

HETEROGÉNNE NEROVNOVÁŽNE PROCESY

ELEKTROLÝZA

- používanie elektrického prúdu na vyvolanie chemickej zmeny (nabíjanie batérie alebo elektrolytická reakcia) ➡

Aby chemická reakcia prebiehala \Rightarrow použité napätie je vždy vyššie ako rovnovážne

Galvanické články:

- samovoľné chemické reakcie
- získavanie elektrickej energie

Elektrolytické články:

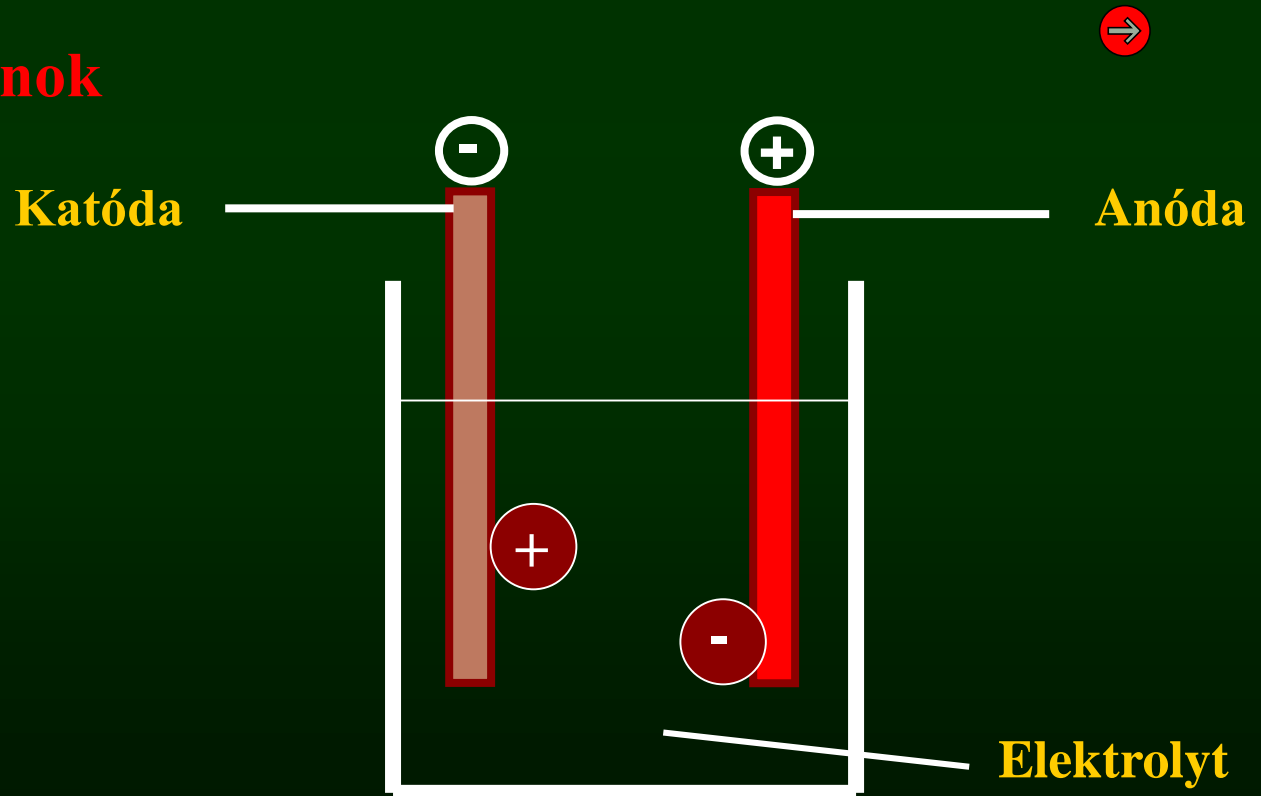
- spotreba elektrickej energie
- prebiehajú nesamovoľné chemické reakcie

Elektrolýza - usmernenie pohybu iónov k opačne nabitým elektródam pri prechode jednosmerného elektrického prúdu roztokom elektrolytu

Záporne nabitá katóda - pritahuje katióny a prebieha na nej *redukcia*

Kladne nabitá anóda - pritahuje anióny a prebieha na nej *oxidácia*

Elektrolytický článok



Základné elektrochemické zákony

Ohmov zákon:

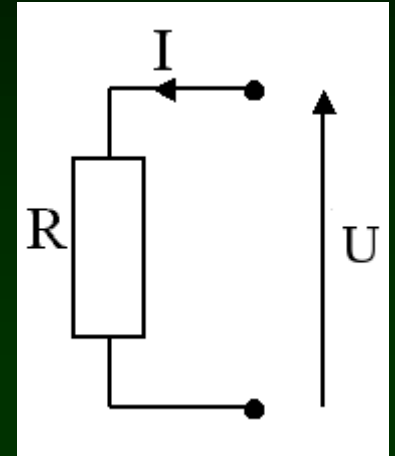
I – prúd

U – napätie

R – odpor

$$I = \frac{U}{R}$$

$$U = I \cdot R$$



Faradayove zákony

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



1. Faradayov zákon

Hmotnosť látky vylúčenej na elektróde je priamo úmerná veľkosti elektrického prúdu, prechádzajúceho elektrolytom, a dobe elektrolýzy

$$m = A \cdot I \cdot t = A \cdot Q$$

$$Q = I \cdot t$$

m hmotnosť vylúčenej látky

A elektrochemický ekvivalent látky



I elektrický prúd

t čas

Q elektrický náboj, ktorý prešiel elektrolytom

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

2. Faradayov zákon

Látkové množstvá vylúčené rovnakým nábojom sú pre všetky látky *chemicky ekvivalentné*, t.j. elektrochemický ekvivalent A je priamo úmerný mólovej hmotnosti látky

$$A = \frac{M}{|z|.F} = \frac{m}{Q} \qquad m = \frac{M.I.t}{|z|.F} = \frac{M.Q}{|z|.F} \quad \rightarrow$$

F - Faradayova konštanta $F = 9,6484.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

z - je počet elektrónov, potrebných na vylúčenie jedného mólu látky

Elektrolýza

Elektrolýza chloridu meďnatého (CuCl_2)

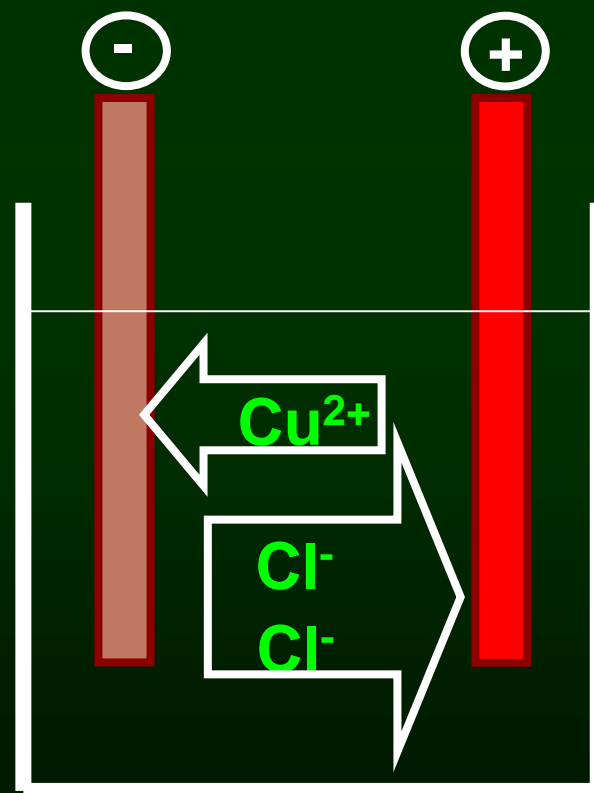


Poločlánkové reakcie:

Na katóde:

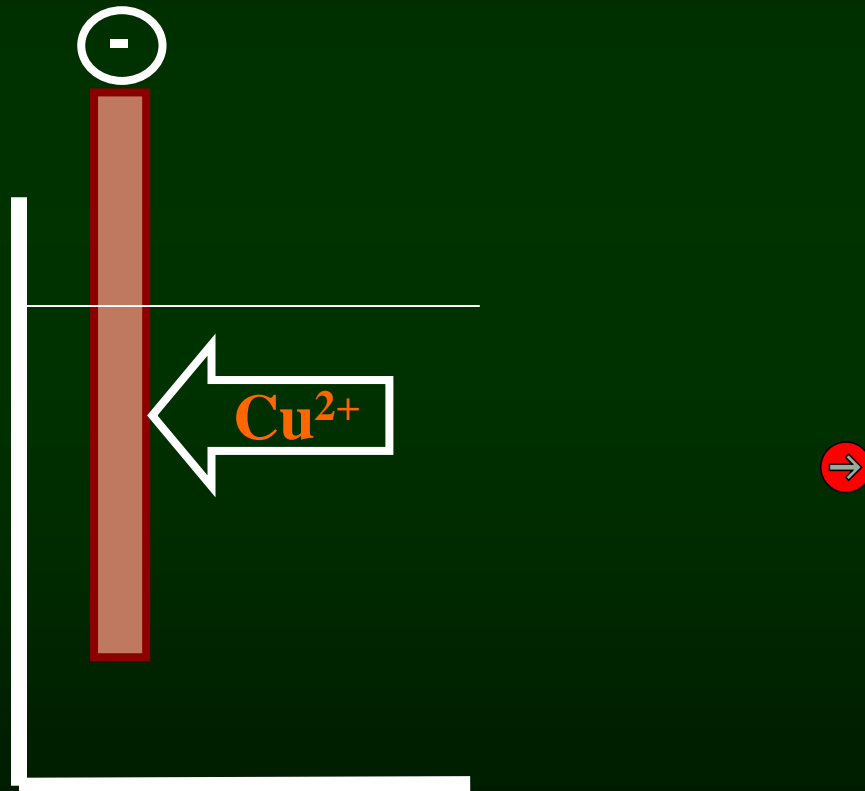


Na anóde:



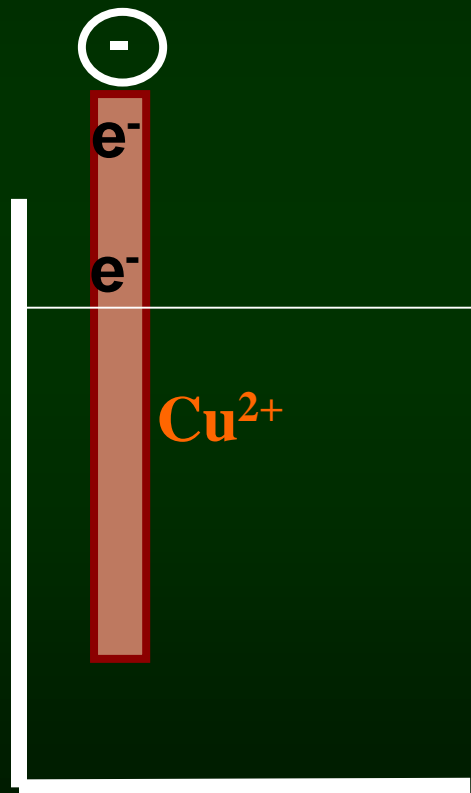
Elektrolýza

Na katóde...



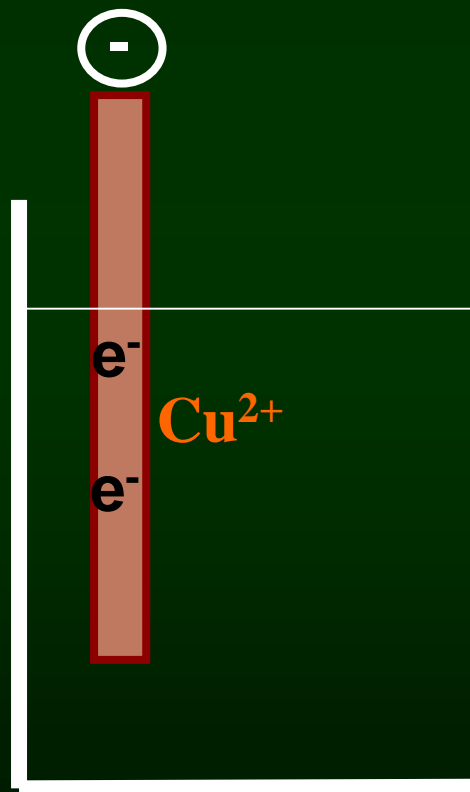
Elektrolýza

Na katóde...



