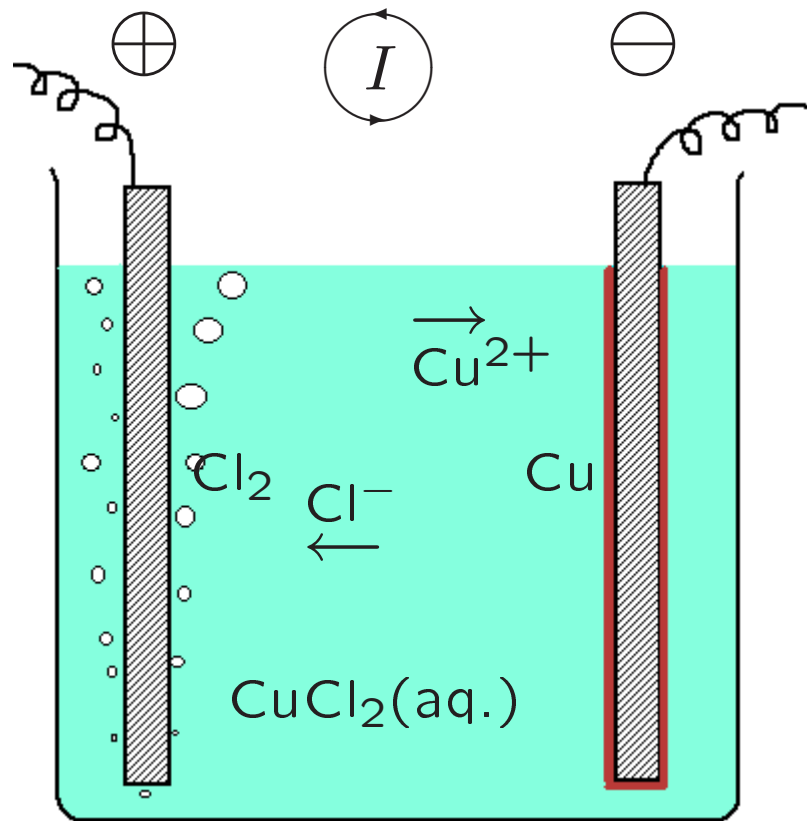


- **katoda** = elektroda, na které dochází k **redukci** (příjem elektronů)



