

ZÁKLADNÍ POJMY Z ELEKTROCHEMIE

a) Elektrická vodivost

Vodiče:

☞ 1. *druhu* (přenos elektřiny se uskutečňuje pomocí pohybu elektronů - kovy, tuha)

$$I = G U$$

G - vodivost

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{odpor } [R] = \Omega$$

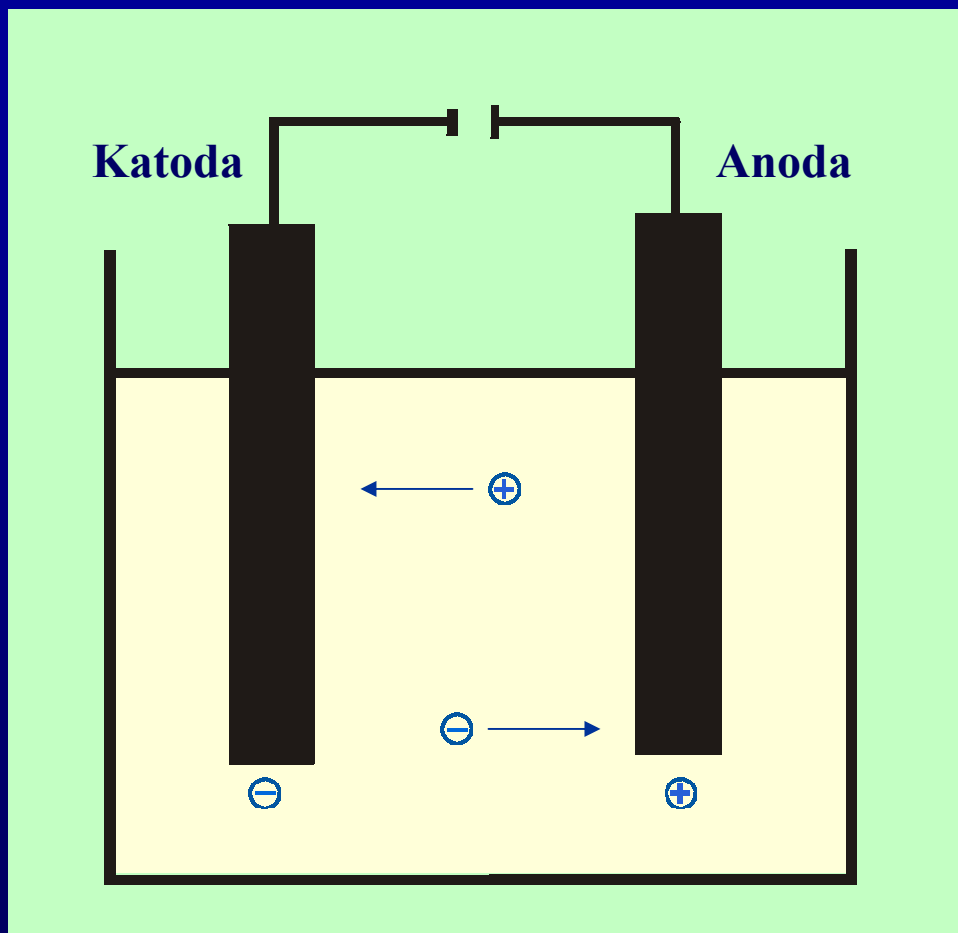
$$\rho = \frac{1}{\gamma}$$

měrný odpor

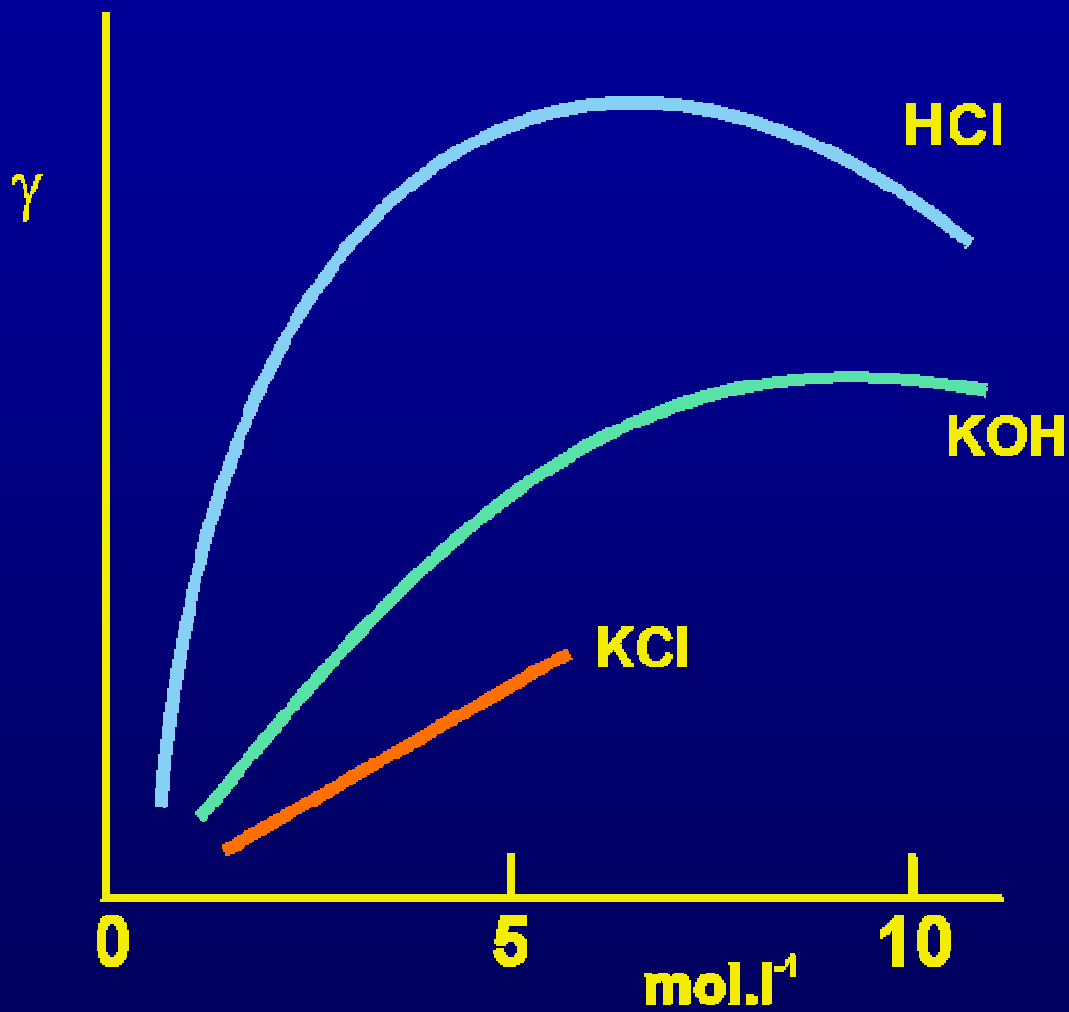
$$G = \gamma \cdot \frac{S}{l} \quad [G] = \text{Siemens}$$

měrná vodivost

☞ 2. *druhu* (přenos elektřiny je založen na pohybu iontů, tj. probíhá nejčastěji ve vodných roztocích solí, kyselin nebo zásad, ev. v iontových taveninách. Toto vedení proudu znamená i chemické změny v systému.



**Přenos proudu je spojen
s přenosem látky**



Molární vodivost

$$\Lambda_m = \frac{\gamma}{c}$$

Pro vodivost silných elektrolytů platí Kohlrauschův empirický vztah:

$$\Lambda = \Lambda_0 - a \sqrt{c}$$

Λ_0 – mezní molární vodivost (při nekonečném zředění)
 a – konstanta zahrnující počet směřovaných elektronů
 c – koncentrace

Vodivost elektrolytů obecně ovlivňuje koncentrace iontů:

- ☒ s $c \uparrow$ roste i coulombovské přitahování mezi ionty - vodivost klesá
- ☒ s $c \uparrow$ klesá stupeň disociace
- ☒ s $c \uparrow$ roste zpravidla viskozita vodivého media - snižuje se pohyblivost iontů, tedy i vodivost

