

# ELEKTROCHEMIE

Elektrolyty - látky s iontovou nebo polární kovalentní vazbou. V roztoku disociují.

Slabé ellyty: částečná disociace (organ. kys. a báze,  $H_3PO_4, H_3BO_3, NH_3 \dots$ )

Silné ellyty: úplná disociace (anorgan. kys. a báze, soli)

Zápis elektrolytu:  $K_x A_y \rightleftharpoons x K^{z_K} + y A^{z_A} \dots$  disociace

K... kation A... anion

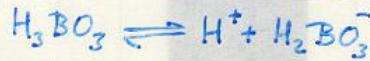
x, y... stechiometrické koeficienty

$z_K, z_A$ ... nábojové číslo kationtu, aniontu

Rovnovážná konstanta disociace je disociační konstanta.

$$K_d = \frac{[K^{z_K}]^x \cdot [A^{z_A}]^y}{[K_x A_y]}, \quad K_a = \frac{(a_{K^{z_K}})^x \cdot (a_{A^{z_A}})^y}{a_{K_x A_y}}$$

Př:  $H_3BO_3$ :



$$x=1, y=1, z_K=+1, z_A=-1$$

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}$$

dis. konst.

do 1. stupně

Ma' smysl jen pro slabé elektrolyty

Elektrolýza, Faradayovy zákony

Př: Coulometr na stříbro.

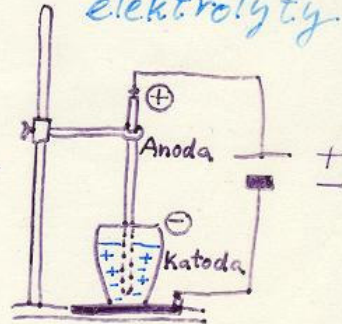
Náplň:  $\ominus AgNO_3$

Katoda ( $\ominus$ , platinový kelimek):



Anoda ( $\oplus$ , tyčinka z Ag)

Procházel-li obvodem proud, vylučuje se na katodě (tj. na vnitřní straně kelímku) stříbro. Z hmotnosti vyloučeného stříbra lze určit elektrický náboj prošlý obvodem (= princip coulometrie).





1. Faradayův zákon:

$m = A \cdot q$

m(g)... hmotnost vyloučené látky.  
q(C)... náboj prošlý obvodem  
A ... konstanta úměrnosti

2. Faradayův zákon:

$A = \frac{M}{zF} \Rightarrow m = \frac{M}{zF} q$

M (g mol<sup>-1</sup>)... molární (molekulová) hmotnost vyloučené látky.  
z... absolutní hodnota nábojového čísla reagujícího ionta (počet přenášených elektronů)  
F = 96 487 C mol<sup>-1</sup> ... Faradayova konstanta (= N<sub>A</sub> · e<sup>-</sup>)  
Probíhá-li elýza při konst. proudu I (A) po dobu t (s), je q = I · t.

! Elektrolýzu je nutno provádět stejnoseměrným proudem. (Výtěžek při použití proudu střídavého by byl nulový).

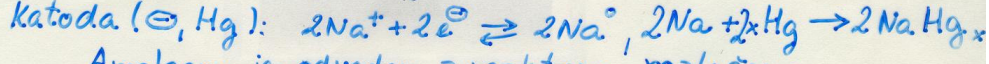
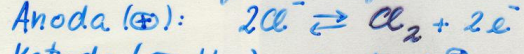
Aplikace elektrolýzy: analytické (coulometrie, "polarografie", elektrogravimetrie), preparativní (přípravy a výrobky látek).

Coulometrie: Měří el. náboj prošlý obvodem. Zařízení = coulometr (viz. coulometr na Ag) ! Jedna ze zvl. anal. metod

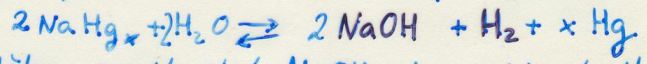
Elektrogravimetrie: Stanovená látka se z roztoku vyloučí na tzv. pracovní elektrodě. Rozdílnosti této elektrody po elektrolýze a před ní je roven hmotnosti látky původně obsažené ve <sup>zkoumaném</sup> stanoveném roztoku. ! Jedna ze zvl. anal. metod

Technické využití elektrolýzy:

Př: elektrolýza nasyceného roztoku NaCl:



Amalgam je odveden z reaktoru, rozložen:

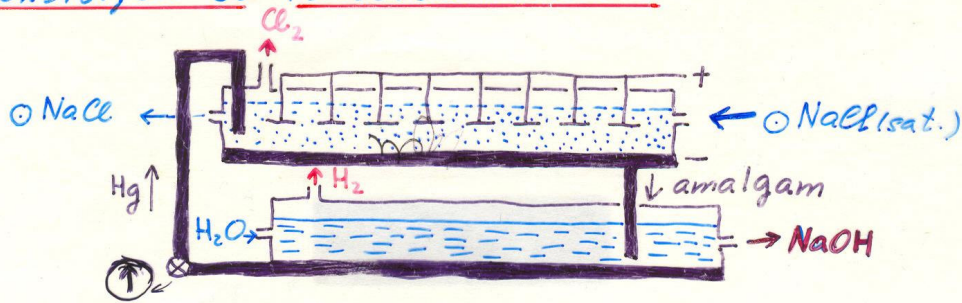


Není-li oddělen vznikající NaOH od vznikajícího Cl<sub>2</sub>, běží další reakce:  $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$

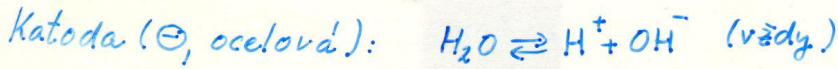
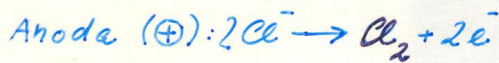


## Schéματα elektrolyzérů

### a) Elektrolyza se rtuťovou katodou



### b) Diafragmová elektrolyza



$\Rightarrow$  Hromadění  $\text{OH}^-$  a  $\text{Na}^+$  u katody (tedy  $\text{NaOH}$ ).

