

Elektrochemie

Elektrochemie je nauka o vzájemných vztazích energie chemické a elektrické. Nejlépe a nejdéle známe elektrolytický účinek proudu.

Elektrochemie se zabývá rovnovahami a ději v soustavách, které obsahují elektricky nabitě částice.

Rozdělení vodičů:

Vodiče 1. třídy – elektronové

- přenos náboje zprostředkovávají pohybující se elektrony
- vodiče se průchodem elektrického proudu chemicky nemění
- řadíme sem kovy a uhlík

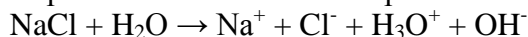
Vodiče 2. třídy – iontové = elektrolyty

- přenos náboje zprostředkovávají pohybující se volné elektricky nabitě ionty
- průchodem el proudu se chemicky mění
- řadíme sem elektrolyty, roztoky které mají volné ionty

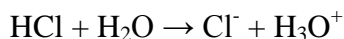
Elektrolyt – látka, která se v roztoku rozkládá, disociuje na ionty.

Silné elektrolyty – jsou to roztoky solí, které se ve vodném roztoku zcela disociují na ionty.

Např. NaCl se ve vodě rozštěpí na Na⁺ a Cl⁻.

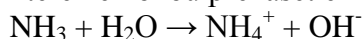


Tyto ionty pak zprostředkují přenos el. náboje.



Vzniklé ionty pak zprostředkují přenos el. náboje.

Slabé elektrolyty – jsou to takové látky, které jsou ve vodě jen částečně disociované a obsahují jak volné ionty, které zprostředkují přenos el. náboje, tak i celé neutrální molekuly, které nemohou přenášet el náboj. Např. NH₃, H₂CO₃, CH₃COOH



Jen část molekul disociuje na ionty NH₄⁺ a OH⁻, které přenášejí el náboj. Neutrální molekuly NH₃, které nebyly disociovány na ionty, nepřenášejí náboj.

Vytváří se rovnováha mezi disociovanými a nedisociovanými ionty, určená disociační konstantou.

Elektroda – heterogenní ellytický systém skládající se ze 2 fází – kov (vodič 1. Třídy) ponořený do roztoku (vodič 2. Třídy)

Elektroda je elektrický vodič v kontaktu s nekovovou částí elektrického obvodu (např. vakuem nebo prostorem naplněným plynem, elektrolytem apod.).

Dělí se na katodu a anodu:

V elektrochemii se **katoda** definuje jako elektroda, na které probíhá redukce, a **anoda** jako elektroda, na které probíhá oxidace. Každá z obou elektrod může mít různý náboj podle toho, jestli se jedná o elektrolyzu (na elektrody napětí vkládám), nebo o galvanický článek (napětí vzniká).

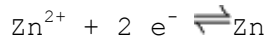
Elektrodové děje

Výměna náboje, která se děje redoxní reakcí.

Ponoříme-li do roztoku kovového iontu (např. X^+) elektrodu ze stejného kovu X, začne na povrchu elektrody probíhat oxido-redukční reakce. Ta může být odlišná pro různé kovy, např. Zn a Cu:

Např. Zn elektroda v roztoku $ZnSO_4$ - ze Zn eldy ponořené do roztoku $ZnSO_4$ ionty Zn^{2+} přechází do roztoku (Zn elda se rozpouští), ale elektrony nemohou přecházet. Povrch elektrody se nabije záporně a kolem elektrody se v roztoku vytváří kladný náboj. Na elektrodě je přebytek elektronů a kolem ní je přebytek Zn^{2+} iontů, které přešly z Zn eldy do roztoku.

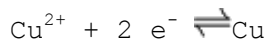
Vytváří se tzv. **elektrická dvojvrstva**



Rovnováha je posunuta doleva

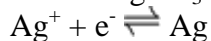
Naopak, Cu elektroda v roztoku $CuSO_4$. Cu elda přijímá z roztoku Cu^{2+} ionty. Povrch elektrody se nabije kladně, ale roztok je ochuzen o Cu^{2+} , je zde přebytek SO_4^{2-} a kolem elektrody se vytváří záporný náboj. Vytváří se **elektrická dvojvrstva**, která má opačnou polaritu než Zn elektroda.

Ponoříme-li do roztoku kovového iontu (např. Cu^{2+} , např. $CuSO_4$) elektrodu ze stejného kovu (v daném případě mědi Cu), začne na povrchu elektrody probíhat oxido-redukční reakce.



