

## Předmět elektrochemie:

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

## Vodiče:

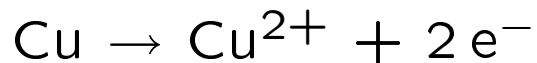
- I. třídy – vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky (kovy, grafit, polovodiče)
- II. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů (iontové roztoky, taveniny solí)
- III. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů (plazma)

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

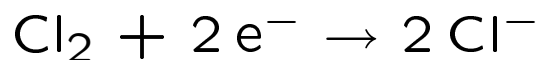
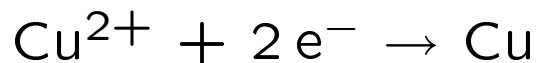
- elektrolytický článek – dodávám energii, abych uskutečnil reakci
- galvanický článek – získávám energii
- galvanický článek rovnovážný

## Elektrody

- **anoda** = elektroda, na které dochází k **oxidaci** (odnímání elektronů)



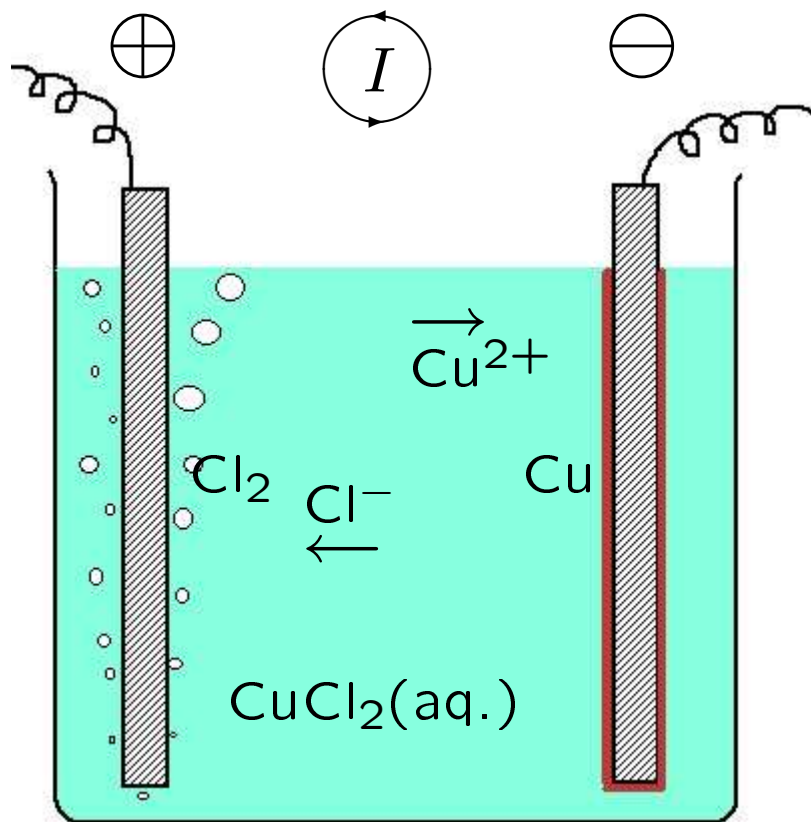
- **katoda** = elektroda, na které dochází k **redukci** (příjem elektronů)



