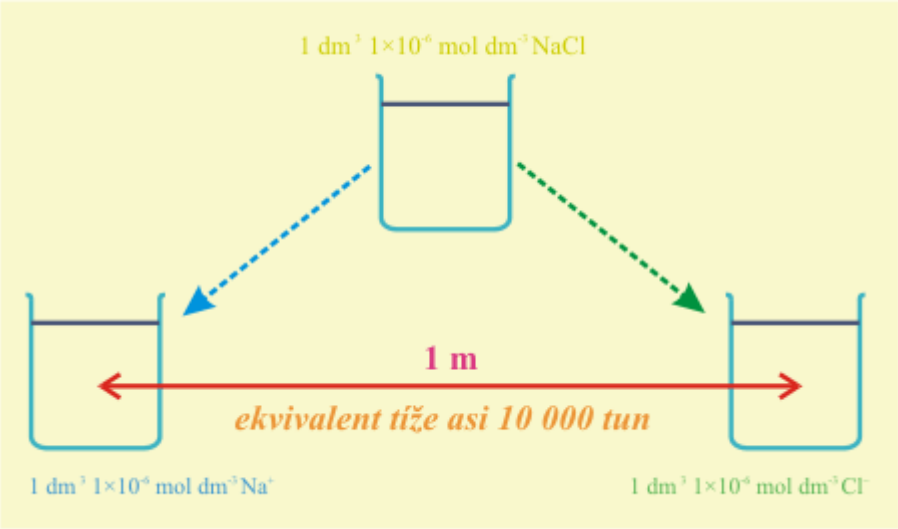
10. Elektrochemie

(Hirošimu zničily uvolněné elektrostatické síly)



podmínka elektroneutrality:

úhrnný náboj systému a každé jeho (makroskopické) části je nulový:

$$\sum_{\mathrm{L}} c_+^{(\mathrm{L})} z_+^{(\mathrm{L})} = -\sum_{\mathrm{K}} c_-^{(\mathrm{K})} z_-^{(\mathrm{K})} \rightarrow \sum_{\mathrm{J}} c_{\mathrm{J}} z_{\mathrm{J}} = \sum_{\mathrm{J}} n_{\mathrm{J}} z_{\mathrm{J}} = 0;$$

$\mathrm{Na_3PO_4}$

porušení: molekulární rozměry,
iontová atmosféra, elektrodová dvojvrstva

elektrochemie zkoumá systémy s ionty

- homogenní elektrochemie (meziiontové působení)
- heterogenní elektrochemie (elektrody)
- rovnovážná elektrochemie (← termodynamika)
- dynamická elektrochemie (přenos elektronu)

- ionty vznikají v roztoku elektrolytickou disociací elektrolytu
- elektrolyt je látka, která v roztoku alespoň částečně disociuje na nabité částice – ionty (kation, anion)
- elektrolyty dělíme („černobíle“) na silné a slabé
- (plasma)

Homogenní elektrochemie – roztoky iontů

- silné interakce mezi ionty $\rightarrow$ neideální chování $\qquad E_{\text{pot}} \propto \frac{1}{r^{1}}$
- *př.:* střední aktivitní koeficient vodného 0.5 M Na_2CO_3 je 0.292

- teorie aktivitního koeficientu (Debye – Hückel)
  - termodynamika – střední aktivitní koeficient
  - strukturní model – iontová atmosféra

podmínka elektroneutrality nedovoluje měření individuálních aktivitních koeficientů (teorie je spočítat může)

→ „vina“ za neideální chování je přisouzena rovným dílem kationtu i aniontu

→ střední aktivitní koeficient (geometrický průměr vyžaduje definice aktivity)

$$a = \gamma x \quad (\gamma m \,|\, \gamma c)$$

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a = \mu^{\ominus} + RT \ln \gamma x =$$