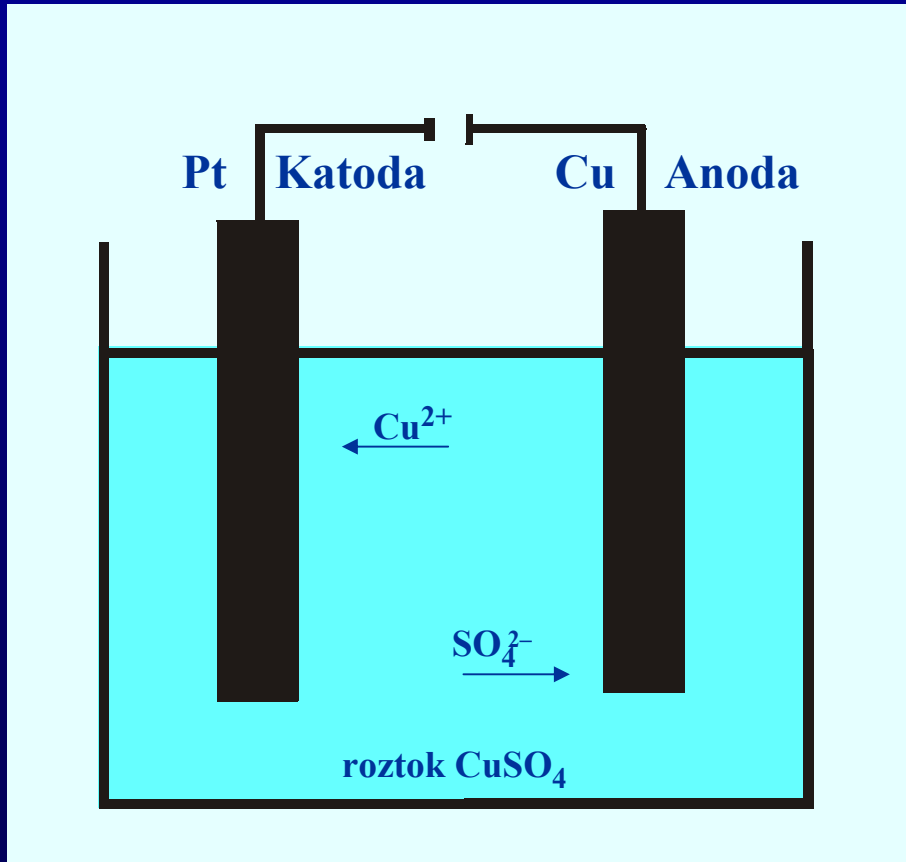
C	HCl	CH₃COOH
→ 0	42	39
0,1	39	0,2
	silný	slabý elektrolyt

ELEKTROLÝZ

A

≡ jev, kdy na povrchu elektrod dochází k *elektrochemickým změnám*

Primární reakce v roztocích při elektrolýze roztoku CuSO_4



Katoda: katodická redukce



elektrony k ději dodá katoda

Anoda: anodická oxidace



nestabilní

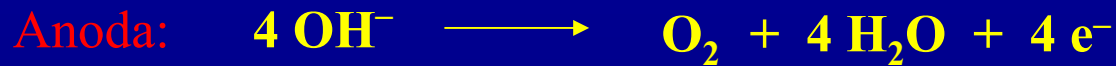


anodický materiál

sekundární reakce

Příklad:

elektrolýza vodného roztoku NaOH



V podstatě jde o elektrolýzu vody, Na^+ slouží jako přenašeč proudu.

Faradayův zákon: (1883)

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z F}$$

m – množství látky vyloučené
(chemicky přeměněné) při elektrolýze

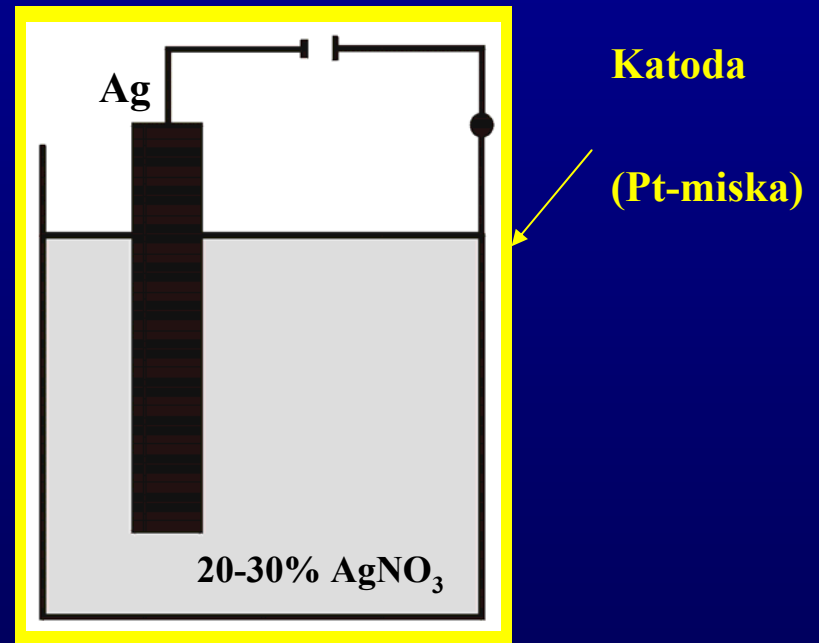
z – počet směřovaných elektronů

F – Faradayova konstanta ($96\,487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

M – molární hmotnost

Pokud v systému probíhá více elektrodoých dějů, pak dochází k nesouhlasu s Faradayovým zákonem a snižuje se tzv. **proudový výtěžek elektrolyzy**. Jinak zákon platí velmi přesně, a proto je v analytické chemii na něm založená **coulometrie**.