Diafragma omezuje migraci  $\text{OH}^-$  k anodě, tedy reakce  $\text{Cl}_2 + \text{OH}^-$  je omezena.

### c) Membránová elektrolyza (! 1975)

Stejné reakce jako u diafragmové electrolyzy. Katický a anodický prostor jsou odděleny membránou, která propouští jen kationty.

### Srovnání jednotlivých uspořádání:

a) ekologicky nevýhodná (Hg)

b) málo čistý  $\text{NaOH}$

c) potřeba velmi čistého  $\text{NaCl}$

} žádná technologie není "nejlepší".



# SILNÉ ELEKTROLYTY

## Aktivita a aktivitní koeficienty

Neideální roztoky (zejm. elektrolyty): v TDvztazích vystupuje aktivita.

$$a_i = c_i \gamma_i$$

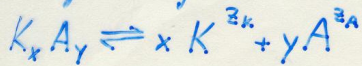
$a_i$ ... aktivita  $i$ -tého iontu (bezrozměrné číslo)

$c_i$ ... koncentrace

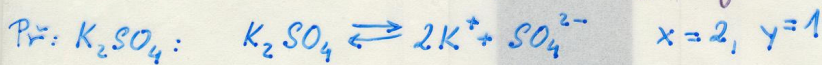
$\gamma_i$ ... aktivitní koeficient  $i$ -tého iontu

(nebo méně)  
Pro velmi zředěné roztoky  $a_i \rightarrow c_i$ ,  $\gamma_i \rightarrow 1$ .

At:  $\oplus$  a  $\ominus$  ionty jsou vždy přítomny společně  $\Rightarrow$  TDvztahy poskytnou jen hodnoty středních aktivitních koeficientů  $\gamma_{\pm}$ .

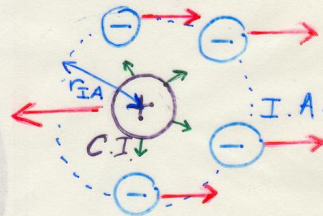
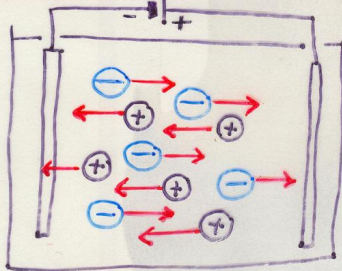
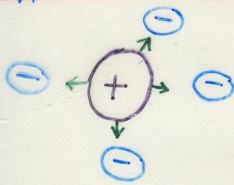


$$\gamma_{\pm} = \sqrt{(x+y) \gamma_+^x \cdot \gamma_-^y}$$



$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_{K^+}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}$$

## Výpočet aktivitních koeficientů - Debyeova-Hückelova teorie



Pohyb iontů v roztoku je narušován silovým působením opačně nabitých iontů. Pro popis silového působení byl ze souboru iontů zvolen jeden, tzv. centrální ion. Ten je obklopen opačně nabitými ionty, které tvoří tzv. iontovou atmosféru. Debye a Hückel nahradili působení iontové atmosféry působením náboje na kulové ploše se středem v centrálním iontu. Její poloměr je tzv. poloměr iontové atmosféry.



Na základě TD dráh odvodili vztah

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_k z_A| \bar{A} \sqrt{I_c}}{1 + a \bar{B} \sqrt{I_c}} \quad \text{Debye-Hückelův zákon}$$

(platí pro  $I_c < 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ )

$\gamma_{\pm}$  ... střední aktivitní koeficient

$z_k, z_A$  ... nábojová čísla kationtu, aniontu

$\bar{A}, \bar{B}$  ... tabelované konstanty ( $\bar{A} = 0,5107 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$ ,  $\bar{B} = 0,329 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^{-1/2} \text{ m}^{1/2}$ )

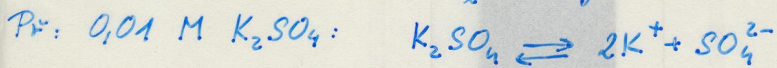
$a$  ... kontaktní vzdálenost (=nejmenší vzdálenost, na kterou se mohou ionty přiblížit)

$I_c$  ... iontová síla (ukazuje uvažování  $\gamma_{\pm}$  na druhou iontu)

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$c_i$  ... koncentrace  $i$ -tého iontu v roztoku

$z_i$  ... nábojové číslo  $i$ -tého iontu



$$c_{\text{K}^+} = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ M}, \quad c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \text{ M}, \quad z_{\text{K}^+} = 1, \quad z_{\text{SO}_4^{2-}} = -2$$

Pril. 1.1  
(KCl, NaNO<sub>3</sub>, CsCl)  
 $I_c = c$

$$I_c = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot (-2)^2) = \frac{1}{2} (0,02 + 0,04) = 0,03 \text{ mol l}^{-1}$$

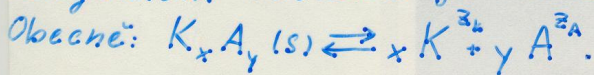
Pro  $I_c < 0,01 \text{ M}$  je součin  $a \cdot \bar{B} \cdot \sqrt{I_c} \ll 1$ . Pak:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_k z_A| \bar{A} \sqrt{I_c} \quad \text{Debye-Hückelův limitní zákon}$$

$A = 0,5 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$

Součin rozpustnosti (zaveden pro silné elektrolyty.)

Uvažujme málo rozpustnou sůl (např. AgCl). V jejím nasyceném roztoku je rovnováha:  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$



V rovnováze se rovnají chem. potenciály soli v pevné fázi a iontů v roztoku:  $\mu_{(s)} = \mu_{(o)}$

Pro AgCl:  $\mu_{(o)} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$

$$\mu_{(o)} = \underbrace{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ}}_{\text{konst.}} + \underbrace{\mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}}_{\text{konst.}} + RT \ln (a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = \underbrace{\mu_{(s)}}_{\text{konst.}}$$

$K_s = K_a$  pro rozpustnou sůl  
aniž  $a_{(o)} = 1$



E5

$\Rightarrow \ln(a_{A_2^+} \cdot a_{A_1^-}) = \text{konst.}, \text{ tedy } a_{A_2^+} \cdot a_{A_1^-} = \text{konst.}$

Obeecně:  $a_K^x \cdot a_A^y = K_s$  Součin rozpustnosti.

