

# Elektrochemie

Elektrochemie- zabývá se rovnovahami a ději v soustavách obsahujících elektricky nabitě částice

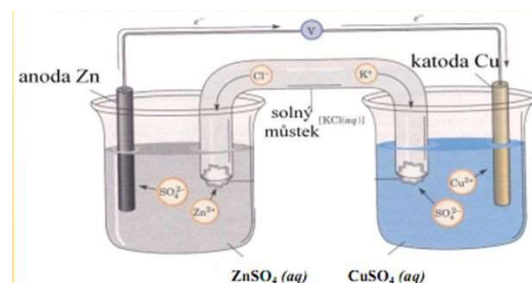
Elektrická dvojitost- pokud ponoříme kov do roztoku jeho soli začne čistý kov přijímat/odevzdávat kationty- elektrony v kovu zůstávají, jelikož existují v podobě elektronového plynu a nejsou tedy vázány na jeden atom:

- Zinek v roztoku síranu zinečnatého- zinek vypouští kationty  $Zn^{2+}$  do roztoku soli- roztok se stane kladně nabitým a zinek záporně ( $\rightarrow$  elektrická dvojitost)  $\rightarrow$  časem je energeticky náročnější vypouštět kationty (stejně náboje se odpuzují)  $\rightarrow$  dynamické ekvilibrium
- Měď v roztoku síranu měďnatého- měď přijímá kationty  $Cu^{2+}$  ze soli- roztok se nabíjí záporně (nadbytek  $SO_4^{2-}$ ) a měď kladně (nadbytek  $Cu^{2+}$ )

Poločlánek- soustava elektricky nabitého roztoku a opačně nabitého kovu

Článek- získáme vodivým propojením dvou poločlánků

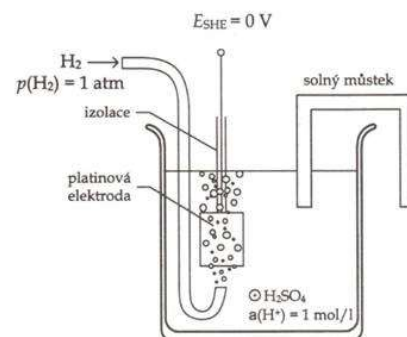
Daniellův článek- roztoky příslušných síranů jsou propojeny solným můstkem (skleněná trubice s inertním elektrolytem a porézní membránou na koncích)- napojením na voltmetr dokáže měřit potenciální rozdíl propojených poločlánků



Nelze měřit elektrický potenciál jednoho poločlánku  $\rightarrow$  byla zvolena tzv. vodíková elektroda jako srovnávací poločlánek- pro určení relativního potenciálu daného kovu

Měření potenciálů musí probíhat za standardních podmínek ( $p=1\text{atm}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ), jelikož aktivita a koncentrace iontů je funkcí teploty  $\rightarrow$  tzv. **standardní redoxní potenciál ( $E^0$ )**

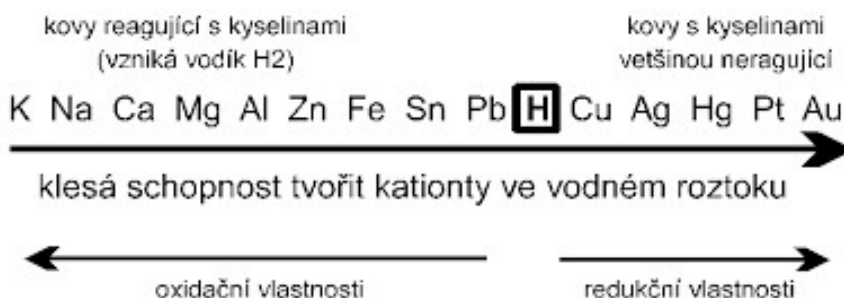
Konvencí je stanoven standardní redoxní potenciál vodíkové elektrody na **0**



Elektroda	$E^0$ [V]
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045
K <sup>+</sup> /K	-2,925
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,900
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,870
Na <sup>+</sup> /Na	-2,714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,370
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,660
Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,180
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,740
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	0,337
Ag <sup>+</sup> /Ag	0,799
Hg <sup>2+</sup> /Hg	0,854

Oxidace= ztráta elektronů (oxidační činidlo oxiduje jinou látku a samo sebe redukuje)

Redukce= získání elektronů (redukční činidlo redukuje jinou látku a samo sebe oxiduje)



Kov s nižším redoxním potenciálem je schopen vytěsnit kov s vyšším redoxním potenciálem (napravo od něj v Beketově řadě napětí kovů)

Čím dál jdeme vlevo, tím jsou kovy silnějšími redukčními činidly ( $Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$ )

Kovy vlevo uvolňují elektrony (tvoří kationty) ochotněji než kovy vpravo

Redoxní potenciál také vysvětluje reakce s kyselinami ← kovy nalevo od vodíku (neušlechtilé kovy) je redukují → dochází k předání elektronů, substituci a uvolnění  $H_2$  – toto platí pro oxidující ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) i neoxidující (HCl) kyseliny