Na povrchu elektrody se ukládá vrstvička vyredukované mědi a elektroda postupně získává kladný náboj, protože se z ní odčerpávají volné elektrony. Povrch elektrody se nabije kladně, ale roztok je ochuzen o Cu^{2+} , je zde přebytek SO_4^{2-} a kolem elektrody se vytváří záporný náboj. Vytváří se **elektrická dvojvrstva**, která má opačnou polaritu než Zn elektroda.

Ag do roztoku $AgNO_3$ – získáme Ag eldu.



Ag^+ odebírá z plíšku elektrony, a vylučuje se jako kov Ag. Plíšek se nabíjí kladně vůči roztoku. Má vůči němu kladný potenciál.

Rozdíl potenciálů kovu a roztoku se nazývá rovnovážné napětí elektrody. Závisí na T , c . neumíme však určit jeho velikost.

Pokud chceme určit potenciál nějaké elektrody, musíme vytvořit tzv. **článek** - Elektrický článek vzniká vodivým spojením dvou poločlánků (elektrod).

Pak měříme celkové napětí vzniklého článku $U(E)$ a to je dáno rozdílem potenciálů obou elektrod:

$$U = E_{pravá} - E_{levá}$$

IF známe E jedné elektrody, dokážeme z tohoto rovnovážného napětí článku U určit potenciál druhé elektrody. Dohodou byla vybrána elektroda vodíková, již byl potenciál E přisouzen roven 0.

Potenciál elektrody lze vypočítat z Nernstovy rovnice:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}, E^{\circ} \text{ je stand. redukční potenciál, } R \text{ univerzální plynovou konstantu (8,314}$$

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T absolutní teplota [K], F Faradayova konstanta ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), z počet elektronů, a aktivita

Ušlechtilé kovy mají díky svému kladnému standardnímu potenciálu schopnost „vytahovat“ své kationty z roztoku (redukují se), a tím kovová elektroda získá **kladný náboj**.

Neušlechtilé kovy se naopak v roztoku rozpouští (oxidují se), tj. přechází do něj kationty, a elektrony, které zůstávají na kovové elektrodě, jí dodávají **záporný náboj**.

Velikost elektrodového potenciálu, jak již bylo výše uvedeno, nelze měřit přímo, ale srovnáním s jinou elektrodou, např. tzv. vodíkovou elektrodou (platinový plíšek, potažený platinovou černí, sycenou vodíkem pod tlakem 101,325 kPa, ponořeným do roztoku se střední aktivitou vodíkových iontů $a(\text{H}^+) = 1$), jejíž standardní potenciál považujeme defintoricky za rovný nule při všech teplotách. Při užití této elektrody byly určeny relativní elektrodové potenciály některých kovů, ponořených do roztoků vlastních solí a sestavena tzv. Beketovova (N.N. Beketov 1827–1911) řada napětí kovů: Li, Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Sb, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pt, Au. Kovy nacházející se vlevo od vodíku mají záporný potenciál (**neušlechtilé kovy**), kovy vpravo od vodíku kladný (**ušlechtilé kovy**).

Tabulka I.a: Standardní redoxní potenciály vybraných kovů

Redoxní pár	[V]	Redoxní pár	[V]
Li ⁺ /Li (s)	-3,04	Co ²⁺ /Co (s)	-0,28
K ⁺ /K (s)	-2,92	Ni ²⁺ /Ni (s)	-0,25
Na ⁺ /Na (s)	-2,71	Sn ²⁺ /Sn (s)	-0,14
Ca ²⁺ /Ca (s)	-2,50	Pb ²⁺ /Pb (s)	-0,13
Al ³⁺ /Al (s)	-1,66	2 H ⁺ /H ₂ (g)	+0,00
Mn ²⁺ /Mn (s)	-1,18	Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+0,15
Zn ²⁺ /Zn (s)	-0,76	Cu ²⁺ /Cu (s)	+0,34
Cr ³⁺ /Cr (s)	-0,74	Ag ⁺ /Ag (s)	+0,80
Fe ²⁺ /Fe (s)	-0,44	Pt ⁺ /Pt (s)	+1,19
Cd ²⁺ /Cd (s)	-0,40	Cl ₂ /2 Cl ⁻ (g)	+1,36
Tl ⁺ /Tl (s)	-0,34	Au ⁺ /Au (s)	+1,50

Každý kov z této řady vytěšňuje z roztoku všechny kovy následující, všechny kovy vlevo před vodíkem z roztoků vytěšňují vodík.