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

elektrolytický článek

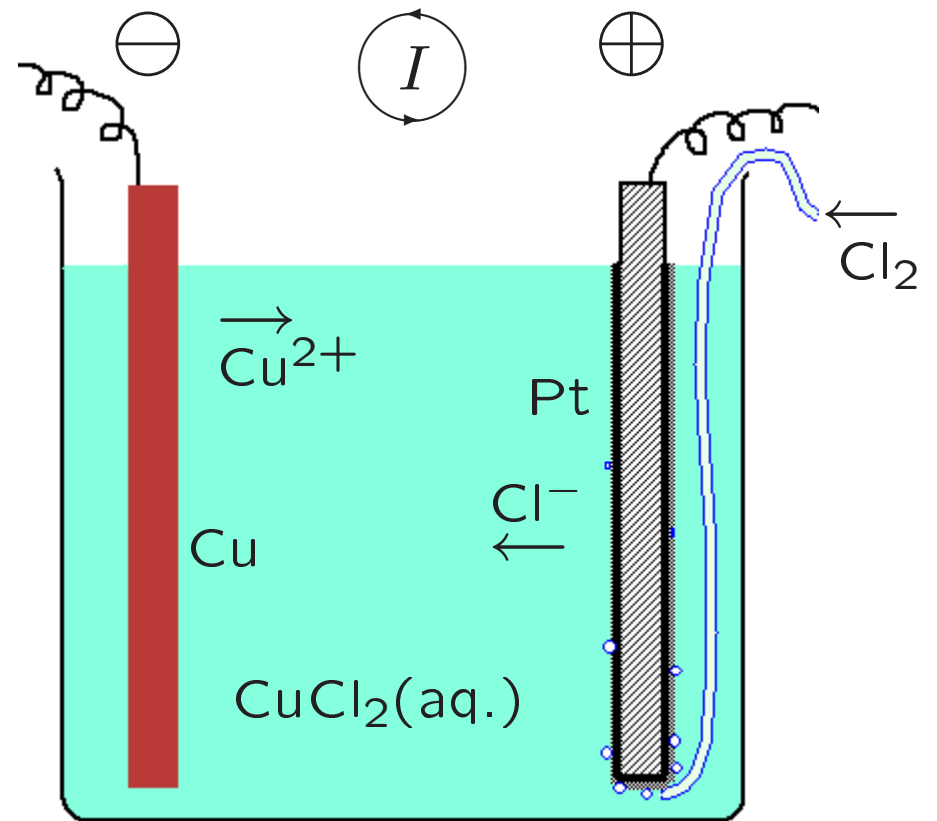


anoda

katoda

„anionty jdou k anodě“

galvanický článek



anoda

katoda

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

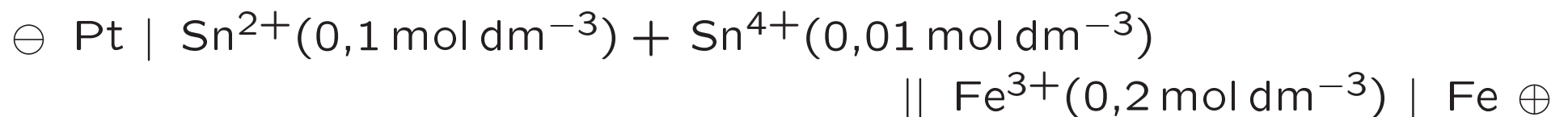
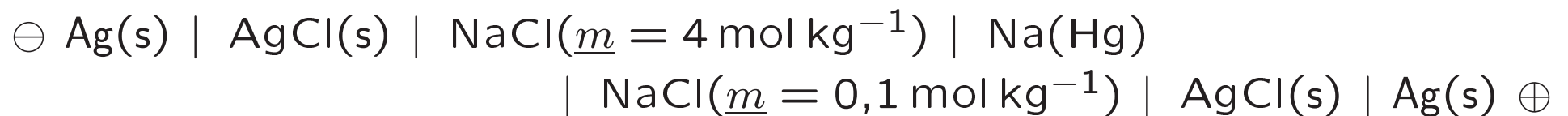
|| solný můstek

\oplus kladná elektroda (katoda)

⋮ kapalinové rozhraní
(pórovitá přepážka)

⋮⋮ polopropustná membrána

Příklady:

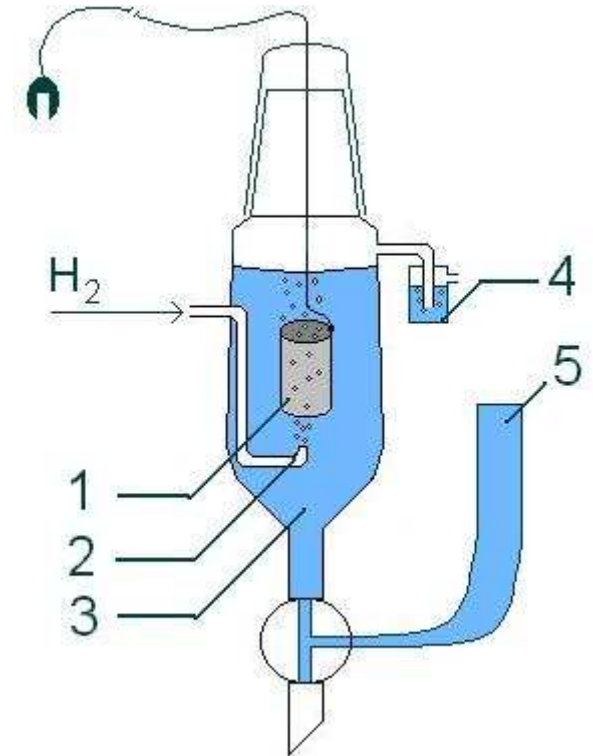


- Starší názvy: elektromotorické napětí, elektromotorická síla
- Nutno měřit v bezproudovém stavu (vyvážený můstek, citlivý voltmetr)
- Nelze měřit napětí jedné elektrody \Rightarrow nula se definuje pomocí **standardní vodíkové elektrody**, tj. elektroda s reakcí



kde $a_{\text{H}^+} = 1$ ($\text{pH}=0$) 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 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.)