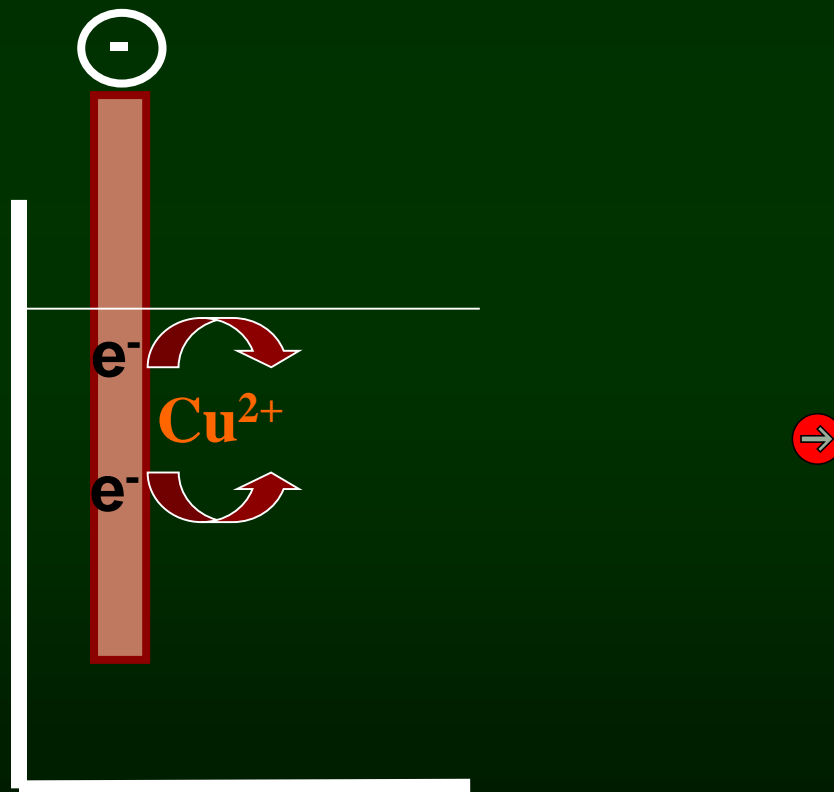
Elektrolýza

Na katóde...



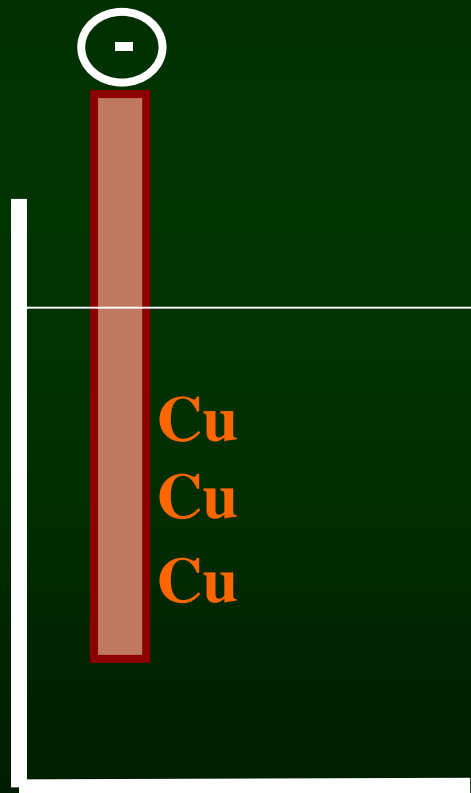
Elektrolýza

Na katóde...



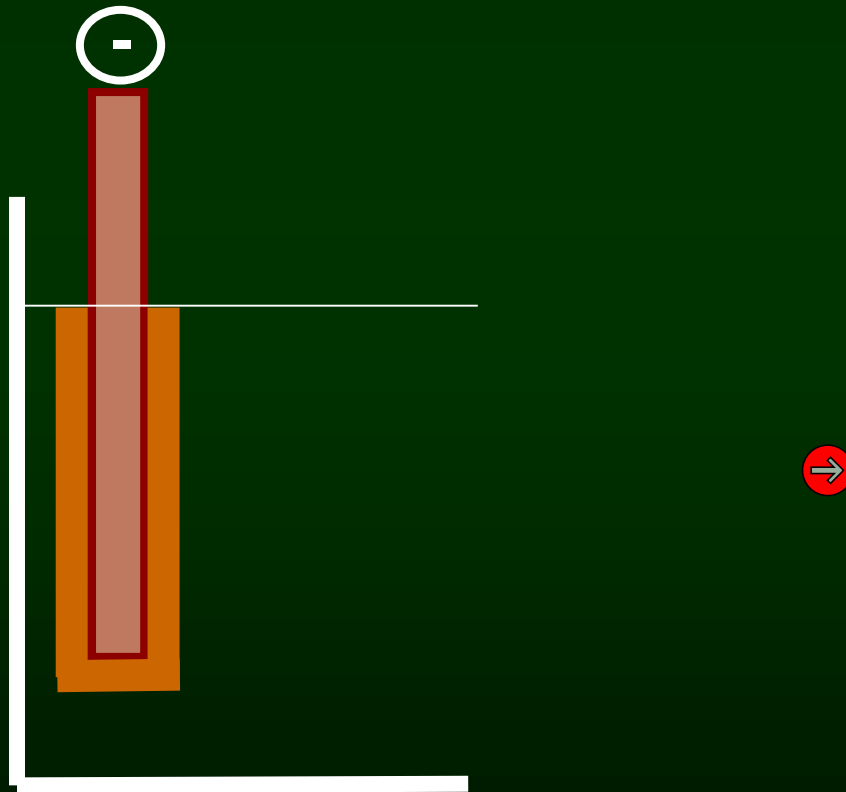
Elektrolýza

Na katóde...