Pro velmi málo rozpustný elektrolyt:  $a \rightarrow c$ .

$$K_s = c_K^x \cdot c_A^y$$

\*



\*

## Součin rozpustnosti - doplnění

- Přidáním jednoho z iontů účastnicích se rovnováhy se změní poměr koncentrací kationtu a aniontu (nebudou už stechiometrické), ale součin rozpustnosti se nezmění.

- Přidáním indifferentního ellytu (nemá společné ionty s málo rozpustnou solí) vzroste iontová síla, tedy  $\gamma_{\pm}$  klesne a rozpustnost ellytu  $K_x A_y$  vzroste.

$$K_s = \underbrace{a_K^x \cdot a_A^y}_{\text{konst.}} = \gamma_{\pm}^z \cdot \underbrace{c_K^x \cdot c_A^y}_{\text{vzroste}}$$

↑  
klesne

Př: Pro  $\text{AgCl}$  je  $pK_s = 9,75$ . Spočítejte  $K_s$  (součin rozpustnosti) a koncentraci nasyceného roztoku  $\text{AgCl}$ .

$$K_s = 10^{-9,75} = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{sat}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{sat}} = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{AgCl}]_{\text{sat}} = [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} = [\text{Cl}^-]_{\text{sat}}$$

$$[\text{AgCl}]_{\text{sat}}^2 = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{AgCl}]_{\text{sat}} = \sqrt{1,778 \cdot 10^{-10}} = \underline{\underline{1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}}}$$

Jaká bude koncentrace  $\text{Ag}^+$  iontů (rozpuštěných) v roztoku vzniklém smísením 100 ml  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   $\text{AgCl}$  a 100 ml 1 M  $\text{KCl}$ ?

$$V_{\text{celk}} = V_1 + V_2 = 100 + 100 = 200 \text{ ml}$$

$$[\text{Cl}^-] = \underbrace{\frac{100 \cdot 1}{200}}_{\approx \text{KCl}} + \underbrace{\frac{100 \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{200}}_{\approx \text{AgCl}} = 0,500 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot 0,5 = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

$$\rightarrow [\text{Ag}^+] = \underline{\underline{3,56 \cdot 10^{-10} \text{ M}}}$$



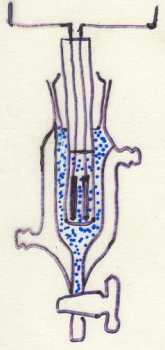
Koligativní vlastnosti v roztocích ellytů (doplnění)

$\Delta T_f = -K_f \cdot m \cdot i$      $\Delta T_v = K_v \cdot m \cdot i$      $\Pi = RTc \cdot i$

*i*... Van't Hoffův koeficient. Pro velmi zředěné silné ellyty je roven počtu iontů, na které molekula ellytu disociuje:  $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} \Rightarrow i = 3$

TRANSPORT IONTŮ V ROZTOCÍCH

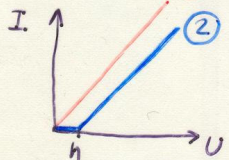
Ellytická vodivost



El. vodiče: -prvního druhu (kovy) <sup>e<sup>-</sup></sup>

$R = \frac{U}{I}$  (1)

(2) -druhého druhu (roztoky a taveniny ellytů ionty)



$R = \frac{U - \eta}{I}$  (2)

η... přepětí (V)... nejmenší napětí, při němž vodičem 2. druhu prochází el. proud. Záviseí na druhu iontů a na materiálu elektrod.

Pr: Ellyza nasyc. @ NaCl: V roztoku jsou:  $Na^+, Cl^-, H^+, OH^-$ .

a) Hg katoda:  $\eta(H^+) > \eta(Na^+) \Rightarrow Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$   
H<sup>+</sup> nereaguje

b) Fe katoda:  $\eta(H^+) < \eta(Na^+) \Rightarrow Na^+$  nereaguje  
 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$

R (Ω)... odpor

ρ (Ω.m)... měrný odpor

l (m)... délka vodiče (vzdálenost elektrod)

S (m<sup>2</sup>)... průřez vodiče (plocha povrchu elektrod)

G (S)... vodivost

κ (S.m<sup>-1</sup>)... měrná vodivost (konduktivita)

Záviseí na koncentraci ellytu c

Λ... molární vodivost... podle Kohlrauschovy rovnice také záviseí na koncentraci ellytu c:

$\frac{1}{R} = G$   
 $\frac{1}{\rho} = \kappa$   
 $\Lambda = \frac{\kappa}{c}$

$\Lambda = \Lambda^0 - a \cdot \sqrt{c}$

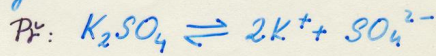
a... empirická konst.



$\Lambda^\circ$  ... molární vodivost při mezním (nekonečném) zředění.  
Závisí pouze na teplotě a druhu elytu. Tabelované.

Kohlrauschův zákon o nezávislé vodivosti iontů (pro silné i slabé elyty ve velmi zředěných roztocích):

$$\Lambda^\circ_{(K_x A_y)} = x \Lambda^\circ_{(K^+)} + y \Lambda^\circ_{(A^-)}$$



$$\Lambda^\circ_{K_2SO_4} = 2 \Lambda^\circ_{K^+} + \Lambda^\circ_{SO_4^{2-}}$$

Měření konduktivity

Přístroj - konduktometr. Měří vodivost  $G$ . My potřebujeme  $\kappa \Rightarrow$  Srovnávací metoda:

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= \kappa_1 \cdot \frac{S}{l} \\ G_2 &= \kappa_2 \cdot \frac{S}{l} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{G_1}{G_2} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2}$$

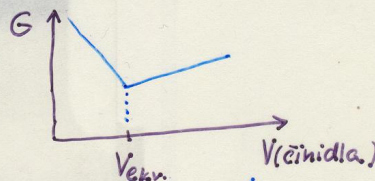
1... roztok o známé konduktivitě  $\kappa_1$ .  
Např. 0,01 M KCl.