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

# Anoda a katoda

elektrolytický článek

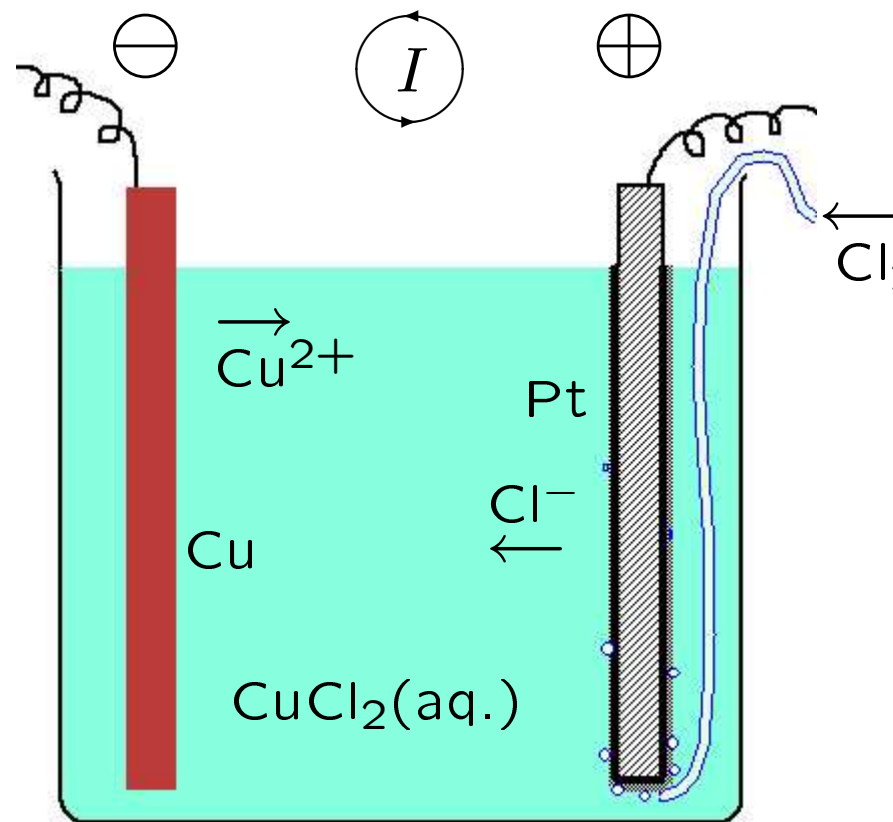


anoda

katoda

„anionty jdou k anodě“

galvanický článek



anoda

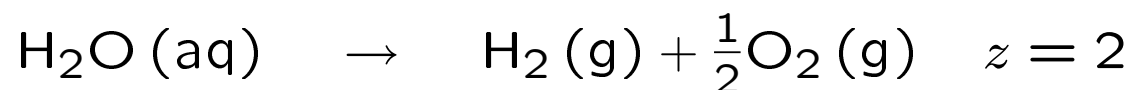
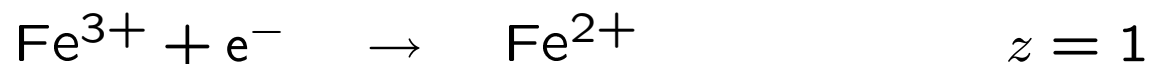
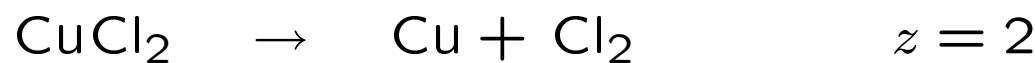
katoda

- výroba Al, Na, NaOH, Cl<sub>2</sub> ...
- galvanické pokovování (Ni, Cr, Ag, Au)
- elektroflotace
- odstraňování těžkých kovů