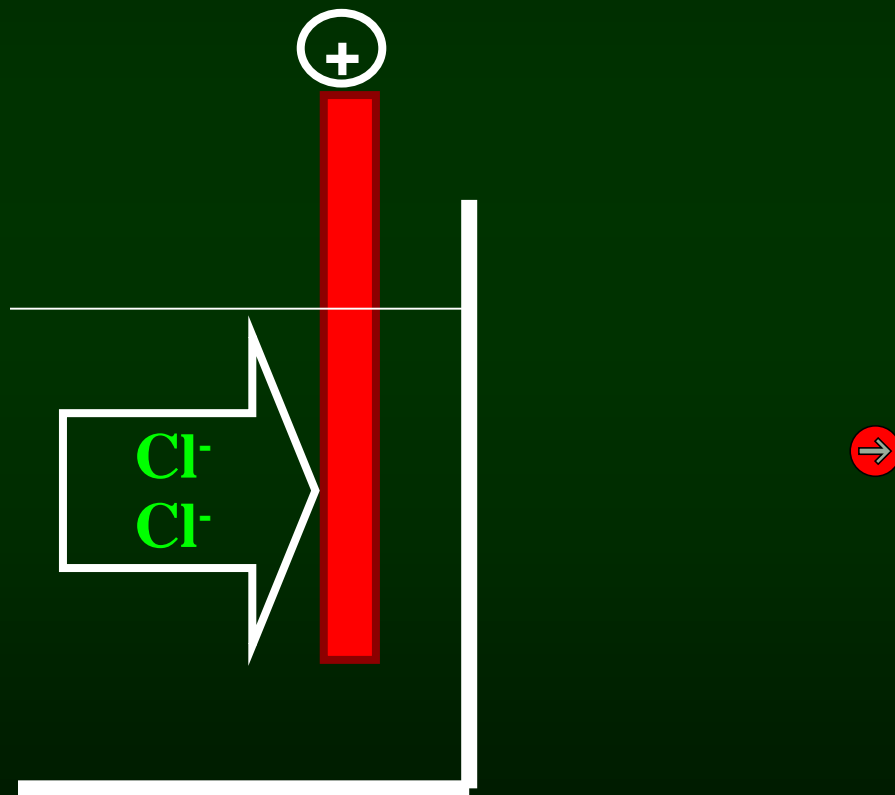
Elektrolýza

Na katóde...



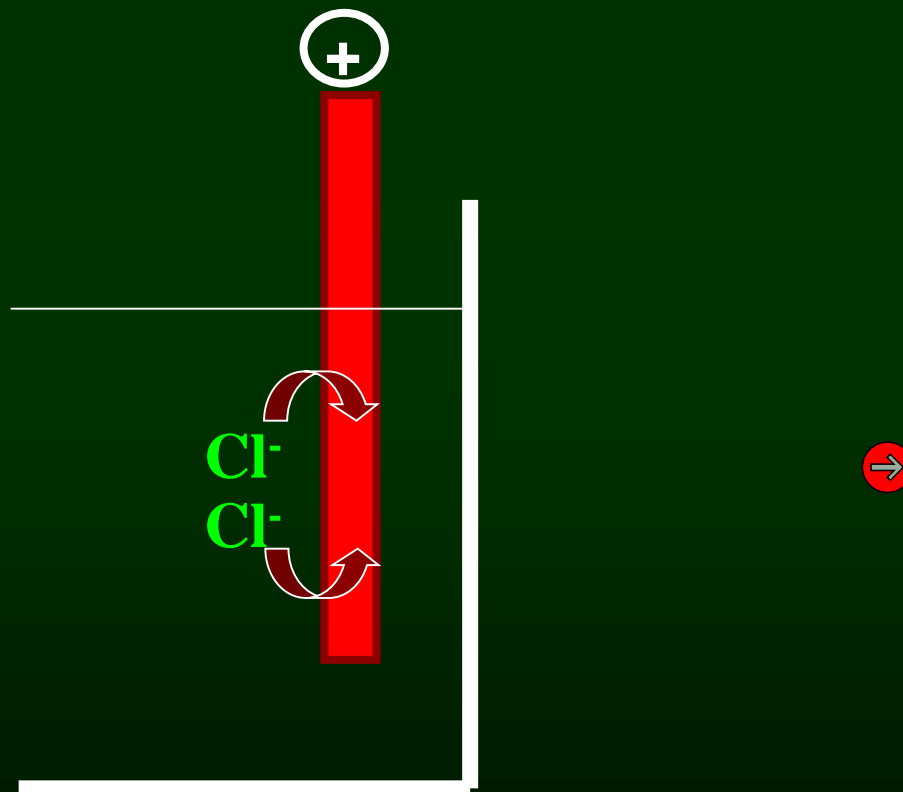
Elektrolýza

Na anóde...