Coulometr na stříbro



Galvanické články

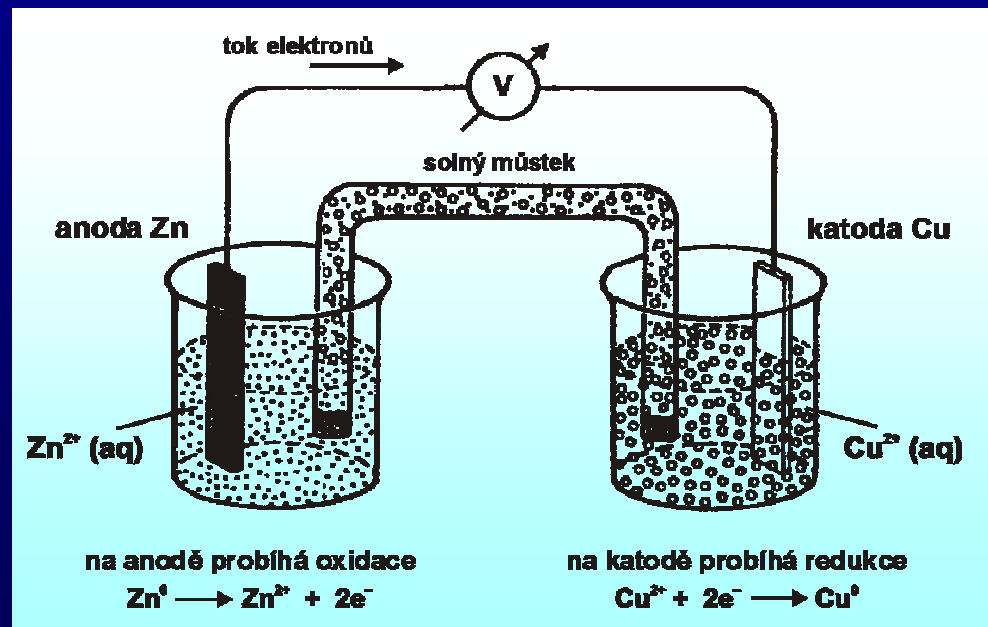
≡ zařízení, ve kterých se chemická energie mění na elektrickou (baterie, akumulátory apod.).

Elektroda – vzniká z látky tehdy, je-li ponořena do elektrolytu.

Elektrody:

1. druhu (kovové)

2. druhu (kov pokryty vrstvou málo rozpustné soli - *kalomelová, argentchloridové*)



Schema článku: $\text{Zn} (-) | \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) || \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) | \text{Cu} (+)$

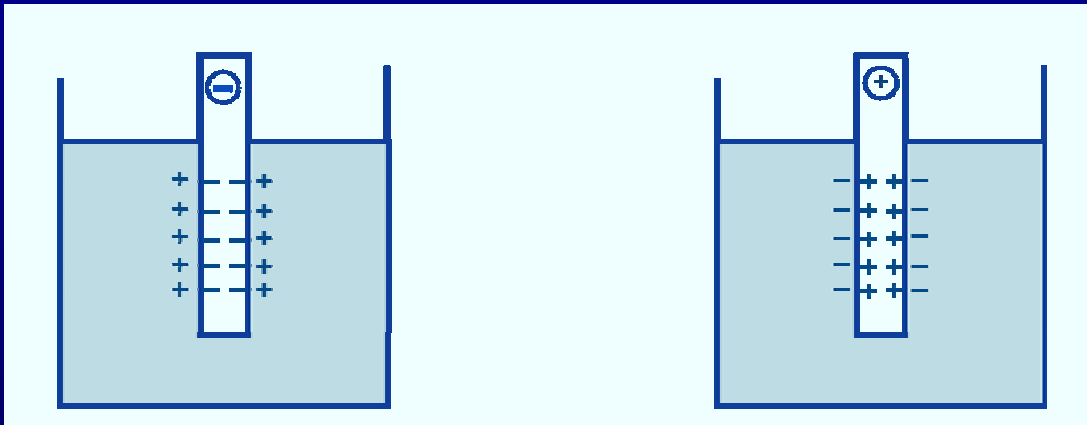
Napětí galvanického článku: $EMN = V_2 - V_1$