2... měřený roztok

$G_1, G_2$  ... změříme,  $\kappa_1$  najdeme v tabulkách,  $\kappa_2$  pak vypočteme.

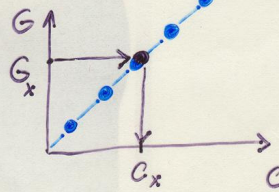
Poměr  $\frac{l}{S} (= \frac{\kappa_1}{G_1} = \frac{\kappa_2}{G_2})$  nazýváme odporová konstanta nádoby.

Využití vodivostních měření  
1) Konduktometrické titrace



2) Určení koncentrace roztoků elytů  
(je nutná kalibrace)

- kalibrace
- měřený vzorek a vodivosti  $G_x$  a koncentraci  $c_x$ .



3) Stanovení disociační konstanty slabých elytů ( $K_d$ )

Ostwaldův zákon:

$$K_d = \frac{c \cdot \Lambda^2}{\Lambda^\circ (\Lambda^\circ - \Lambda)}$$

$$\Lambda = \frac{\alpha}{\left(\frac{c}{1000}\right)} \dots \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$S \cdot \text{cm}^{-1}$



Prerodová čísla

Různé ionty se v el. poli pohybují různě rychle (tím rychleji, čím mají menší poloměr a větší náboj). Rychleji se pohybující ionty přenesou za daný čas větší náboj.

Prerodové číslo  $t_i$   $i$ -tého druhu iontů udává, jaká část z celkové přenesené náboje byla přenesena ionty  $i$ -tého druhu.  $t_i \in (0; 1)$



$$t_{\text{Na}^+} = \frac{v_{\text{Na}^+}}{v_{\text{Na}^+} + v_{\text{Cl}^-}} \quad t_{\text{Cl}^-} = \frac{v_{\text{Cl}^-}}{v_{\text{Na}^+} + v_{\text{Cl}^-}}$$

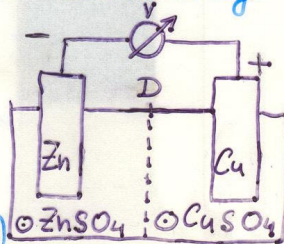
$v_i$  ... velikost rychlosti  $i$ -tého druhu iontů \*

GALVANICKÉ ČLÁNKY A ELEKTRODOVÉ DĚJE

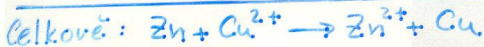
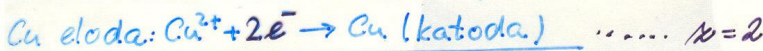
Galvanický článek = roztok nebo tavenina elytu a v něm ponořené dvě elektrody

Pr: Daniellův článek

Po zapojení do obvodu probíhají reakce:

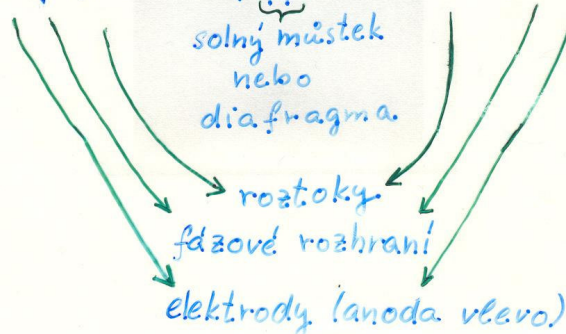


D. diafragma



Zapis sestavy článku:  $\text{Zn} | 0,1\text{M ZnSO}_4 || 0,1\text{M CuSO}_4 | \text{Cu}$

článek:



Názvy anoda, katoda nesouvisejí přímo s potenciálem elektrody (u elektrolýzy je anoda kladná, u galvan. článku záporná), ale s dějem probíhajícím na elektrodách.

Anoda: pohybují se k ní anionty, běží na ní oxidace  
Katoda:  $-||-$  kationty,  $-||-$  redukce

### Termodynamika galvan. článku

Po zapojení galvan. čl. do obvodu probíhá chem. reakce a článkem prochází proud. Je tedy přenesen el. náboj a tím článek koná neobjemovou práci  $\Delta G$ .

Na 1 mol reakce je přenesen náboj  $z \cdot F$  a vykonána práce  $\Delta G_r^{(0)} = -z \cdot F \cdot \Delta E^{(0)}$  (0).... platí pro std. stav

$\Delta G_r$ ... změna Gibbsovy energie pro danou reakci

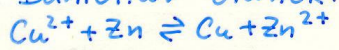
$z$ ... počet elektronů přenesených v reakci

$F$ ... Faradayova konstanta

$\Delta E$ ... elektromotorické napětí galvan. článku (rozdíl potenciálů obou elektrod)



Pr: Daniellův článok:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$\Delta E^\circ$  zjistieme z tabulek:

reakcie	zápis	$E^\circ$ (V)	Postavení daného kovu v Beketovově řadě
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(-1)$	$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	-0,7627(-1)	před vodíkem ( $E^\circ < 0$ )
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$	+0,337	za -1- ( $E^\circ > 0$ )
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$		$-(-0,7627)$	Součet (-)



$$\Delta E^\circ = 0,337 - (-0,7627) = \underline{\underline{1,0997 \text{ V}}}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_p - E^\circ_o$$

Určení rovnovážné konstanty:

$$-\Delta G_r^\circ = z \cdot F \Delta E^\circ = RT \ln K_r \quad (\text{viz reakční izoterma})$$

$$+2 \cdot 96500 \cdot 1,0997 = +8,344 \cdot 298,15 \cdot \ln K_r$$

$$\underline{\underline{K_r = 1,53 \cdot 10^{37}}} \gg 1 \dots \text{téměř jen reakce zleva doprava}$$

### Elektrochemický potenciál $\tilde{\mu}$

V elektrochemii uvažujeme nejen přenos látek mezi fázemi, ale i náboje  $\Rightarrow$  Rovnováha mezi koexistujícími fázemi je charakterizována tzv. elektrochemickým potenciálem  $\tilde{\mu}_i$ .