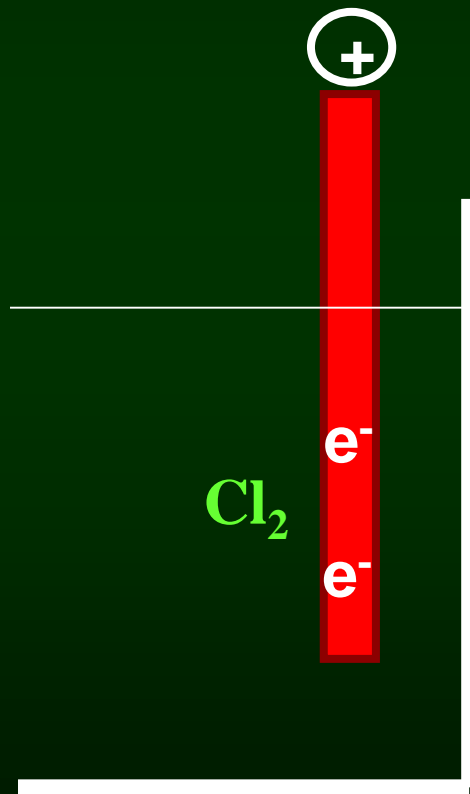
Elektrolýza

Na anóde...



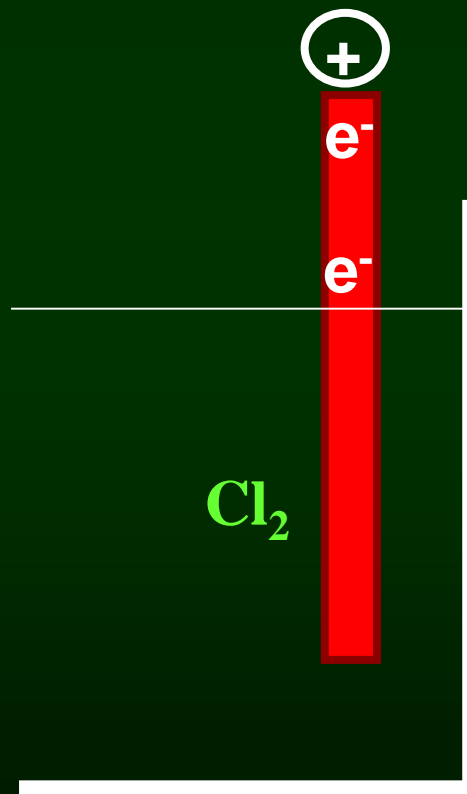
Elektrolýza

Na anóde...



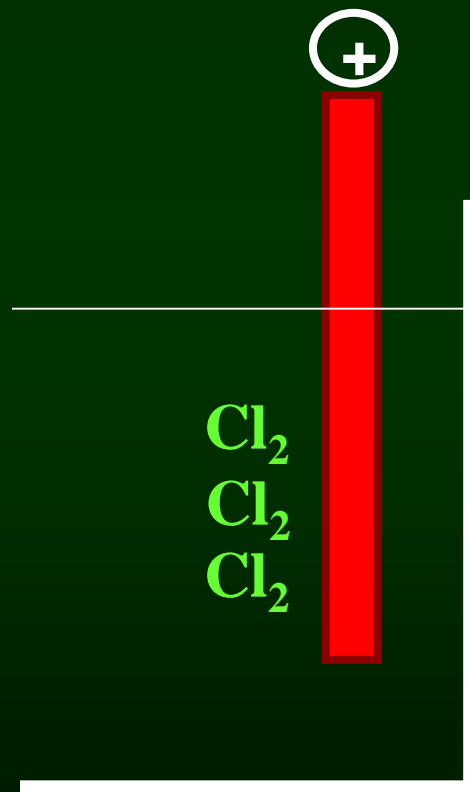
Elektrolýza

Na anóde...