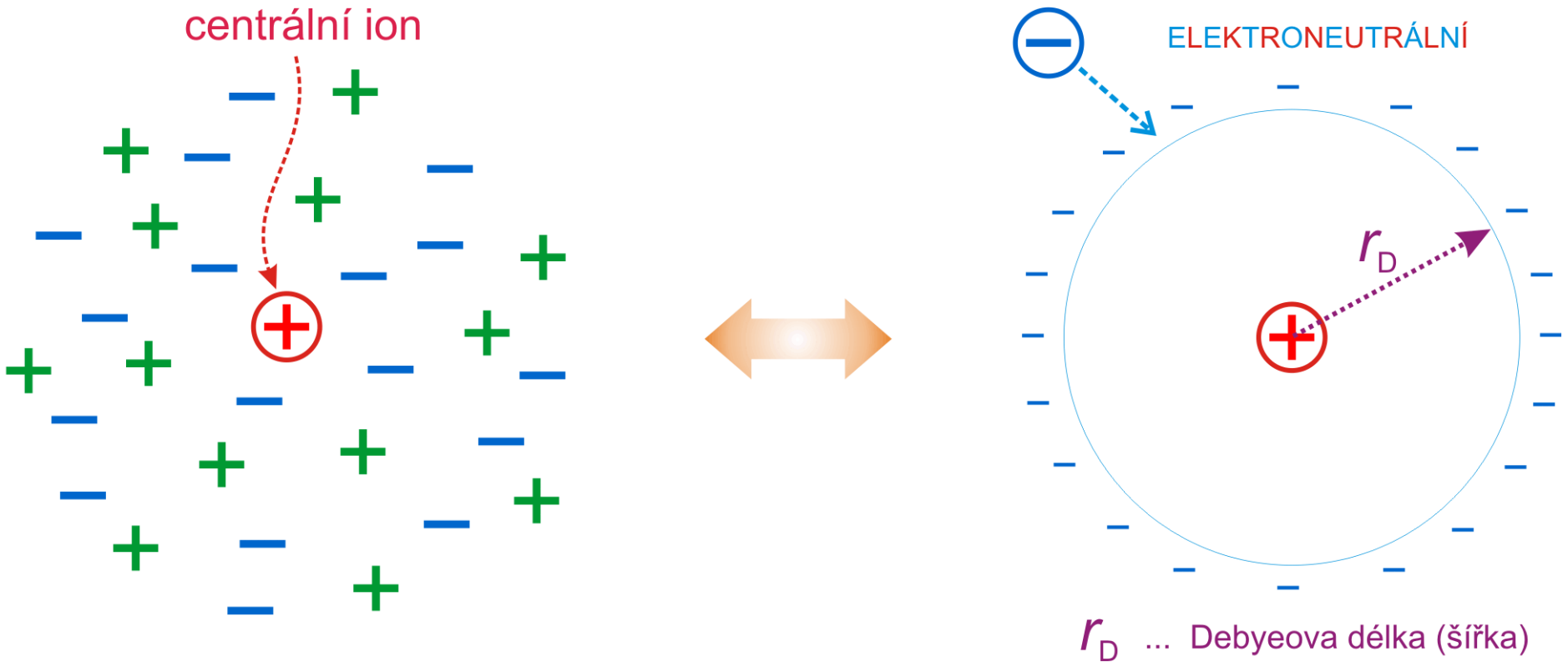
$$\mu = \underbrace{\mu^{\ominus} + RT \ln x}_{\text{ideální}} + \underbrace{RT \ln \gamma}_{\text{"korekce na neidalitu"}}$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT \ln a_+ \quad \& \quad \mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT \ln a_-$$

$$\mu_{\mathrm{KCl}} = \mu_{\mathrm{K^+}}^{id} + \mu_{\mathrm{Cl^-}}^{id} + RT \ln \gamma_{\mathrm{K^+}} + RT \ln \gamma_{\mathrm{Cl^-}} = \mu_{\mathrm{KCl}}^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}^2$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

IONTOVÁ ATMOSFÉRA



ideální (nenabitý) ion $\xrightarrow{\text{nabití v poli IA}}$ reálný (nabitý) ion

$$w_{el} \longrightarrow \Delta G \longrightarrow \Delta\mu \longrightarrow \gamma$$

Iontová síla jako globální míra meziiontových interakcí

$$I = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{J}} \frac{m_{\mathrm{J}}}{m^{\ominus}} z_{\mathrm{J}}^2$$