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi$$

$\tilde{\mu}_i$  ... chem. potenciál i-tého druhu iontu

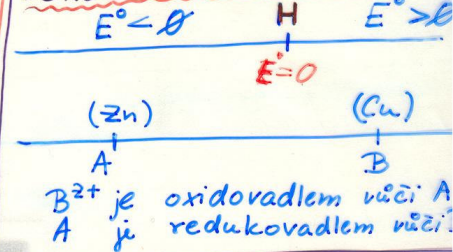
$\mu_i$  ... chem. " " " "

$z_i$  ... nábojové číslo " " " "

F ... Faradayova konstanta

$\varphi$  ... fázový potenciál (elektrický potenciál dané fáze)

### Beketovova řada



Postavení daného kovu v Beketovově řadě

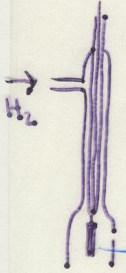
před vodíkem ( $E^\circ < 0$ )  
za -1- ( $E^\circ > 0$ )

Součet (-)

## Elektrodotový potenciál, Nernstova rovnice

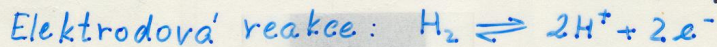
Není možné změřit potenciál. Vždy měříme jen rozdíl potenciálů, tedy napětí.

Jako standard pro srovnávání byla zvolena tzv. standardní vodíková elektroda (viz obr.) a její potenciál byl definicí prohlášen za nulový:  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}) = 0$



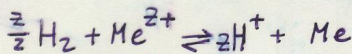
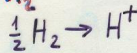
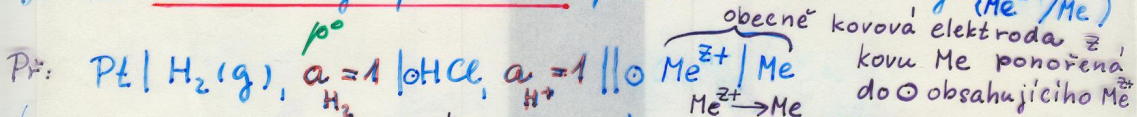
$$p_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (\text{standardní tlak}) \\ \Rightarrow a_{\text{H}_2} = 1$$

Elektroda je ponořena do  $\text{HCl}$  s  $a_{\text{H}^+} = 1$ .



Pt plíšek pokrytý Pt černí (vzniká elyzou  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )

Elektromotorické napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a elektrodou pracovní se pak definicí prohlásuje za elektrodotový potenciál pracovní elektrody  $E(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$



$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}) = E^\circ(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$$

Definice

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{H}^+}^z}{a_{\text{H}_2}^{z/2} \cdot a_{\text{Me}^{z+}}}$$

$$\Delta E = E^\circ(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Me}^{z+}}}$$

$$E(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$$

$$E(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = E^\circ(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}$$

Nernstova rovnice

$z$  ... absolutní hodnota nábojového čísla

$E^\circ(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$  ... standardní elektrodotový potenciál ( $\rightarrow$  tabulky)

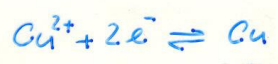
! V Nernstově rovnici je znaménko "+", uvažujeme-li jako elektrodotovou reakci redukce, tj.  $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$ .



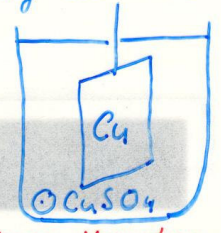
### Klasifikace elektrod

1) Elektrody prvního druhu (ustavuje se 1 rovnováha.)

a) kationtové: kov ponořený do roztoku obsahujícího kationty tohoto kovu:



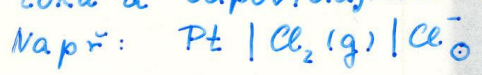
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$



Patří sem i vodíková eloda.

b) aniontové

Málo časté. Ustavuje se rovnováha mezi aniontem v roztoku a odpovídajícím atomem.



Aplikace Nernstovy rovnice

2) Elektrody druhého druhu

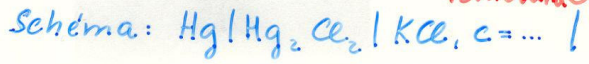
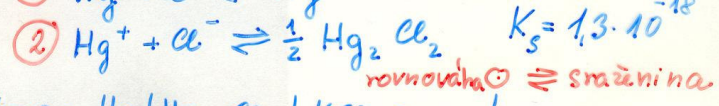
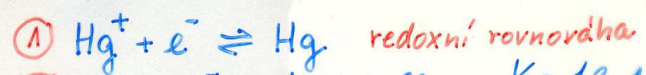
Ustavuje se zde rovnováha zprostředkovaná dvěma dílčími rovnováhami: 1) mezi kovem a kationtem málo rozpustné soli a 2) mezi aniontem a kationtem málo rozpustné soli.

Potenciál těchto elod je dobře reprodukovatelný => používají se jako elody srovnávací (referentní) místo elody vodíkové (s tou je nepřijemná práce).