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

⇒ 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: $E = E_0 - 0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH}$

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

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

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

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

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

Lutherův vztah

s.9
m10

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

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



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

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

- 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



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: $\ominus \text{Na(Hg)}|\text{Na}^+$, redukčně: $\text{Na}^+|\text{Na(Hg)} \oplus$

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

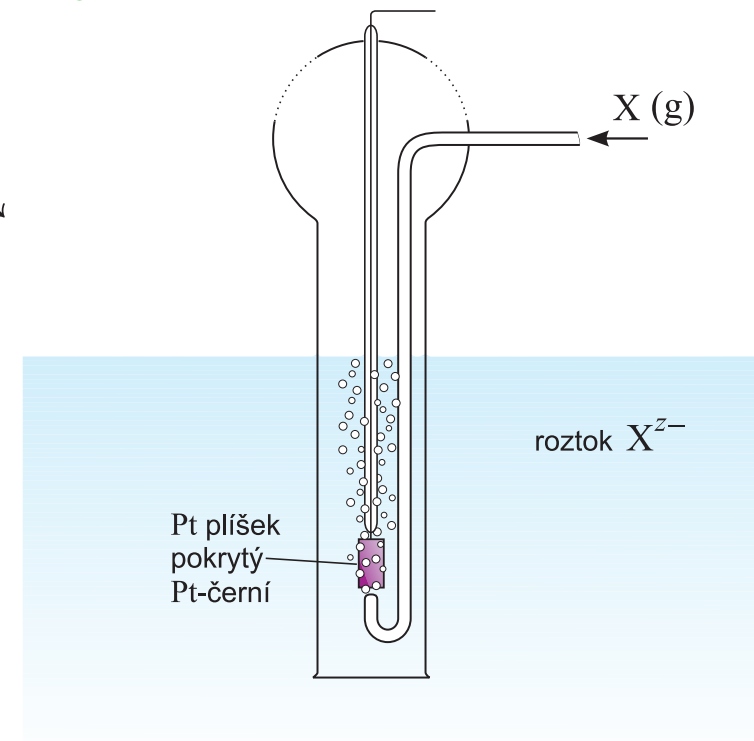
Je-li amalgám kovem M nasycen, pak $a_{\text{M(Hg)}}=1$

● kationtová plynová: vodíková

● aniontová plynová: chlorová, kyslíková



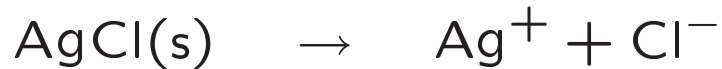
● aniontová nekov/ionty



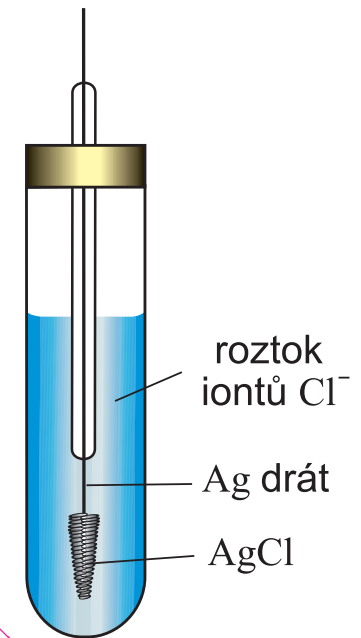
Elektrody druhého druhu

s.12
m10

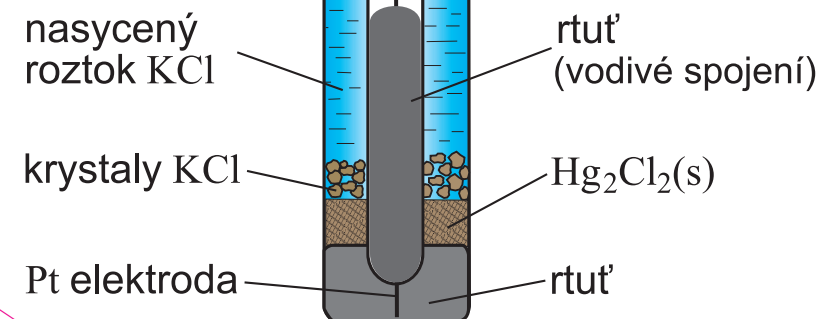
● chloridostříbrná (argentochloridová)



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



● kalomelová



Využití: referenční elektrody

Skleněná elektroda.