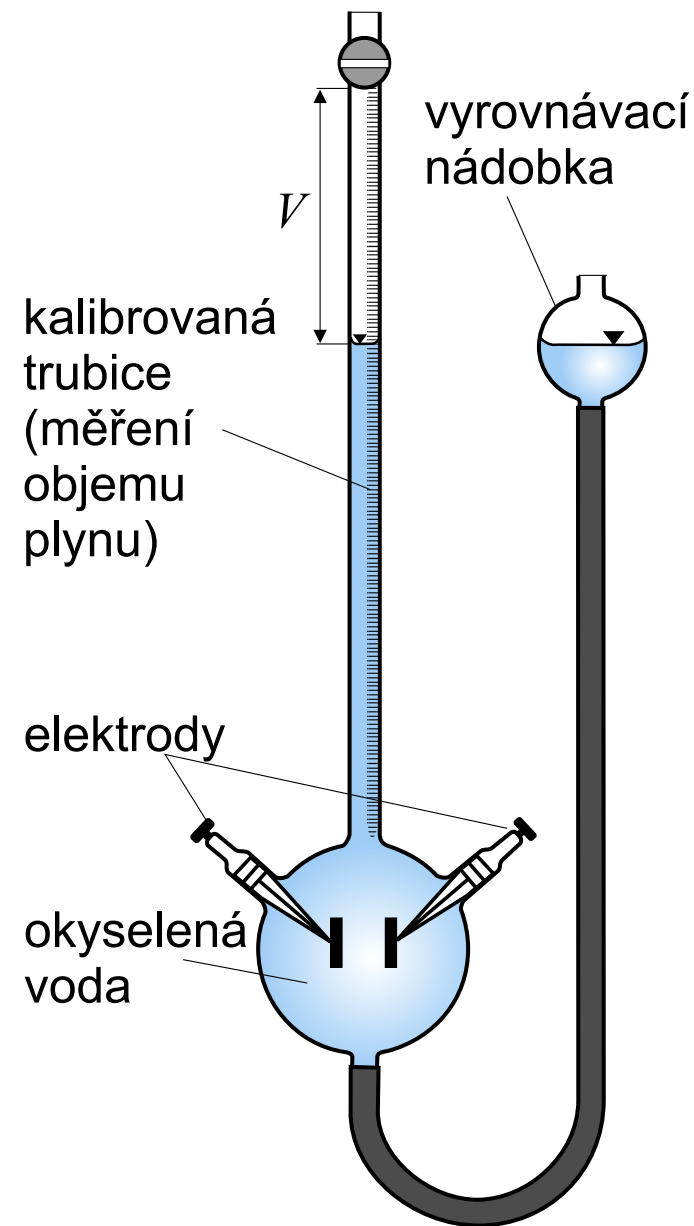
Faradayův zákon

$$\begin{array}{ccc} \text{náboj} & & \text{čas} \\ \swarrow & & \swarrow \\ q = I\tau = nzF \end{array}$$

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



- Coulometr na stříbro  
katoda: Pt  
elektrolyt:  $\text{AgNO}_3$   
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





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

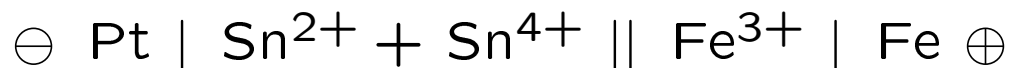
|| solný můstek

$\oplus$  kladná elektroda (katoda)

⋮ kapalinové rozhraní  
(pórovitá přepážka)

⋮⋮ polopropustná membrána

Příklady:



# Rovnovážné napětí článku I

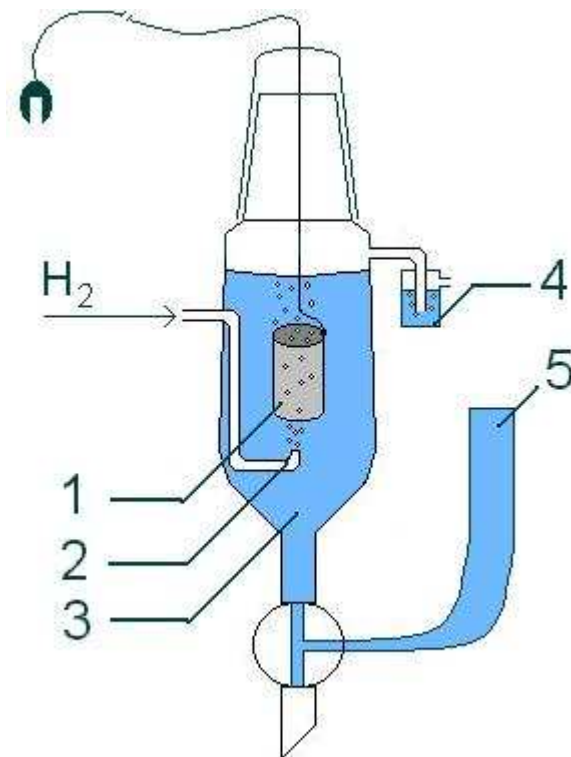
8  
11

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

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

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

⇒ Nernstova rovnice

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

kde  $\Delta_r G_m^{\text{st}} = -zFE^{\text{st}}$ ,

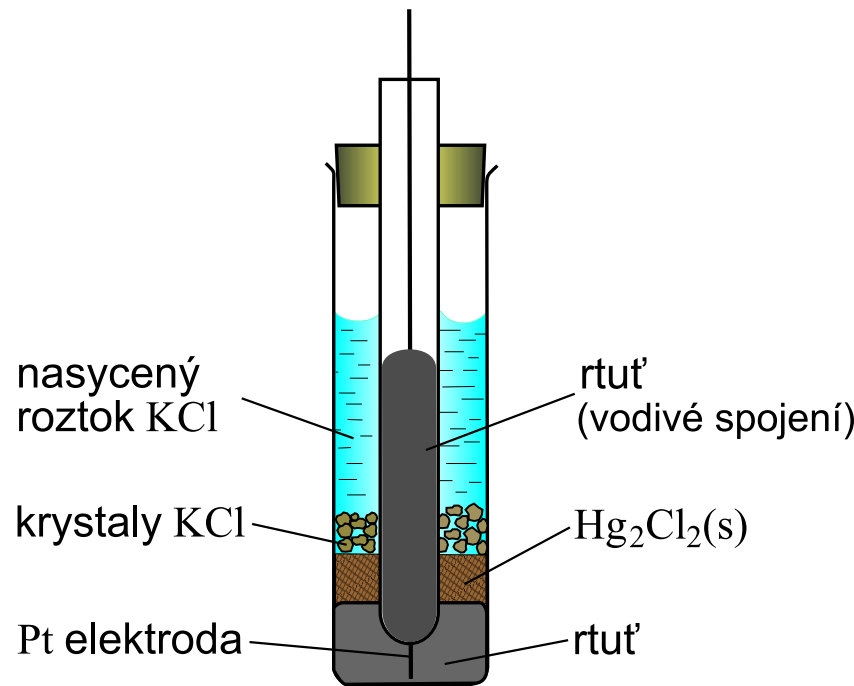
$$E^{\text{st}} = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} + E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{ox}} = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{red}}$$