Pr: Kalomelová elektroda



Ustavují se tyto rovnováhy:

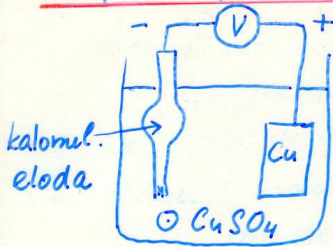


Další referentní elody: Argentchloridová:  $Ag | AgCl | KCl, c = \dots$

Merkursulfátová:  $Hg | Hg_2 SO_4 | K_2 SO_4, c = \dots |$

Pr:  $E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = \left| a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = K_s(AgCl) \right| = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s(AgCl)}{c(KCl)}$   
Potenciál argentchloridové elody

Přepočet potenciálů: Př.:

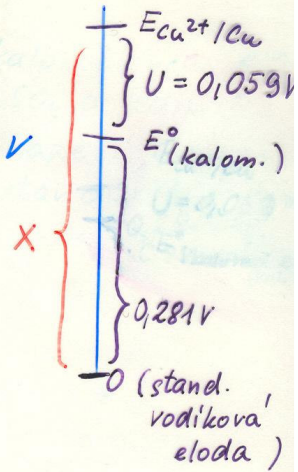


$U = 0,059 \text{ V}$  ... naměřili jsme

$E^\circ(\text{kalomel. eloda, 1M KCl}) = 0,281 \text{ V}$

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = ?$

↑  
údaj výrobce kalom. el.

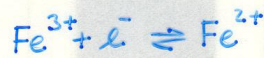
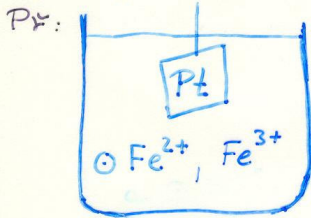


$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = ?$$

$x = 0,281 + 0,059 = \underline{0,340 \text{ V}}$

3) Elektrody oxidačně redukční (= redoxní)

Jsou tvořeny inertním kovem (např. Pt) ponořeným do roztoku obsahujícího ionty nebo molekuly téže látky v různém oxidačním stupni.



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Obecně:  $\text{ox} + m e^- \rightleftharpoons \text{red}$

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Nernstova-Petersova rovnice

Př. Určete rovnovážnou konstantu reakce (při 25°C)



$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,771 \text{ V}$   $\text{Fe}^{3+}$

Řešení:  $\Delta E^\circ = 0,771 + (-1) \cdot 0,154 = 0,617 \text{ V}$

$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = 0,154 \text{ V}$   $\text{Sn}^{4+}$

$zF \Delta E^\circ = RT \ln K_a, z=2$

$2 \cdot 96500 \cdot 0,617 = 8,314 \cdot 298,15 \cdot \ln K_r$

opačně než v zadání

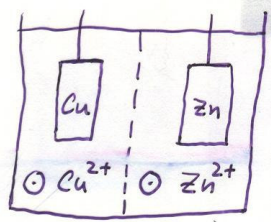
$K_r = \underline{7,3 \cdot 10^{20}}$

Reakce běží kvantitativně zleva doprava.



### Difúzní potenciál $\Delta\psi$

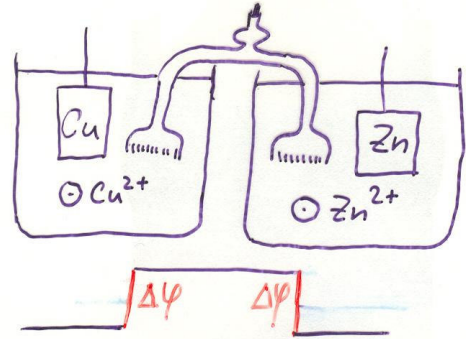
Každá fáze má jiný elektr. potenciál  $\Rightarrow$  na každém fázovém rozhraní vzniká potenciálový rozdíl.  
 Potenciálový rozdíl na rozhraní dvou kapalných fází je tzv. kapalinový (difúzní) potenciál  $\Delta\psi$ . Ten oblihvňuje elektromotorické napětí článku (to tedy pak není přesně rovno rozdílu potenciálů elektrod):



Pozn.  $\Delta\psi$  vzniká v důsledku různé pohyblivosti difundujících iontů

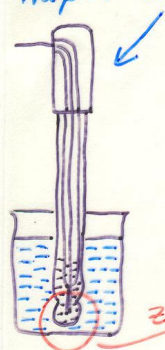


Korekci nelze provést výpočtem (neznáme  $\Delta\psi$ )  $\Rightarrow$  vliv  $\Delta\psi$  musíme eliminovat uspořádáním článku: Použijeme tzv. solný můstek naplněný nasyc.  $\ominus$  KCl nebo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (stejná převodová čísla kationtu a aniontu).  
 Pak vznikají 2 difúzní potenciály stejné velikosti (na každém konci můstku jeden), které se vzájemně vgruší:

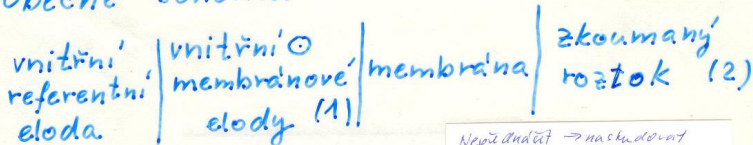


4, Elektrody iontově selektivní (ISE) ... měří aktivitu (koncentraci) 1 druhu iontů. E18  
 Např. skleněná eloda (měří  $a_{H^+}$ ).

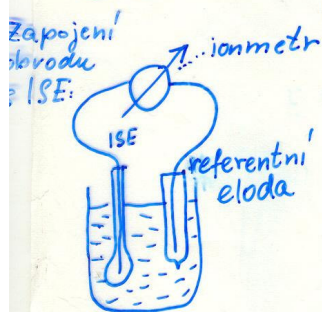
( $Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, F^-, NO_3^-$ ) až do  $10^{-6} M$   
 ( $Ag^+, Pb^{2+}, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ )



Obečné schéma ISE:



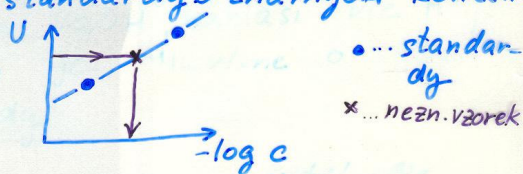
Nepřidávat → nacházet  
 ze stránky do laboratoře  
 → str 82-83  
 (ať se má 84).