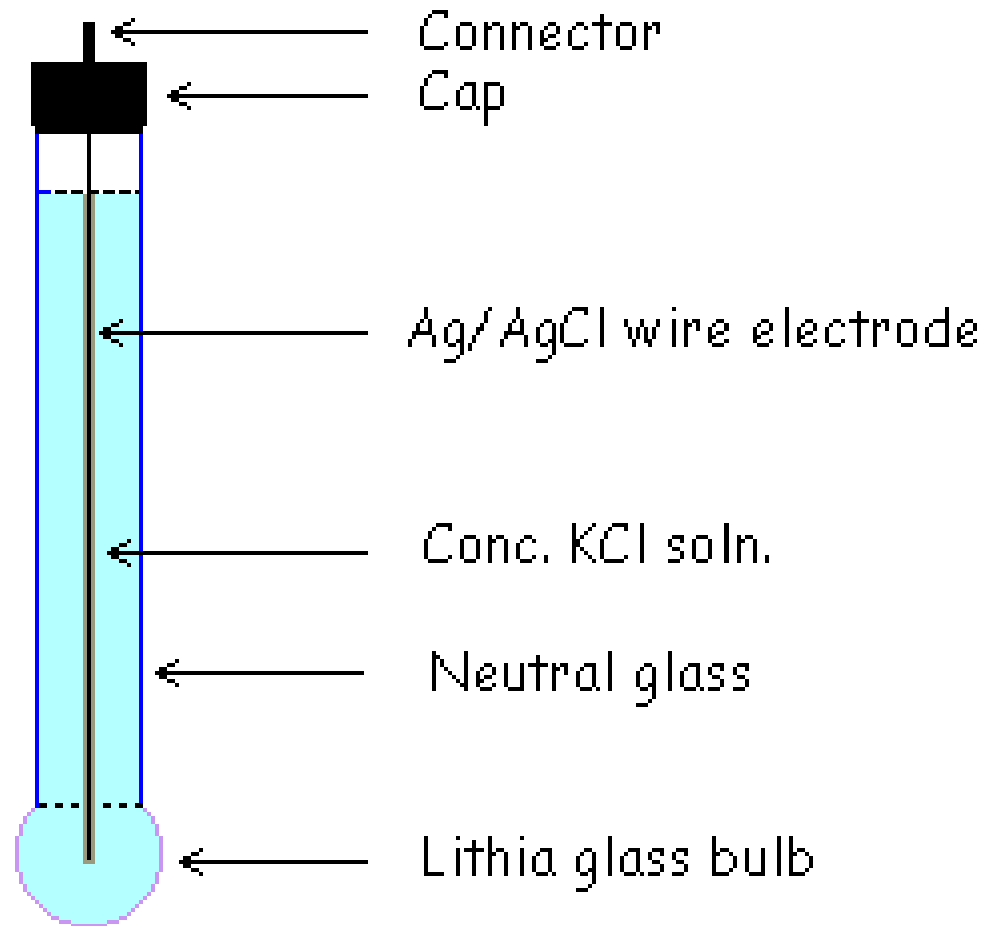
Membrána ze speciálního tenkého skla propouští H^+ . Rozdíl chem. pot. na obou stranách membrány

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

je v rovnováze kompenzován el. 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