Napětí celého článku tvořeného dvěma poločlánky (index (1) a index (2)) je definováno takto:

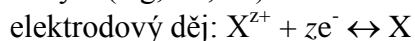
$$U = E_1 - E_2 = E_{prava} - E_{leva} = E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{1red}}{a_{1ox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{2red}}{a_{2ox}}$$

indexy 1, 2 označují jednotlivé poločlánky.

Elektrody v elektrochemických člancích se dělí na:

- **elektrody prvního druhu** - na nich probíhá pouze jedna chemická reakce, patří sem kovové nebo plynové elektrody. Tvoří je prvek ponořený do roztoku svých iontů. Dělí se na kationové (kov ponořený do roztoku obsahující kationy kovu, např. vodíková elda) a aniontové (prvek, který do roztoku vysílá své anionty, např. chlorová elda). Patří sem i vodíková elda

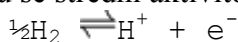
kovové eldy – (Ag, Zn, ...): schema: kov (s) || kovový kationt (aq);



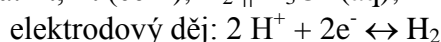
potenciál eldy:

$$E_X = E_X^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_X}{a_{X^{z+}}} = E_X^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{X^{z+}}} = E_X^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{X^{z+}} = E_X^0 + \frac{RT}{zF} \ln [X^{z+}]$$

Standardní vodíková elektroda je elektroda vytvořená z platiny, pokrytá platinovou černí, syčená plyným vodíkem pod tlakem 101 325 Pa za teploty 273,15 K, ponořená do roztoku se střední aktivitou vodíkových iontů $a(\text{H}^+) = 1$. Probíhá na ní reakce:



schema: Pt, Pt (černí), H₂ || H₃O⁺ (aq);

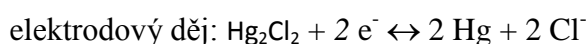


$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

- **elektrody druhého druhu** - jejich elektrochemický potenciál je určen kombinací dvou reakcí, patří sem například kalomelová nebo chloridostříbrná elektroda.

Tvoří je kov pokrytý vrstvičkou své málo rozpustné soli (kationtu) a to je ponořeno do roztoku iontů kovu (aniontu)

Např. kalomelová elda: schema: Hg (l) || Hg₂Cl₂ (kalomel, málo rozp. sůl) || KCl (aq);



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

Nebo elda argentochloridová: schema: Ag (l) || AgCl || KCl (aq);



$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Dále na:

- **oxidačně-redukční elektrody** – tvoří ji kov (Pt x Au plíšek) ponořený do roztoku ox a red formy roztoku iontů. Obecné schema: Pt (s) || ox (aq) || red (aq);

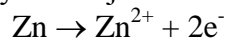
$$\text{např. Pt (s) || Fe}^{3+} \text{ (aq) || Fe}^{2+} \text{ (aq); } E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Jestliže na článek vložíme napětí, bude se Cu rozpouštět a na Zn se začne vylučovat vodík. Děje tedy nejsou opačné. **Článek je nevratný.**

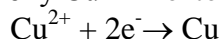
Např. **Danielův článek**, vratný, se schematicky zapisuje $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ (negativnější kov se zapisuje vlevo).

Děje probíhající na elektrodách:

- Zinková elektroda uvolňuje elektrony do vnějšího obvodu:

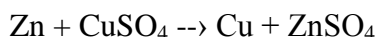


+ Na měděné elektrodě přijímají elektrony Cu^{2+} z roztoku:



Na katodě se vylučuje měď.

Celková reakce:



Vodičem mezi elektrodami i solným můstkem poteče proud tak dlouho, dokud se nerozpustí zinková elektroda, nebo (což je pravděpodobnější) dokud se nepotřebuje Cu^{2+} z elektrolytu, popřípadě se druhý elektrolyt nenasytí ionty Zn^{2+} (vybití elektrochemického článku).

Vložíme-li na eldy opačné napětí, proces se obrátí, Zn se začne vylučovat, Cu rozpouštět a článek se vrátí do původní polohy.

Elektroanalytické (elektrochemické) metody

Základní elektroanalytické metody

Potenciometrie
Coulometrie
Konduktometrie
Elektrogravimetrie
Polarografie

Elektroanalytické metody možno rozdělit do 2 zákl. skupin:

1. Metody založené na elektrochemické reakci, nazývají se elektrochemické analytické metody, při kterých se využívá vztah mezi kvalitou x množstvím analyzované látky a příslušnou elektrochemickou veličinou.