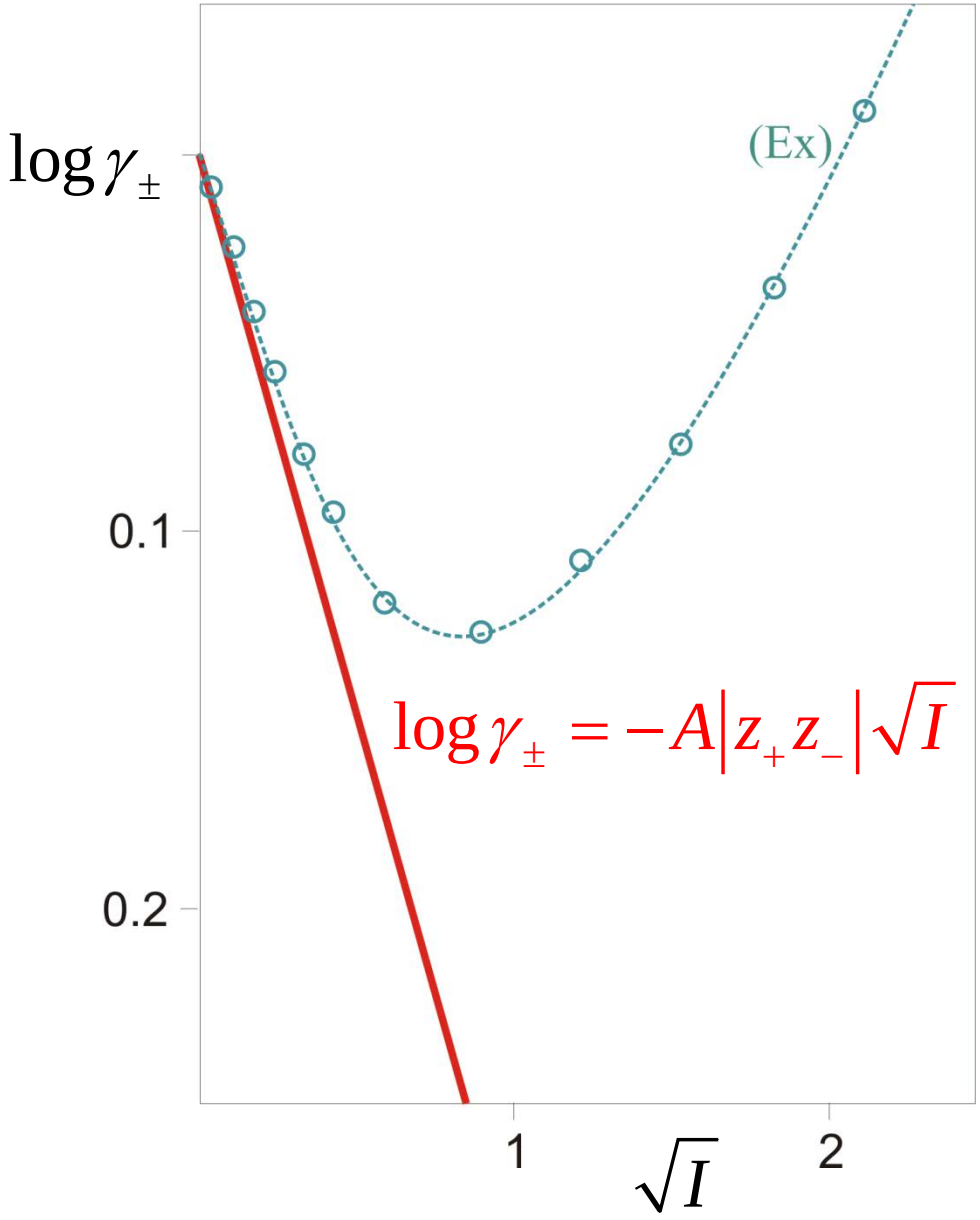
K_2SO_4 molalita $= m$: $m_+ = 2m, \quad m_- = m$

$$I = \frac{1}{2} \times \frac{\left(m_+ \times 1^2 + m_- \times 2^2\right)}{m^{\ominus}} = \frac{1}{2} \times \frac{\left(2m + 4m\right)}{m^{\ominus}} = 3\frac{m}{m^{\ominus}}$$

$$E \propto \frac{q^2}{r} \quad \cdots \quad q \propto z \quad \cdots \quad m_j \propto \frac{1}{r}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \left| z_+ z_- \right| \sqrt{I} \quad \ldots \quad H_2O,\ 25\ ^{\circ}C$$

LIMITNÍ ZÁKON



Heterogenní soustavy s ionty
elektrochemický potenciál $\tilde{\mu}$

v různých fázích je různý elektrický potenciál
(jev je mnohem výraznější pro vodivé fáze)
→ při přechodu iontu mezi fázemi se koná elektrická práce

nenabité částice:

rovnováha: $\mu_J^{(g)} = \mu_J^{(l)}$ … obecná podmínka: $\sum \mu_J \mathrm{d}n_J = 0$