Glass Electrode

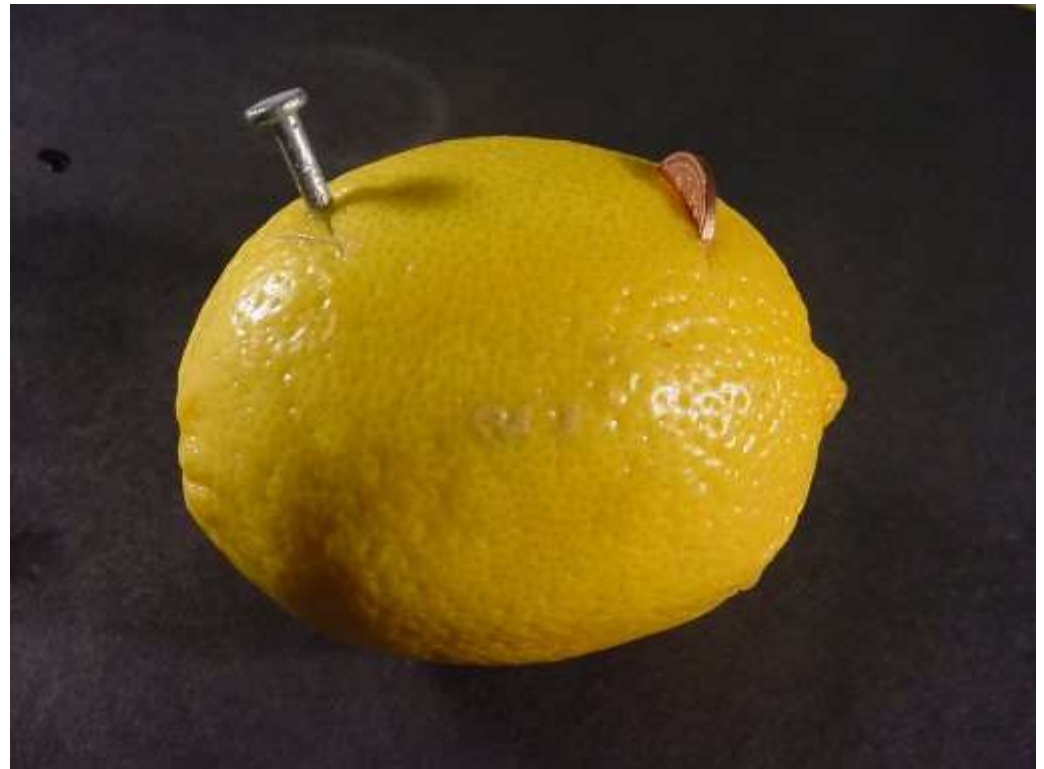
Podle zdroje ΔG

- chemické články
- koncentrační články
 - elektrolytové
 - elektrodové

Podle převodu iontů membránou, solným můstkem

- bez převodu
- s převodem

chemický článek bez převodu →



Chemický článek bez převodu

clanekagcl.m

● Jeden elektrolyt s ponořenými elektrodami.

Příklad. Do roztoku HCl ($c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$) v horské chalupě jsme ponořili platinovou elektrodu sycenou 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?

$$p = 845 \text{ mbar}, h = 1600 \pm 200 \text{ m}$$

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



Pórovitá přepážka (kapalinové rozhraní) (:).

V principu nevratné děje (difuze) \Rightarrow kapalinový (difuzní) potenciál.

Omezí se solným můstkem (||). Při výpočtu můstek „ignorujeme“.

Příklad:



Elektrodový koncentrační člunek

Příklady:



(Uvedená polarita pro $p_1 > p_2$)



(Uvedená polarita pro $x_1 > x_2$)

Elektrolytový koncentrační článek s převodem

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

Nerovnovážné děje (difuze) na styku elektrolytů \Rightarrow 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.

$$E_D = 0.052 \text{ V}, E_D = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) = 0.023 \text{ V}$$

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

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

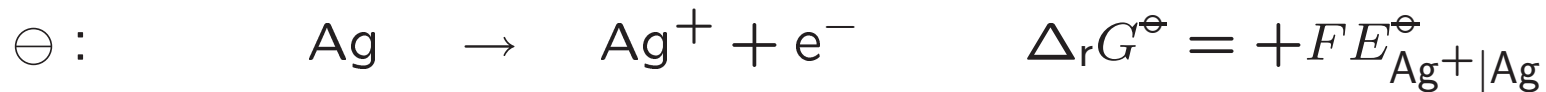
Pozn.: Elektrolytový koncentrační článek bez převodu je např.



($\text{H(LaNi}_5) = \text{„metalhydrid“}$)

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

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



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

Pro článek nakrátko (virtuální Ag v \odot 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.

(Analogie aktivační 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
- ⊖ zvyšuje spotřebu energie při elektrolýze
- ⊕ vysoké přepětí vodíku na kovech umožňuje vybíjet i méně ušlechtilé kovy (elektrolýza, Pb akumulátor)

Koroze

- anodická fáze: ⊖ kov se rozpouští
- katodická fáze: ⊕ 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 aktivitních koeficientů
- potenciometrické titrace (pH aj.)
- polarografie