V - potenciál elektrody - platí pro bezproudový stav

Při zatížení článku se naměří na svorkách **svorkové napětí:**

$$U = EMN - I R_i \quad R_i - \text{vniřní odpor článku}$$

Elektrodový potenciál



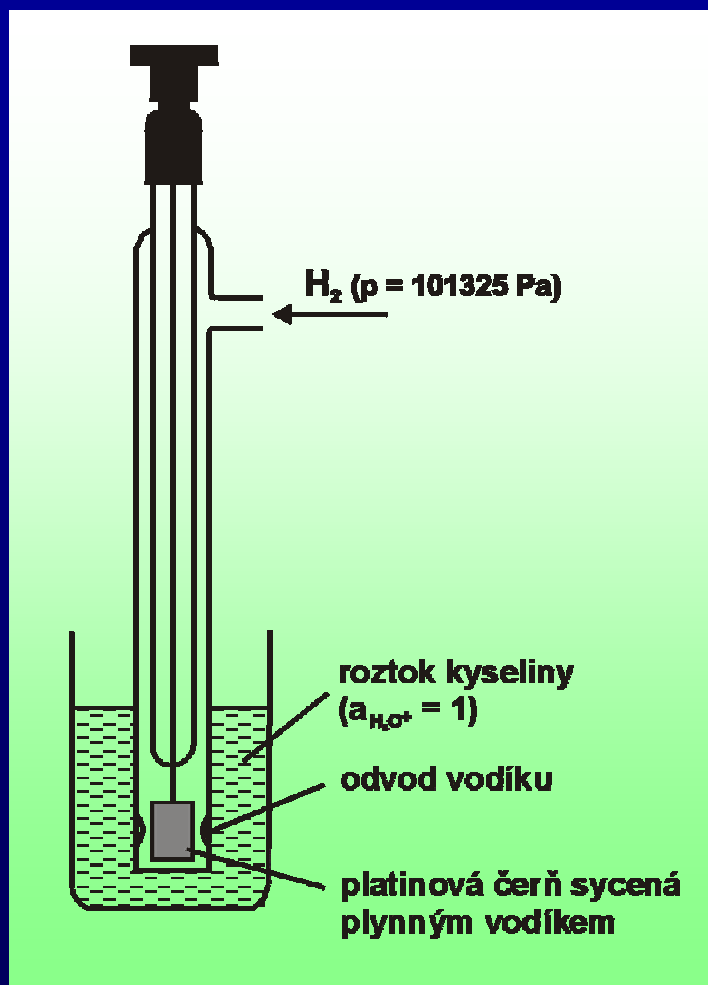
Vytvoří se rovnováha mezi kovem a roztokem daná rozdílem potenciálů mezi kovem a roztokem.

Absolutní elektrodový potenciál $\Delta V = V(s) - V(l)$

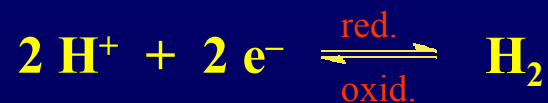
Snaha kovu vyslat do roztoku kladné ionty se nazývá **elektrolytický tlak rozpouštěcí**.

Absolutní potenciál elektrody se nedá změřit. V zapojení elektrody do galvanického článku se dá stanovit pouze rozdíl potenciálů mezi dvěma elektrodami.

Konstrukce vodíkové elektrody



platinový plíšek potažený
platinovou černí,
elektroda je sycená plynným
vodíkem o tlaku 101 325 Pa
a ponořená do roztoku
kyseliny o $a_{\text{H}^+} = 1$



Potenciály ostatních elektrod se měří v galvanickém článku, kde jednou z elektrod je standardní elektroda vodíková nebo např. kalomelová.

Potenciál elektrody obecně závisí kromě teploty také na aktivitě iontů.



Potenciál elektrody 1. druhu:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln c_{M^{n+}}$$

\Rightarrow

Nernstova rovnice:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log c$$

Pro potenciál vodíkové elektrody platí tedy vztah:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

$$E_{H^+} = -\frac{2,303}{F} \cdot pH$$

\Rightarrow

lze měřit pH

Potenciály ostatních elektrod se měří v galvanickém článku, kde jednou z elektrod je standardní elektroda vodíková nebo např. kalomelová.