## 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.  $K_s$ ,  $K_{\text{dis}}$
- polarografie

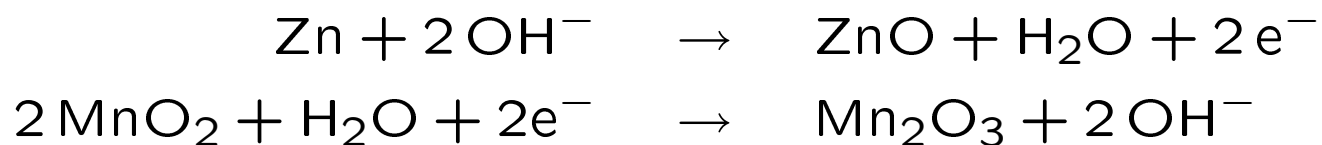


● látky se spotřebují

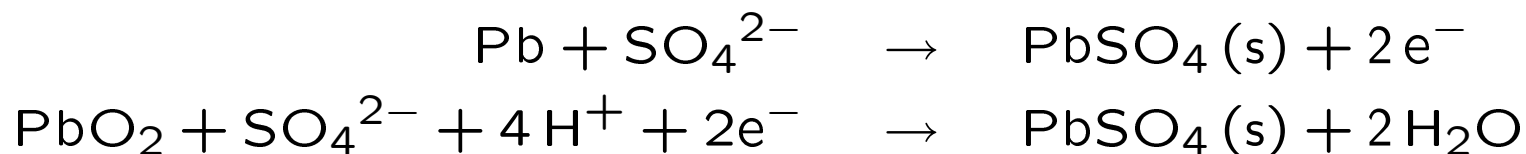
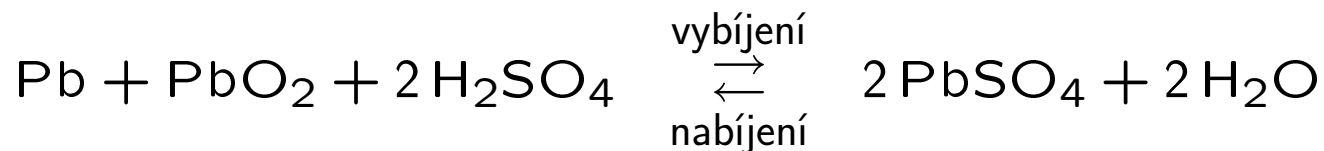
Leclanchéův (suchý) článek:



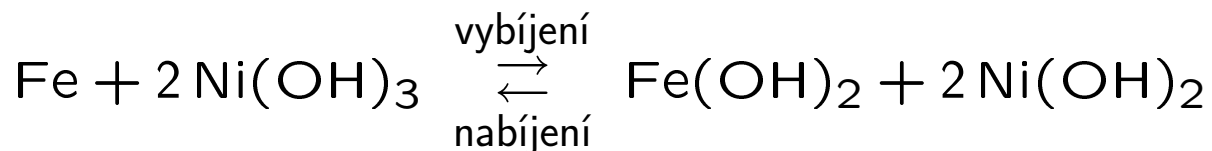
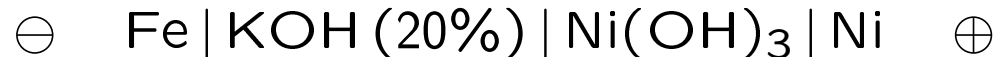
Alkalický článek:



Olověný akumulátor:



Oceloniklov\u00fd (Edison\u00f3v) akumul\u00e1tor, podobn\u011b NiCd:



např. kyslík + vodík

→  
článek na isopropanol