Elektrochemické metody jsou ty, které využívají jevy spojené s přenosem el. náboje přes fázové rozhraní roztok – tuhá látka, případně jevy spojené s transportem nabitých částic v roztoku.

Podle procesu, které při této analýze probíhají, dělíme metody do dvou podskupin:

- metody založené na elektrochemické reakci, která probíhá jen v těsném okolí indikační eldy v analyzovaném roztoku (potenciometrie, polarografie, voltametrie),
- metody založené na elektrochemické reakci probíhající v celém objemu analyzovaného vzorku (coulometrie, elektrogravimetrie).

2. Metody, při kterých neprobíhá elektrochemická reakce, ale měří se určitá elektrická vlastnost roztoku jako celku, např. vodivost vzorku způsobená migrací iontů (konduktometrie).

Potenciometrie

pH

pH prostředí je aktivita jeho oxoniových kationtů vyjádřena zápornou logaritmickou škálou. Je tedy definováno jako:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Silné jednosytné kyseliny

$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA}}$$

Silné jednosytné zásady

$$\text{pOH} = -\log c_{\text{BOH}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pH} = 14 + \log c_{\text{BOH}}$$

pH slabých kyselin a zásad

Slabé jednosytné kyseliny

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A - \frac{1}{2}\log c_{\text{HA}}$$

Slabé jednosytné zásady

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2}\log c_{\text{BOH}} - \frac{1}{2}\text{p}K_B$$

Měření pH

Pro orientační stanovení se využívají roztoky **acidobazických indikátorů** nebo indikátorový papírek, pro měření pH s větší přesností se užívají pH metry.

acidobazických indikátorů

Některé organické sloučeniny mění své zbarvení v závislosti na pH prostředí. Jedná se o slabé kyseliny nebo zásady, u nichž se zbarvení nedisociovaných molekul liší od zbarvení iontů.

Přehled nejčastěji používaných acidobazických indikátorů			
	Název	Funkční oblasti indikátorů	Barva
Azobarviva	methylořanž	3,1–4,5	červená – žlutá
	methylčerven	4,4–6,3	červená – žlutá
Ftaleiny	fenolftalein	8,2–10	bezbarvá – červená
	thymolftalein	9,3–10,5	bezbarvá – modrá
Sulfoftaleiny	fenolová červen	6,8–8,4	žlutá – červená
Směsné indikátory	TASHIRO (methylčerven + methylenová modř)		

potenciometrie

Potenciometrické měření pH je založeno na měření rovnovážného elektromotorického napětí galvanického článku tvořeného dvěma elektrodami ponořenými do měřeného roztoku. Jedna elektroda je srovnávací (referentní) se známým konstantním elektrodovým potenciálem (nejčastěji kalomelová nebo argentchloridová elektroda). Druhá elektroda je indikační (měrná), jejíž potenciál je funkcí aktivity vodíkových iontů a (H^+), závisí tedy na pH.

Indikační elektrodou je skleněná elektroda. Často se používají kombinované skleněné elektrody, které mají ve svém plášti zabudovanou i vnější srovnávací elektrodu; obě elektrody, skleněná i srovnávací, jsou tak v jediném tělese.

Potenciometrie s ISE eldou: stanovení jiných než H^+ iontů. ISE jsou např. halogenidové (chloridová, fluoridová, ...) ty se používají na stanovení halogenidů X^- (kde X je Cl, F, Br, ...). Pracuje podobně, jako skleněná elda, jen je citlivá na množství halogenidů. Nebo to mohou být ISE citlivé na stanovení kationtů (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , ...) V klinické biochemii se potenciometrická měření realizují s iontově selektivními elektrodami (ISE), ty se využívají např. pro stanovení koncentrace některých iontů v krvi (Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+}).

Potenciometrická titrace

Pomocí potenciometrické titrace se hledá bod ekvivalence. Měří se při ní rovnovážné napětí článku po každém přidavku odměrného roztoku a z naměřených hodnot se poté sestavuje titrační křivka. Potenciometrická titrace je použitelná pro všechny typy titrací.

typ měrné elektrody závisí na druhu titrace:

- neutralizační titrace – skleněná elektroda
- srážecí titrace – stříbrná elektroda v argentometrii, iontově selektivní elektroda
- komplexotvorná titrace – iontově selektivní elektroda
- redoxní titrace – platinová redoxní elektroda

Konduktometrie

se zabývá měřením **vodivosti** roztoků elektrolytů ve. Konduktometrie je založena na schopnosti roztoku elektrolytu vést elektrický proud a konduktometrický článek je tvořen dvěma kovovými, nejčastěji platinovými elektrodami ponořenými v analyzovaném roztoku.