Ušlechtilé kovy reagují pouze s oxidujícími kyselinami- ušlechtilý kov se oxiduje na úkor centrálního atomu kyseliny a vzniká voda ( $3Cu^0 + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu^{II}(NO_3)_2 + 2N^{II}O + 4H_2O$ )

$$\text{Elektroodový potenciál} = E^0 \text{ katody} - E^0 \text{ anody}$$

### Elektrolýza

Působením stejnosměrného elektrického proudu lze docílit výměny elektronů, která by spontánně nenastala

Kovy se průchodem elektrického proudu (uspořádaným pohybem elektronů) nemění, avšak v roztocích a taveninách elektrolytů dochází ke změnám

Elektrolýza- 2 elektrody napojené na zdroj DC v roztoku/tavenině elektrolytu:

- **Kladná elektroda (anoda/+)**- přitahuje anionty a oxiduje je (odebírání jim elektrony)
- **Záporná elektroda (katoda/-)**- přitahuje kationty a redukuje je

Elektrolýza roztoku chloridu měďnatého (+ 2 uhlíkové elektrody s DC):

- Katoda (-):  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0 \rightarrow$  povlak mědi
- Anoda (+):  $Cl^- - e^- \rightarrow$  vznik  $Cl_2 \rightarrow$  bublinky chloru

Elektrolýza roztoku chloridu sodného (+ porézní přepážka- zabraňuje styku  $Cl_2$  s NaOH):

- Katoda (-): redoxní potenciál vody (-0,8V) je výrazně nižší než redoxní potenciál sodíkových iontů (-2,7) → voda se redukuje snáze → na katodě místo sodíku vzniká vodík a hydroxidový anion ( $OH^-$ ) → bublinky  $H_2 + NaOH$
- Anoda (1): bublinky  $Cl_2$

Elektrolýza taveniny chloridu sodného (volné  $Na^+$  a  $Cl^-$ ) s inertními elektrodami a odděleným katodickým a anodickým prostorem- výroba sodíku:

- Katoda (-): nejsou přítomny žádné kationty redukující se snadněji →  $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$
- Anoda (+):  $Cl^- - e^- \rightarrow$  vznik  $Cl_2$

Využití- k výrobě:

- Chloru
- Vodíku
- Sodíku
- Hliníku
- Vápníku
- Hořčíku

### Galvanické články (primární články)

Galvanický článek (uvolňuje energii) má opačné napětí na anodě a katodě oproti elektrolýze (spotřebovává energii)- ale:

- Anoda- vždy oxidace
- Katoda- vždy redukce

Daniellův článek je v podstatě nejjednodušším galvanickým článkem (jeho elektroodový potenciál a tedy napětí je ale pouze 1,1V)

Suchý/Lanclanchův článek (napětí 1,5V- svítilny, rádia):

- Anoda (+)- uhlíková elektroda obalená oxidem manganičitým
- Elektrolyt- škrobová pasta s chloridem amonným a oxidem manganičitým
- Katoda (-; a obal článku)- zinkový plech
- Princip:
  - Zinek se v kontaktu s elektrolytem oxiduje a kationty přechází do elektrolytu (a vzniká z nich zbytečně komplikovaný komplex) + zinek se nabíjí záporně
  - Volné elektrony prochází napájeným spotřebičem do katody- zde se oxid manganičitý redukuje na oxid hydroxid manganičitý

Rtuťový článek (napětí 1,35- naslouchátka, hodinky)- stabilní napětí + dlouhá životnost:

- Anoda- zinkový amalgám
- Elektrolyt- hydroxid draselný
- Katoda- grafit a oxid rtuťnatý

### Akumulátory (sekundární články)

Oproti galvanickým článkům se dají opakovaně nabíjet a mohou tedy akumulovat energii

Nabíjení (elektrolýza) i vybíjení (princip galvanického článku) probíhá za vstřebávání/vzniku DC

Olověný akumulátor:

- Obsahuje desky inertních elektrod potřené pastou z kyseliny sírové a síranu olovnatého ( $PbSO_4$ )
- Elektrolyt- zředěná kyselina sírová
- Nabíjení (nutné připojení DC):
  - Katodové desky (-)- pokryty olovem ( $Pb^{II} + 2e^- \rightarrow Pb^0$ )
  - Anodové desky (+)- pokryty oxidem olovičitým ( $Pb^{II} - 2e^- \rightarrow Pb^{IV} \rightarrow PbO_2$ )
- Vybíjení (napětí 2V):
  - Katodové desky (+)- redukce oxidu olovičitého ( $Pb^{IV} + 2e^- \rightarrow Pb^{II} \rightarrow PbSO_4$ )
  - Anodové desky (-)- oxidace olova ( $Pb^0 - 2e^- \rightarrow Pb^{II}$ )
- Obecně:  $2PbSO_4 + 2H_2O \xrightleftharpoons[nabíjení]{vybíjení} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$

Nikl-kadmiový akumulátor (1,4V)