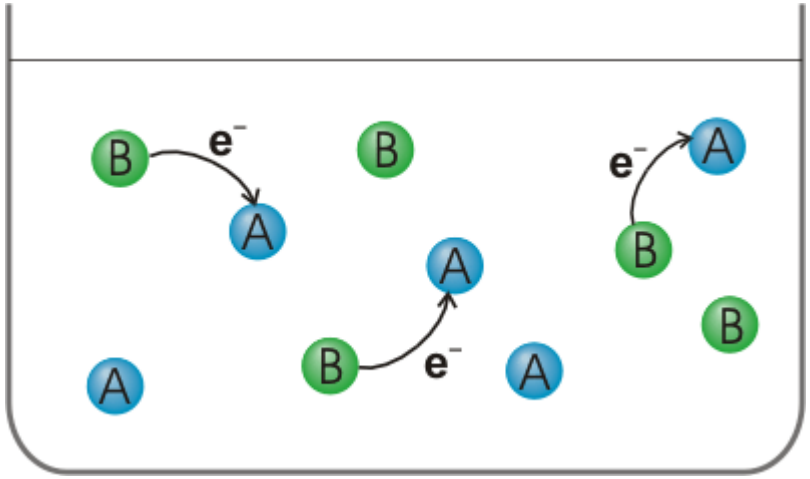
nabité částice:

definice: $\tilde{\mu}_J = \mu_J + N_A z_J e\phi = \mu_J + \underbrace{z_J F \phi}_{w_{el}}$

$F = N_A e = 96485.33\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$

rovnováha: $\sum \tilde{\mu}_J \mathrm{d}n_J = 0$ ... pro nabité částice v heterogenní soustavě

Homogenní přenos elektronu



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

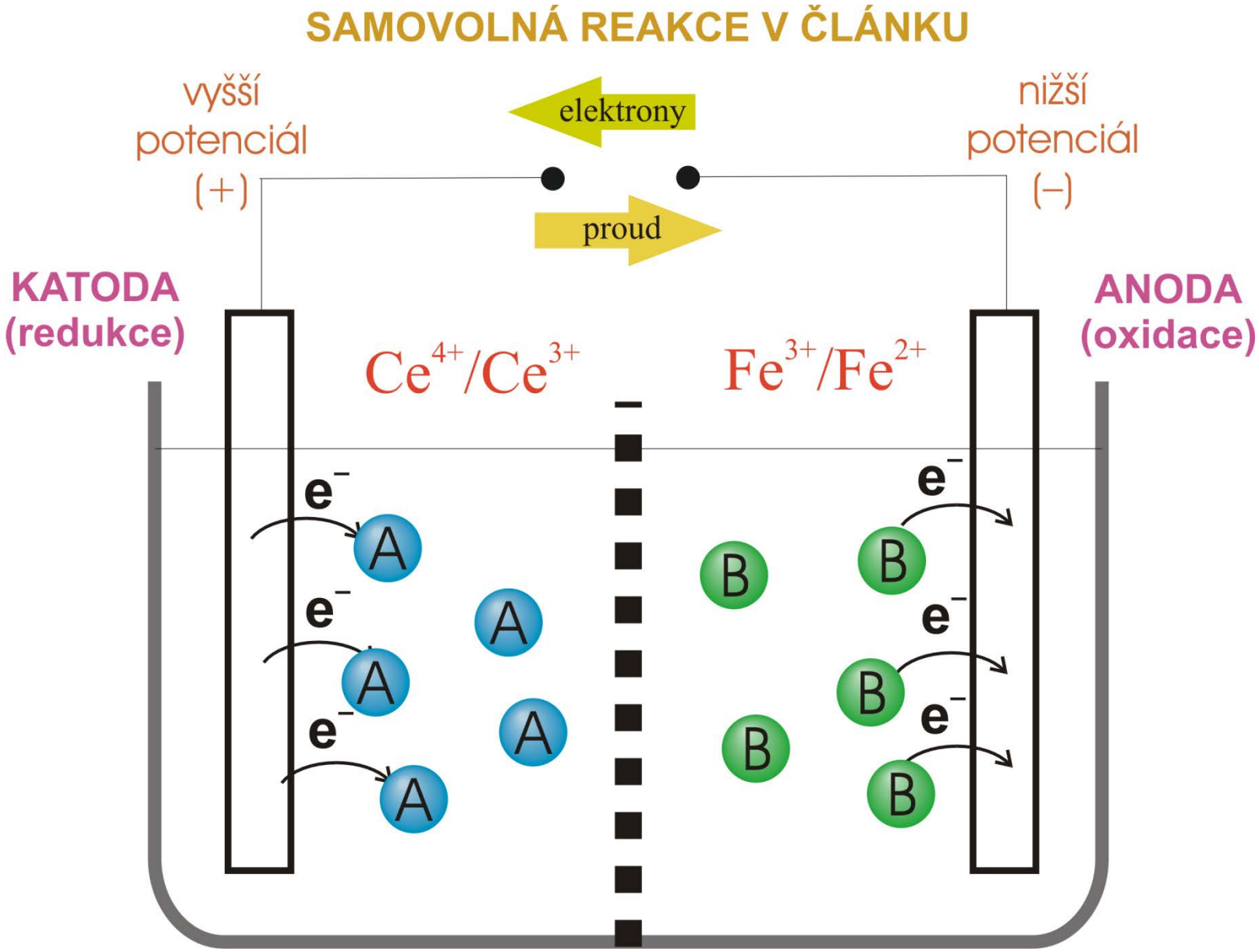
$$A + B \rightleftharpoons A^{-} + B^{+}$$