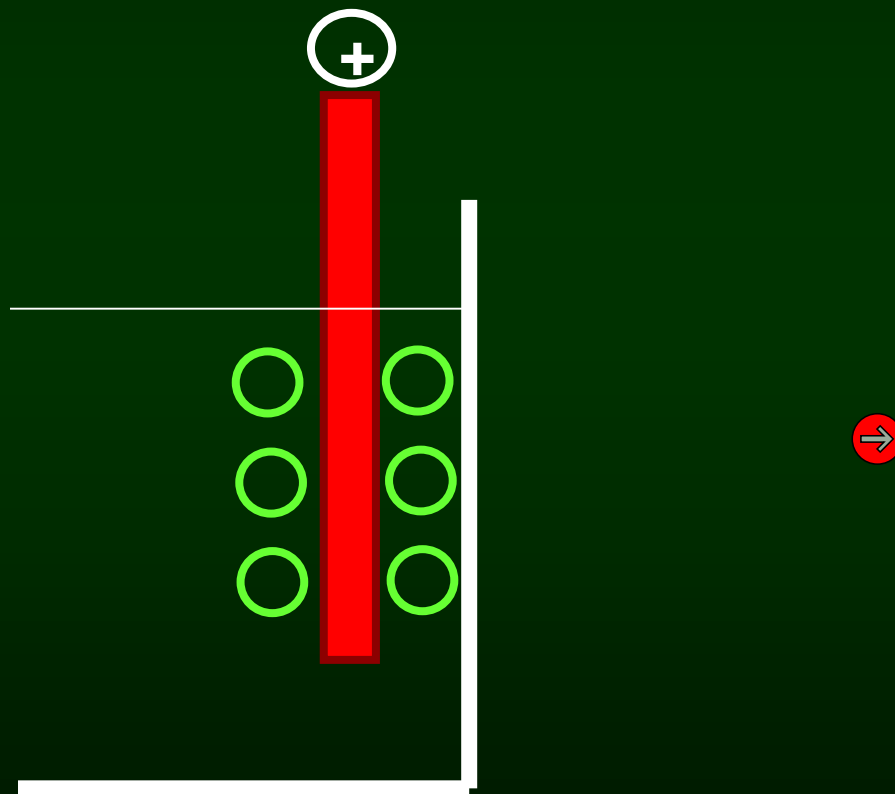
Elektrolýza

Na anóde...



Elektrolýza

Na anóde...



Praktické využitie elektrolýzy

Rozklad - oddeľovanie častíc chemických látok

Elektrometalurgia - výroba kovov

Elektrolytické čistenie kovov - rafinácia

Galvanické pokovovanie - pokrývanie predmetov vrstvou kovu

Galvanoplastika - kovové otlačky predmetov

Polarografia - určovanie chemického zloženia látok

Akumulátory - nabíjanie chemického zdroja elektrického napätia

Procesy v heterogénnych elektrochemických sústavách

Elektródové procesy:

- heterogénne procesy, ktorých kinetika sa riadi zákonitosťami prenosu hmoty a náboja
- prebiehajú v niekoľkých krokoch

Elektródová reakcia - reakcia prenosu náboja cez elektricky nabitú fázové rozhranie \Rightarrow najdôležitejší krok

Elektrochemický článok - dve elektródy v prostredí elektrolytu

- galvanický článok - výroba jednosmerného prúdu premenou chemickej energie uvoľnenej pri elektrochemických procesoch
- elektrolýzér - výroba zlúčenín alebo prvkov z východiskových zložiek dodávanou elektrickou energiou

Katódový prúd, I_{red} - prenos pozitívneho elektrického náboja z elektrolytu do kovu elektródy alebo negatívneho náboja z elektródy do elektrolytu \Rightarrow katódová reakcia - **redukcia**

V opačnom prípade je **prúd anódový, I_{ox}** \Rightarrow **anódová reakcia - oxidácia**

Katóda - elektróda, ktorou do sústavy vstupuje negatívny náboj

Anóda - elektróda, ktorou negatívny náboj sústavu opúšťa

- podľa konvencie IUPAC sa anodický prúd považuje za kladný a katodický za záporný

Elektroaktívne látky - látky, ktoré sa zúčastňujú vlastnej elektródovej reakcie - *Ox – oxidovaná forma*
Red – redukovaná forma



Kroky elektródových reakcií

1. **Transport látky z vnútra elektrolytu k rovine maximálneho priblíženia v elektrickej dvojvrstve \Rightarrow**
 - migrácia
 - difúzia
 - konvekcia
2. **Adsorpcia (lokalizácia) iónov alebo molekúl v priestore elektrickej dvojvrstvy, ktorá je v priamom kontakte s povrchom elektródy**
3. **Dehydratácia (desolvatácia) - úplná**
 - čiastočná
 - žiadna

- 4. Chemická reakcia** na povrchu kovu, spojená s vytvorením medziproduktov schopných získať alebo strátiť elektróny
- 5. Elektródová reakcia** - samotný prechod elektrónov cez fázové rozhranie
- 6. Adsorpcia** primárneho produktu elektrochemického procesu na povrchu kovu
- 7. Desorpcia** primárneho produktu
- 8. Transport** produktu z povrchu kovu
 - a) u rozpustných produktov – difúziou
 - b) u plyných produktov – vybublaním
 - c) produkty môžu byť vradené do kryštálovej mriežky elektródy
 - d) difúziou do vnútra elektródy (napr. amalgám)