$\Delta\psi_2 - \Delta\psi_1 = \Delta\psi_D$  Donnanův potenciál  
 (= potenciál rozdílu na membráně).  
 (vznik po ustavení rovnováhy)

$\Delta\psi_1 = konst.$  (membrána i vnitřní roztok jsou dodány z výroby)  
 $\Delta\psi_2$  ... závisí na koncentraci (aktivitě) sledovaných iontů ve zkoumaném (2).

$\Rightarrow \Delta\psi_D \dots -||-$   $\Delta\psi_D$  nelze zjistit, avšak napětí mezi ISE a referenční elodou je lineární fci  $\Delta\psi_D \Rightarrow$  provedeme kalibraci, tj. změříme uvedené napětí  $U$  pro 2 standardy o známých koncentracích  $c$  stanovovaných iontů:



Pozn.: Moderní ionmetry mají stupnici  $U$  cejkovanou přímo v  $\mu X$  (např. pH metr neukazuje  $U$ , ale přímo pH).

ISE dává odezvu především na stanovované ionty (např. skleněná eloda na  $H^+$ ), ale i slabou odezvu na někt. jiné ionty podobných vlastností  $\Rightarrow$  stanovení je pak nepřesné (tzv. rušící ionty).



Např. skleněná ISE:

stanovovaný ion	rušící ionty
$H^+$	$Na^+, K^+$

=> v přít. nadbytku  $Na^+, K^+$  (zejm. v konc.

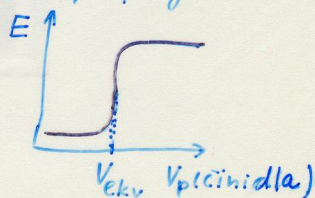
o KOH, NaOH nad  $pH \approx 12$ ... udr. výrobce ISE) je odezva skleněné ISE větší, než odpovídá skutečnému pH => skleněná ISE v alkal. oblasti měří nepřesně (= alkalická chyba skleněné elektrody). Udr. nižší pH, než je skutečná hodnota

## Potenciometrie

= metoda využívající měření potenciálového rozdílu mezi referenční a indikační elektrodou.

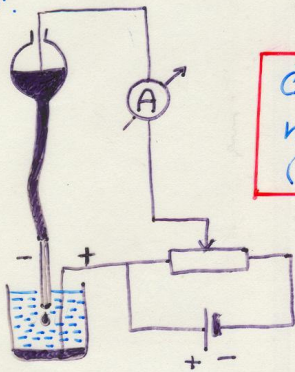
Aplikace potenciometrie: 1) Měření pH, využití ISE

2) Potenciometrické titrace



## Polarografie (Jaroslav Heyrovský, 1959 Nobelova cena.)

= elektrochemická metoda, při které sledujeme proud procházející roztokem mezi kapkovou rtuťovou elektrodou a pomocnou elektrodou v závislosti na měnícím se napětí.



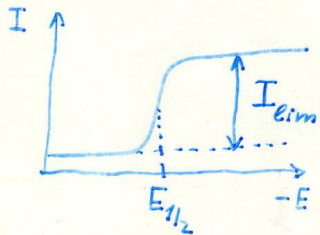
Rtuťové dno = pomocná elektroda.

Čím má elektroda větší povrch, tím nesnadněji se mění její potenciál. (Je méně polarizovatelná).

Při změně napětí v obvodu se změni potenciál jen kapkové elektrody (má malý povrch), potenciál rtuťového dna je konstantní (má velký povrch). Kapková Hg eloda je stále čistá (odkapává, nová kapička se tvoří z nové, čisté Hg), neprobíhá na ní elektrolyza vody, při používaném napětí (vodík má na rtuti větší přepětí než kationty kovů). Pozn.: Místo Hg dna lze použít referenční elodu.



Tedy největší proud, který bude obvodem procházet (tzv. limitní difúzní proud) je úměrný koncentraci ~~ve~~ <sup>středověných iontů</sup> v roztoku. Na polarografickém záznamu  $I = f(E)$  vznikne tzv. polarografická vlna.



Výška vlny (= limitní difúzní proud  $I_{lim}$ ) je přímo úměrná koncentraci daného iontu. (! Konstanta úměrnosti  $k_2$  závisí na druhu iontu a na experimentálním uspořádání měření):

$$I_{lim,i} = k_2 \cdot c_i$$

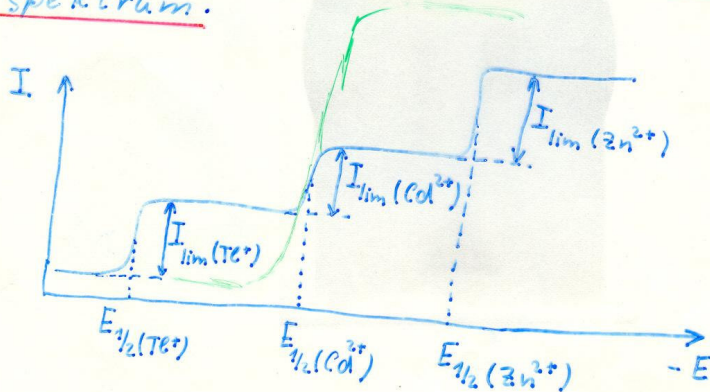
$i$ ... platí pro  $i$ -tý druh iontu

=> kvantitativní analýza (nutná kalibrace)

Elektrický potenciál odpovídající hodnotě poloviny limitního difúzního proudu (tzv. půlvlnový potenciál)  $E_{1/2}$  je charakteristikou pro každý druh iontu

=> kvantitativní analýza

Pozn: Je-li v roztoku více iontů, získáme jako záznam více na sebe navazujících vln = polarografické spektrum.



- zhladní elektrolýt
- Polarografická maxima





# Koroze kovů

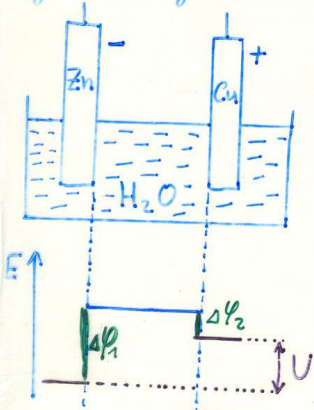
= rozrušení kovů vlivem vnějšího prostředí

Koroze - chemická (např.  $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$ )  
- elektrochemická:

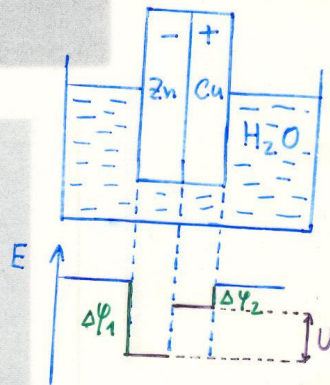
Koroze a galvan. články viz 15

Srovnaj

1) Galvanický článek



2) galvan. články spojený nakrátko



U... elektromotorické  
napětí článku

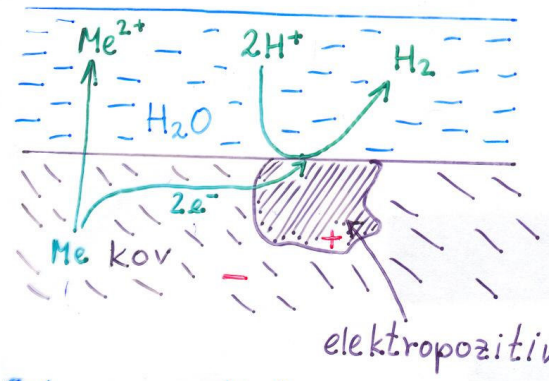
$\Delta\phi$ ... ~~difúzní~~ "potenciálový rozdíl na fázovém rozhraní"

Zn eloda:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  (anoda): Zn se rozpouští (= koroduje)  
Cu eloda:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (katoda)

Aby v galvan. článku mohly uvedené reakce probíhat, musí být zapojen do obvodu, tj. elody musejí být vodivě spojeny dalším vodičem el. proudu. Dotýkají-li se elody navzájem, je tímto "vodičem" přímo styčná plocha mezi elodami. V tomto případě běží uvedené reakce tak dlouho, dokud se elody dotýkají.

Elektrochemická koroze kovů: Žádný reálný kov není úplně čistý. Každou nečistotu lze pokládat za samostatnou fázi. Na každém fázovém rozhraní vzniká potenciálový rozdíl (viz difúzní potenciál). Pokryje-li se reálný kov vlhkostí, vznikají skupiny kov-nečistota - voda tedy galvan. články spojené nakrátko. Koroze běží tak dlouho, dokud je "obvod" kov-nečistota - voda spojený.

# Schematické znázornění elektrochem. koroze:



nečistota (elektropozitivnější) = katoda  
 (putají k ní H<sup>+</sup> ionty)  
 kov (elektronegativnější) = anoda (běží na ní oxidace  $Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^-$ )  
 elektropozitivnější nečistota

## Ochrana proti korozi

- a) pomocí laku nebo smaltů
- b) pokovením

α) ušlechtilejším kovem  
 (Cr, Ni / Fe)

Povrch musí být dokonalý, jinak je ochrana neúčinná (poulak = elektropozitivní nečistota => posílení koroze)

β) méně ušlechtilym kovem  
 (Zn / Fe)

Povrch nemusí být dokonalý  
 Rozpouští se Zn, zatímco Fe je chráněno.

- c) vytvářením ochranných povrchových vrstev = pasivace.

Př: odrezovač: Odstraní se stará rez. Tak reakcí  $Fe + H_3PO_4$  (= podstatná součást odrezovače) vzniká na povrchu nerozpustný fosforečnan (stabilní, dále nereaguje => nekoroduje).

- d) elektrochemicky (aplikací vnějšího napětí) - chráněný kov je katodou => nerozpouští se.

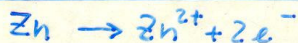


## Chemické zdroje el. proudu v praxi

Galvan. články:

- primární (při vybití znehodnoceny?)

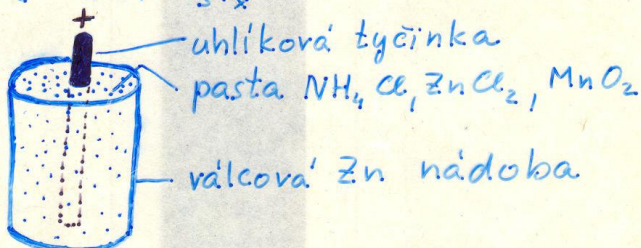
Př: Leclancheův článek:  $\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 | \text{MnO}_2 | \text{C}$



Produkty ( $\text{H}_2, \text{NH}_3$ ) jsou odstraňovány reakcemi:



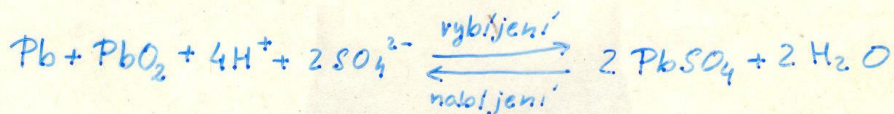
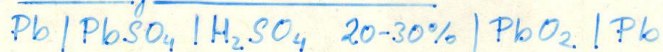
Uspořádání:



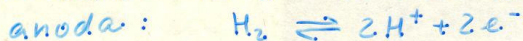
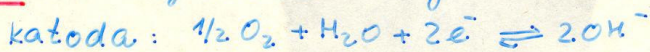
Použití: nejobvyklejší 1,5 V baterie (do baterky)

- sekundární = akumulátory.

Př: Olověný akumulátor



- palivové Př: kyslíkovodíkový



Výhoda: vznikají ekologicky neškodné produkty.

Nevýhoda: manipulace s  $\text{H}_2$ .