redukce: $A + e^{-} \longrightarrow A^{-}$

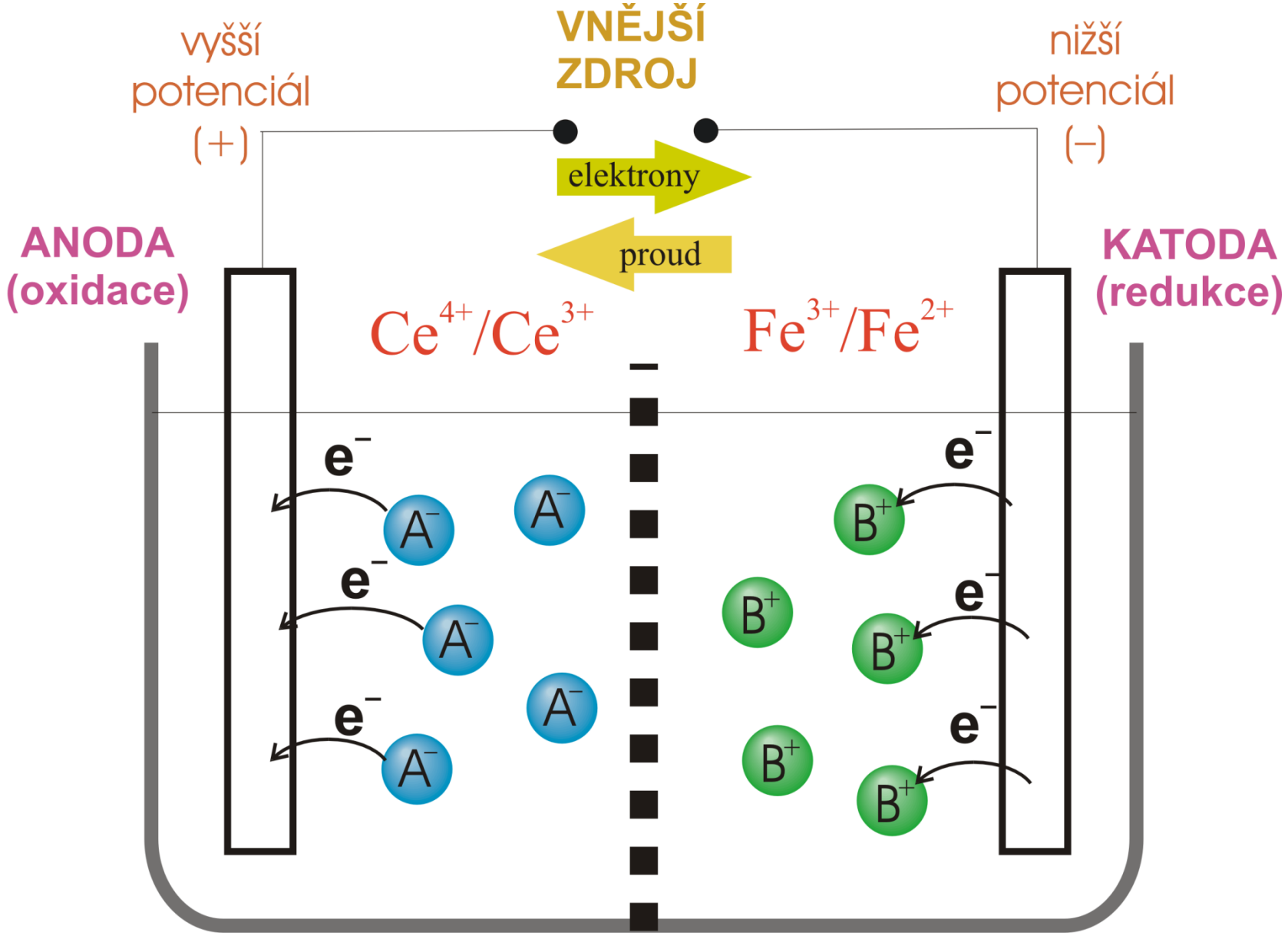
oxidace: $B \longrightarrow B^{+} + e^{-}$

Gibbsova energie se přemění na teplo.

Elektrochemické články - galvanický



Elektrochemické články – elektrolytický



Termodynamický popis článkové reakce (reakční kvocient)

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

$$A + B \rightleftharpoons A^- + B^+$$

$$\left.\begin{aligned} A + e^- &\longrightarrow A^- \\ B^+ + e^- &\longrightarrow B \end{aligned}\right\} \nu = 1$$

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^{\ominus} + RT \ln Q}$$

$$\Delta_r G = \text{ práce} = -(\text{náboj}) \times \underbrace{(\text{rozdíl potenciálů})}_{\text{napětí}}$$

Termodynamický popis článkové reakce (aktivity)

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

$$A + B \rightleftharpoons A^- + B^+$$

$$\left.\begin{aligned} A + e^- &\longrightarrow A^- \\ B^+ + e^- &\longrightarrow B \end{aligned}\right\} \quad \nu = 1$$

$$\Delta_r G = -\underbrace{\nu e N_A}_{\text{náboj}} E = -\nu F E$$

$$-\nu F E = -\nu F E^{\ominus} + RT \ln Q \quad [E^{\ominus} \text{... složky ve st.st.}]$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

$$\boxed{E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ce^{3+}} a_{Fe^{3+}}}{a_{Ce^{4+}} a_{Fe^{2+}}}}$$

Termodynamický popis článkové reakce – rovnováha (standardní elektromotorické napětí)

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F}\ln Q$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Ce^{3+}}a_{Fe^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}a_{Fe^{2+}}}$$

ROVNOVÁHA: $E = 0$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{\nu F}\ln Q_{rov} = \frac{RT}{F}\ln\left\{\frac{a_{Ce^{3+}}a_{Fe^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}a_{Fe^{2+}}}\right\}_{rov}$$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{\nu F}\ln K$$

ELEKTRODY

anotace: $Ag^{+}|Ag$ nebo $Cu^{2+}|Cu$
„|“ … fázové rozhraní

třídění elektrod:

- prvního druhu (prvek | jeho ionty v roztoku)
- druhého druhu (málo rozpustná sůl)
- oxidačně redukční (Red i Ox v roztoku)
- membránové [(l) – (l), (l) – (s)]

podmínka rovnováhy u elektrody prvního druhu:

$$M^{z+}(aq) + ze^{-}(s) \rightleftharpoons M(s)$$

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}(aq) + z\tilde{\mu}_{e^{-}}(s) = \tilde{\mu}_{M}(s)$$

$$M^{z+}(aq) + ze^{-}(s) \rightleftharpoons M(s)$$

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}(aq) + z\tilde{\mu}_{e^-}(s) = \tilde{\mu}_{M}(s)$$

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}} + zF\phi(aq); \quad z = z_{M^{z+}}$$

$$\mu_{M^{z+}} = \mu^{\ominus}_{M^{z+}} + RT\ln a_{M^{z+}}$$

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\phi(s); \quad z_{e^-} = -1$$

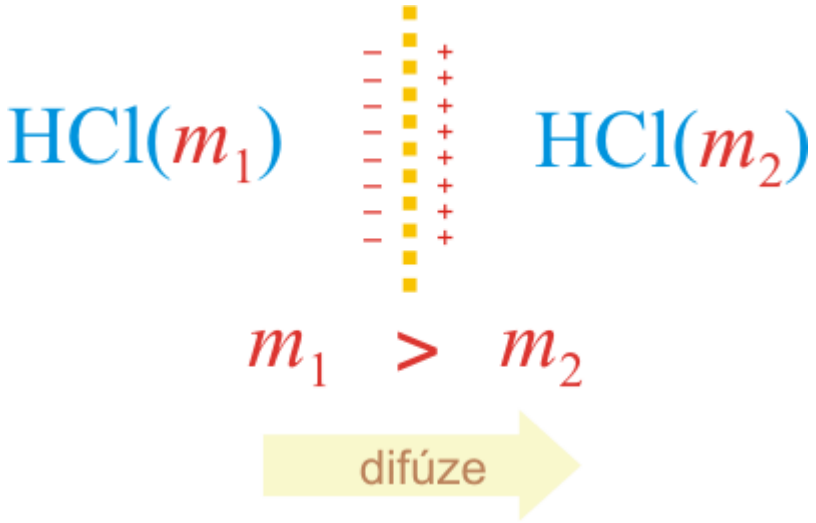
$$\tilde{\mu}_{M}(s) = \mu_{M}$$

$$\boxed{\Delta\phi = \phi(s) - \phi(aq)} = \frac{1}{zF}\left\{\mu^{\ominus}_{M^{z+}} + z\mu_{e^-} - \mu_{M}\right\} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}}$$

$$\frac{1}{zF}\left\{\mu^{\ominus}_{M^{z+}} + z\mu_{e^-} - \mu_{M}\right\} = \Delta\phi^{\ominus}$$

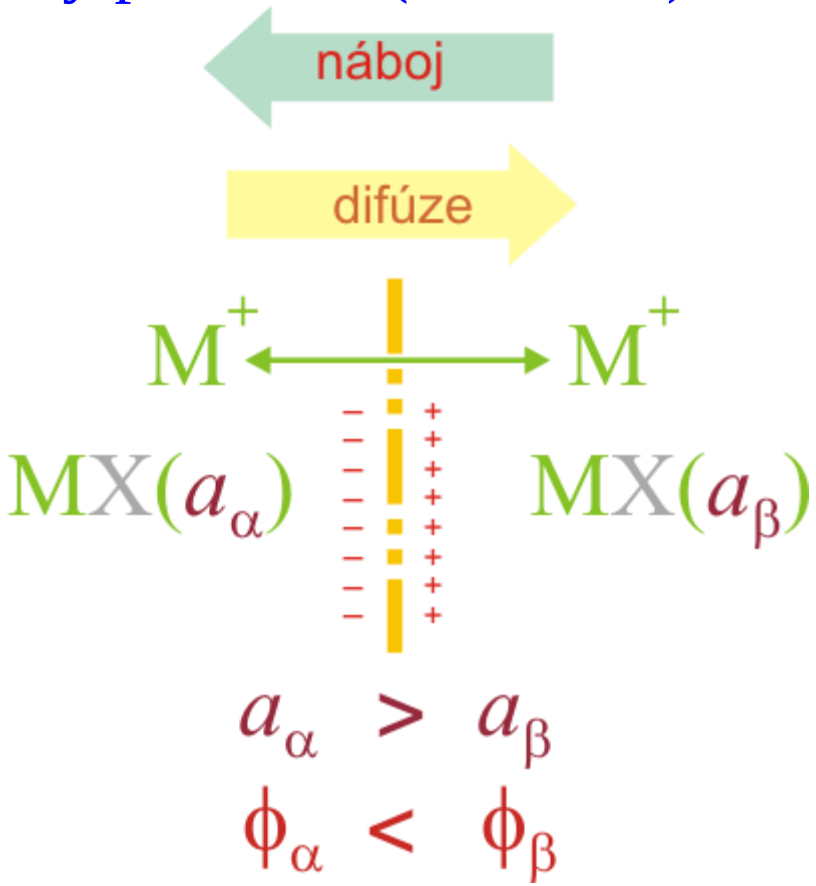
$$\boxed{\Delta\phi = \Delta\phi^{\ominus} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}}}$$

Kapalinový potenciál (diference)



Rozhraní propouští kation i anion.
Difúze je hnána spádem koncentrace.
Je-li jeden z iontů pohyblivější (H^+),
poruší se na fázovém rozhraní podmínka elektroneutrality.
Porušení je dočasné, zanikne s vyrovnáním koncentrací.
Kapalinový potenciál je kinetická veličina, není rovnovážná.

Membránový potenciál (diference) – kvalitativně



Rozhraní propouští pouze kation (anion).
Difúze je hnána spádem koncentrace,
ale vzniklá elektrická polarizace fázového rozhraní ji zastaví.
Membránový potenciál je rovnovážná veličina,
lze ji popsat termodynamicky.

Membránový potenciál (diference) – kvantitativně (bez standardní potenciálové diference $\Delta\phi^{\ominus}$)

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\alpha)} = \tilde{\mu}_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\beta)}$$

$$\mu_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\alpha)} + z_{\mathrm{M}^{z+}} F \phi^{(\alpha)} = \mu_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\beta)} + z_{\mathrm{M}^{z+}} F \phi^{(\beta)}$$

$$\cancel{\mu_{\mathrm{M}^{z+}}^{\ominus}} + RT \ln a_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\alpha)} + z_{\mathrm{M}^{z+}} F \phi^{(\alpha)} = \cancel{\mu_{\mathrm{M}^{z+}}^{\ominus}} + RT \ln a_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\beta)} + z_{\mathrm{M}^{z+}} F \phi^{(\beta)}$$

$$\frac{RT}{z_{\mathrm{M}^{z+}} F} \ln a_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\alpha)} + \phi^{(\alpha)} = \frac{RT}{z_{\mathrm{M}^{z+}} F} \ln a_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\beta)} + \phi^{(\beta)}$$

$$\Delta\phi = \phi^{(\alpha)} - \phi^{(\beta)} = \frac{RT}{z_{\mathrm{M}^{z+}} F} \ln \frac{a_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\beta)}}{a_{\mathrm{M}^{z+}}^{(\alpha)}}$$

$$\Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{(\beta)}}{a^{(\alpha)}}$$

(standardní) potenciál elektrody

- potenciálová diference na jediném fázovém rozhraní je neměřitelná
- elektrický potenciál je v jedné fázi všude stejný (proud = 0)
- pro článek platí:

$$E = \Delta_P\phi - \Delta_L\phi = \left[\phi_P(\mathrm{s}) - \cancel{\phi(\mathrm{aq})}\right] - \left[\phi_L(\mathrm{s}) - \cancel{\phi(\mathrm{aq})}\right] = \phi_P(\mathrm{s}) - \phi_L(\mathrm{s})$$

→ můžeme (a musíme) zvolit srovnávací potenciál („nula“)

→ standardní vodíková elektroda:

$$\mathrm{H^+(aq)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt} \qquad E^{\ominus}_{\mathrm{H^+,H_2}} \equiv 0 \;\; [\neq f(T)]$$

Standardní elektrodový potenciál je definován jako elektromotorická síla článku, jehož levou elektrodou je vodíková elektroda, přičemž všechny složky reakcí jsou ve standardním stavu.

dříve:

$$\mathrm{M}^{z+}(\mathrm{aq}) + ze^{-}(\mathrm{s}) \rightleftharpoons \mathrm{M}(\mathrm{s})$$

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{M}^{z+}}(\mathrm{aq}) + z\tilde{\mu}_{\mathrm{e}^-}(\mathrm{s}) = \tilde{\mu}_{\mathrm{M}}(\mathrm{s})$$

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{M}^{z+}} = \mu_{\mathrm{M}^{z+}} + zF\phi(\mathrm{aq}); \quad z = z_{\mathrm{M}^{z+}}$$

$$\mu_{\mathrm{M}^{z+}} = \mu^{\ominus}_{\mathrm{M}^{z+}} + RT\ln a_{\mathrm{M}^{z+}}$$

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{e}^-} = \mu_{e^-} - F\phi(\mathrm{s}); \quad z_{e^-} = -1$$

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{M}}(\mathrm{s}) = \mu_{\mathrm{M}}$$

$$\Delta\phi = \phi(\mathrm{s}) - \phi(\mathrm{aq}) = \underbrace{\frac{1}{zF}\left\{\mu^{\ominus}_{\mathrm{M}^{z+}} + z\mu_{e^-} - \mu_{\mathrm{M}}\right\}}_{\Delta\phi^{\ominus} \neq f(\mathit{koncentrace})} + \underbrace{\frac{RT}{zF}\ln a_{\mathrm{M}^{z+}}}_{= f(\mathit{koncentrace})}$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi^{\ominus} + \frac{RT}{zF}\ln a_{\mathrm{M}^{z+}} \rightarrow \boxed{E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF}\ln a_{\mathrm{M}^{z+}}}$$

(1) místo neměřitelné potenciálové diference elektroda – roztok použijeme měřitelnou diferenci elektroda – standardní elektroda
(2) potenciál elektrody dělíme na koncentračně nezávislou a koncentračně závislou část
(3) $E^{\ominus}$ je tabelováno