Potenciál elektrody obecně závisí kromě teploty také na aktivitě iontů.

Nernstův vztah: $M^{n+} + n e^{-} \rightleftharpoons M$

Potenciál elektrody 1. druhu:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln c_{M^{n+}}$$

\Rightarrow

Nernstova rovnice:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log c$$

Pro potenciál vodíkové elektrody platí tedy vztah:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

$$E_{H^+} = -\frac{2,303}{F} \cdot pH$$

\Rightarrow

lze měřit pH

Pro redoxní děje, které se v elektrolytu mohou uskutečňovat mezi dvěma chemickými formami, platí

Nernst-Petersova rovnice:

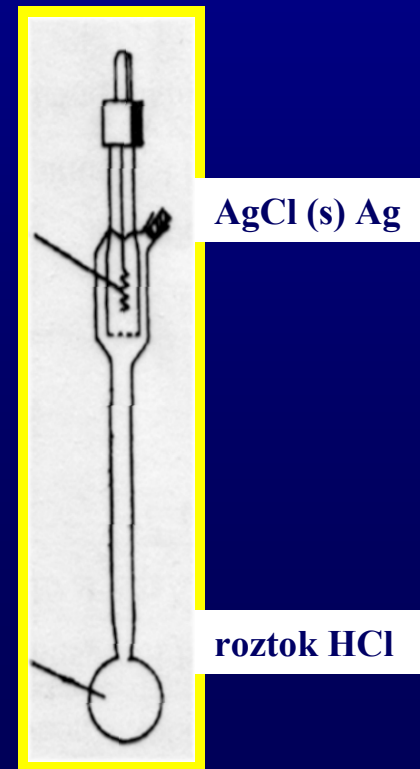
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox1}}^a \cdot a_{\text{ox2}}^b}{a_{\text{red1}}^p \cdot a_{\text{red2}}^r}$$

Elektrody 2. druhu

tvoří je kov, pokrytý vrstvou jeho málo rozpustné soli.

Příklad: kalomelová nebo argentchloridová elektroda.

Pro měření pH se používá kombinovaná skleněná elektroda



Standardní potenciály některých oxidačně-redukčních dějů

(25 °C)

elektroda	E ⁰ /volt
Cr ³⁺ Cr ²⁺	-0,41
Sn ⁴⁺ Sn ²⁺	0,15
I ₂ 2 I ⁻	0,54
Fe ³⁺ Fe ²⁺	0,77
O ₂ + 2 H ⁺ H ₂ O ₂	0,68
HNO ₃ + 3 H ⁺ NO + 2 H ₂ O	0,96
Br ₂ 2 Br ⁻	1,06
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ 2 Cr ³⁺ + 7 H ₂ O	1,33
Cl ₂ 2 Cl ⁻	1,36
BrO ₃ ⁻ + 6 H ⁺ Br ⁻ + 3 H ₂ O	1,44
MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	1,51
Ce ⁴⁺ Ce ³⁺	1,61
H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ 2 H ₂ O	1,78
F ₂ 2 F ⁻	2,85

Standardní elektrodové potenciály některých kovů

System	$\frac{E^\circ}{V}$	System	$\frac{E^\circ}{V}$	System	$\frac{E^\circ}{V}$
Cs ⁺ /Cs	-3,08	Al ³⁺ /Al	-1,66	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Li ⁺ /Li	-3,05	Zr ⁴⁺ /Zr	-1,54	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
K ⁺ /K	-2,92	Mn ²⁺ /Mn	-1,19	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Cr ²⁺ /Cr	-0,91	W ³⁺ /W	-0,11
Sr ²⁺ /Sr	-2,89	Zn ²⁺ /Zn	-0,76	H ⁺ /H ₂	0,00
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Na ⁺ /Na	-2,71	Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Ag ⁺ /Ag	+0,80
La ³⁺ /La	-2,52	Cd ²⁺ /Cd	-0,40	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Tl ⁺ /Tl	-0,34	Pd ²⁺ /Pd	+0,99
Be ²⁺ /Be	-1,85	Co ²⁺ /Co	-0,28	Au ³⁺ /Au	+1,50

Rozdělení kovů na : **neušlechtilé** ($E^0 < 0$)
ušlechtilé ($E^0 > 0$)

Použití galvanických článků:

☒ **baterie**

☒ **akumulátory**

Olověný akumulátor:

