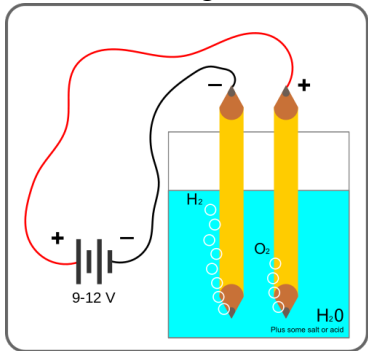


Elektrochemie

Galvanické články, elektrolýza, elektrodový potenciál

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz



Elektrodový potenciál

- Elektroda - elektrický vodič ponořený do roztoku elektrolytu
 - Elektroda prvního druhu - kov ponořený do roztoku své soli $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$
 - Elektroda druhého druhu - kov pokrytý vrstvou jeho nerozpustné sloučeniny ponořený do roztoku rozpustné soli $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$
- Elektrodotový potenciál (E) - potenciál elektrody vůči standardní vodíkové elektrodě, jednotkou je volt [V]
- Standardní elektrodový potenciál (E^0) - elektrodový potenciál za standardních podmínek (0 °C; 100 kPa)

- **Nernstova rovnice:**

- $$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln c = E^0 + \frac{0,0592}{z} \log c$$

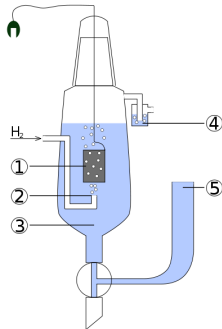
- **Nernstova-Petersonova rovnice:**

- $$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} = E^0 + \frac{0,0592}{z} \log \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

Elektrodotový potenciál

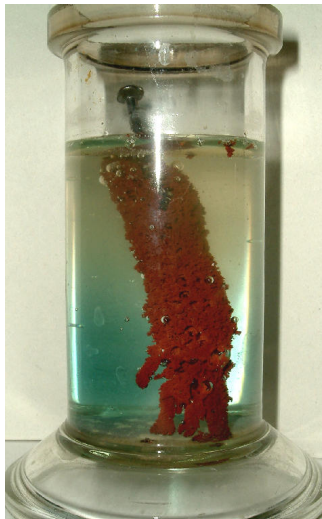
Elektroda	E^0 [V]
Li/Li ⁺	-3,045
Cs/Cs ⁺	-2,923
Na/Na ⁺	-2,714
Mg/Mg ²⁺	-2,363
Zn/Zn ²⁺	-0,762
Fe/Fe ²⁺	-0,440
Ni/Ni ²⁺	-0,250
H/H ⁺	0,000
Cu/Cu ²⁺	0,337
Cu/Cu ⁺	0,521
Ag/Ag ⁺	0,799
Pt/Pt ²⁺	1,200
Au/Au ³⁺	1,498
Mn ³⁺ /Mn ²⁺	1,51
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1,61

- Standardní vodíková elektroda (SVE)
 - platinový drátek pokrytý platinovou černí, sycený plyným vodíkem pod tlakem 101 325 Pa za teploty 273,15 K, ponořený do roztoku o jednotkové aktivitě H⁺. Tato elektroda má nulový elektrodotový potenciál.



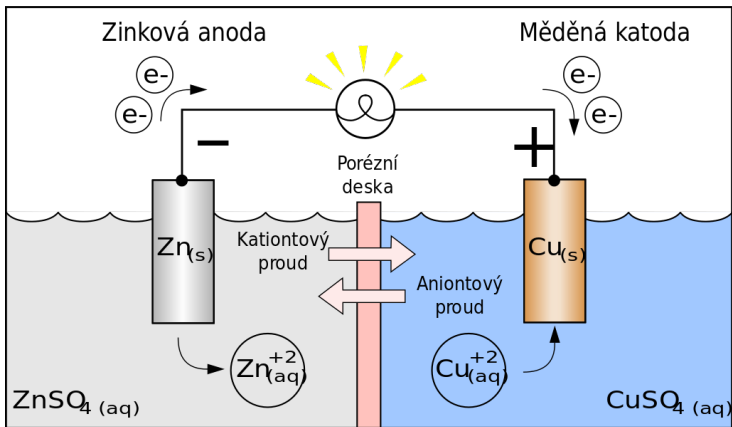
Elektrodový potenciál

- Čím má kov negativnější potenciál, tím se snadněji oxidační a má silnější redukční schopnosti.
- Cu/Cu^{2+} : 0,337 V
- Fe/Fe^{2+} : -0,440 V
- $\text{Cu} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Fe}$
 - Měď má kladnější potenciál a proto reakce *nepoběží samovolně*.
- $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
 - Železo má zápornější potenciál a proto reakce *poběží samovolně*.
 - Železný drát ponořený do roztoku modré skalice se po chvíli začne pokrývat vyloučenou mědí.



Galvanický článek

- Chemický zdroj elektrického napětí.
- Skládá se ze dvou poločlánků, elektrod ponořených do elektrolytu.



Elektrolýza

1. Faradayův zákon

- Probíhá v roztocích nebo taveninách
- Elektrolýze může podléhat rozpouštědlo nebo ionty elektrolytu
- $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
- **1. Faradayův zákon**
- Hmotnost vyloučené látky je úměrná proudu, který prochází elektrolytem a času, po který elektrolýza probíhala
- $m = A.I.t = A.Q$
 - A - elektrochemický ekvivalent, I - proud, t - čas, Q - náboj

- **2. Faradayův zákon**

- Látková množství vyloučená jednotkovým nábojem jsou pro všechny látky ekvivalentní.

- $A = \frac{M}{Fz}$

- z - počet vyměňovaných elektronů

- F - Faradayova konstanta (96 485,33 C.mol⁻¹)

- Faradayova konstanta odpovídá náboji jednoho molu elektronů.

- $F = e \cdot N_A = 1,602176565 \times 10^{-19} \cdot 6,02214129 \times 10^{23}$

- $F = 96485,33 \text{ C.mol}^{-1}$

Elektrolýza

Výpočty

- *Vypočítejte elektrodový potenciál zinkové elektrody, koncentrace elektrolytu je $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ a teplota 25°C .*
 - Při elektrodovém ději se vyměňují dva elektrony: $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$.
 - Standardní elektrodový potenciál (E^0) Zn/Zn^{2+} je $-0,762 \text{ V}$.
 - $E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln c = -0,762 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485,33} \ln(0,5) = -0,771 \text{ V}$
-
- *Vypočítejte potenciál platinového drátku ponořeného do roztoku, kde je koncentrace Fe^{2+} $0,15 \text{ mol.dm}^{-3}$ a koncentrace iontů Fe^{3+} $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$, měření probíhá za teploty 0°C .*
 - Při elektrodovém ději se vyměňuje jeden elektron: $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$.
 - Standardní elektrodový potenciál (E^0) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ je $0,771 \text{ V}$.
 - $E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}\right) = 0,771 - \frac{8,314 \cdot 273,15}{1 \cdot 96485,33} \ln\left(\frac{0,15}{0,05}\right) = 0,745 \text{ V}$