Pro proud vedený roztokem ellytu platí Ohmův zákon: $U = R \cdot I$

Převrácená hodnota odporu je vodivost: $G = 1/R$, jednotka siemens $S = \Omega^{-1}$

$R = \frac{\rho \cdot l}{S}$, kde ρ je měrný odpor ($\Omega \cdot m$), S je plocha eld, l vzdálenost mezi eldami.

Měrná vodivost: $\kappa = \frac{1}{\rho}$ ($S \cdot m^{-1}$). Závisí na teplotě (2% na $1^\circ C$), závisí na koncentraci ellytu – nejprve roste s koncentrací až do určitého maxima, poté opět klesá.

Molární vodivost: $\Lambda = \kappa \cdot c$. Roste s rostoucím zředěním až k limitní hodnotě Λ_{∞} při nekonečném zředění.

Hodnota **vodivosti elektrolytu závisí na**

- migraci iontů přítomných v roztoku k elektrodám tj. na **pohyblivosti**
- **počtu iontů** a jejich **náboji**

Vodivostní nádobka je přitom realizována dvěma nepolarizovatelnými platinovými elektrodami – plíšky o ploše 1 cm^2 vestavěné do skla na vzdálenost 1 cm v tomto případě je hodnota K_R jednotková a změřená hodnota proto přímo odpovídá měrné vodivosti.

Přímá konduktometrie

Přímá konduktometrie umožňuje na základě měření vodivosti roztoku stanovit koncentraci elektrolytu. Výhodou je však velká citlivost konduktometrie, která umožňuje stanovit i stopové množství elektrolytů ve vodě.

Konduktometrická titrace

Při konduktometrických titracích se využívá změna vodivosti roztoku při titraci k identifikaci ekvivalentního bodu. **Konduktometrická titrační křivka** je přitom závislost měrné vodivosti nebo celkové vodivosti na přidaném objemu odměrného roztoku. Grafickým znázorněním této závislosti jsou dvě přímky (jedna klesající, druhá rostoucí) s průsečíkem v bodě ekvivalence.

Coulometrie a elektrogravimetrie

jsou elektroanalytické metody, při nichž dochází v důsledku elektrolýzy probíhající na pracovní elektrodě ke kvantitativní přeměně analytu přítomného v elektrochemické cele:

elektrogravimetrie - analyt je stanoven z hmotnosti látky vyloučené na pracovní elektrodě;

coulometrie - analyt je stanoven z velikosti náboje prošlého elektrodou.

Coulometrie

Coulometrické stanovení je založeno na měření náboje, který je nutný k úplné chemické přeměně stanovované látky. Grafickou představou je plocha pod křivkou grafu $I = I(\tau)$

$$Q = \int_0^{\tau} I d\tau$$

Elektrogravimetrie

Při stanovení se elektrolýza využije k úplnému vyloučení analytu (kovu) na pracovní elektrodě a určí se přírůstek hmotnosti této elektrody.

Polarografie

Sledujeme závislost proudu, který prochází mezi dokonale polarizovatelnou (Hg kapková elda) a dokonale nepolarizovatelnou eldou (Hg dno v polarografické nádobce), na měnícím se vkládaném napětí.

Nepolarizovatelná elda nereaguje na procházející proud, má konstantní potenciál. Slouží jako srovnávací elda. Používá se elda s velkým povrchem, kde se účinky proudu projeví nepatrně.

Závislost proudu na potenciálu znázorňuje polarografická křivka: $E_{1/2}$ je tzv. půlvlnový potenciál, který je pro danou látku konstantní. Tvar polarizační křivky závisí jen na polarizaci rtuťové kapkové elektrody, která zase závisí na složení roztoku. Polarizační křivka má tři oblasti:

a) **oblast polarizace:** vložené napětí nedosahuje hodnoty potřebné k průběhu elektrochemické reakce. Proud je proto prakticky nulový. Nepatrná hodnota proudu se nazývá nabíjecí nebo kapacitní proud.

b) **oblast depolarizace:** proud je způsoben redukcí látky na katodě např.

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. Příslušné činidlo se nazývá depolarizátor (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+).

c) **oblast limitního difúzního proudu:** úbytek přeměněných látek v okolí elektrody se vyrovnává difúzí. Velikost limitního difúzního proudu udáváme výškou vlny.