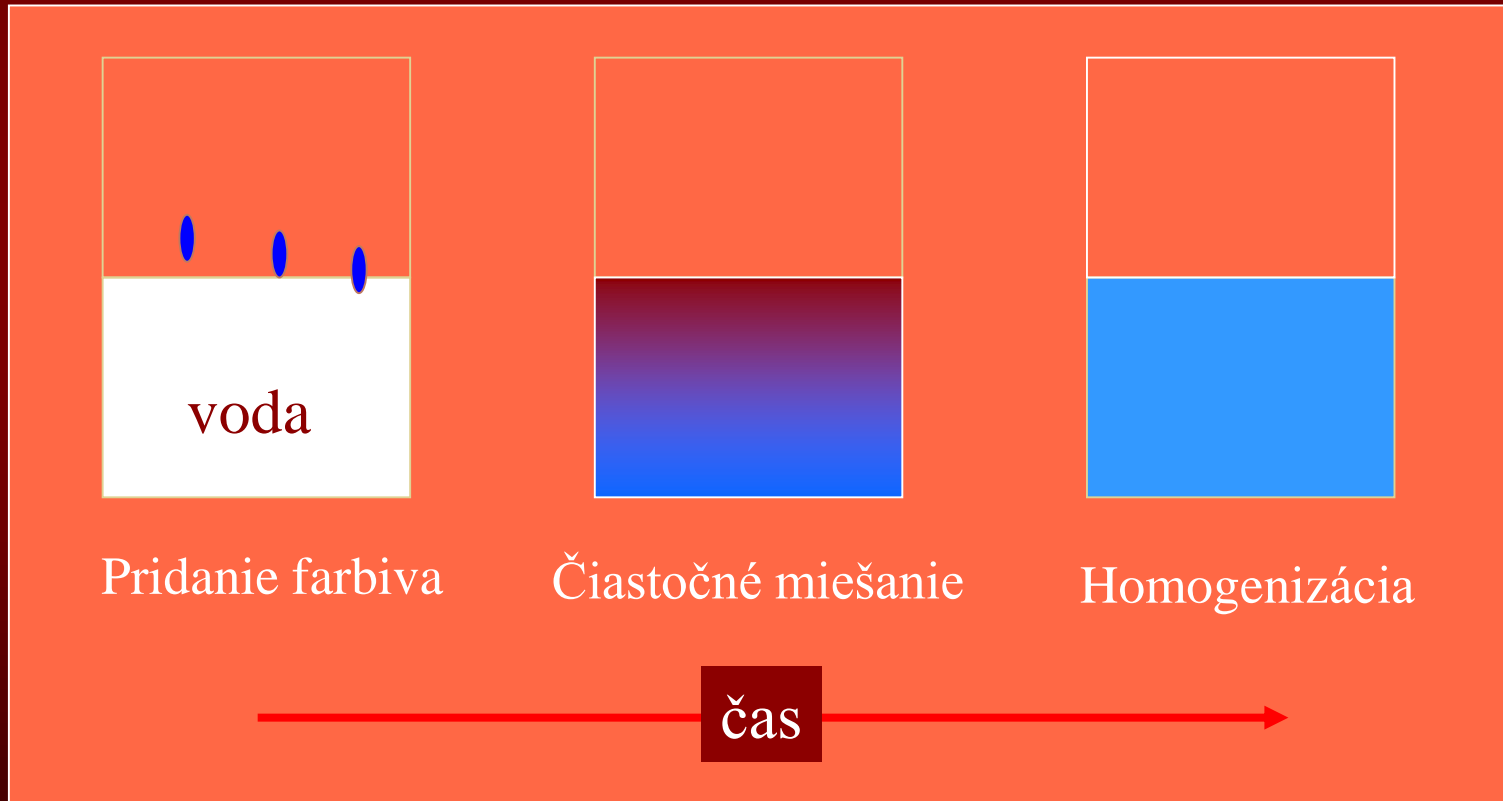
Elektrochemická kinetika – stanovuje mechanizmus elektródovej reakcie

- nájdenie kroku, ktorý je najpomalší a limituje celú rýchlosť procesu – ***rýchlosť určujúci krok (rds)*** ➡
- tento reakčný krok má ***najvyššiu aktivačnú energiu*** a jeho rýchlostná konštanta k má najnižšiu hodnotu

Pri rýchlych reakciách v roztokoch – najpomalšie bývajú ***difúzne stupne*** ➡

Difúzia

Difúzia - samovoľné vyrovnávanie koncentrácií v plyne alebo v roztoku



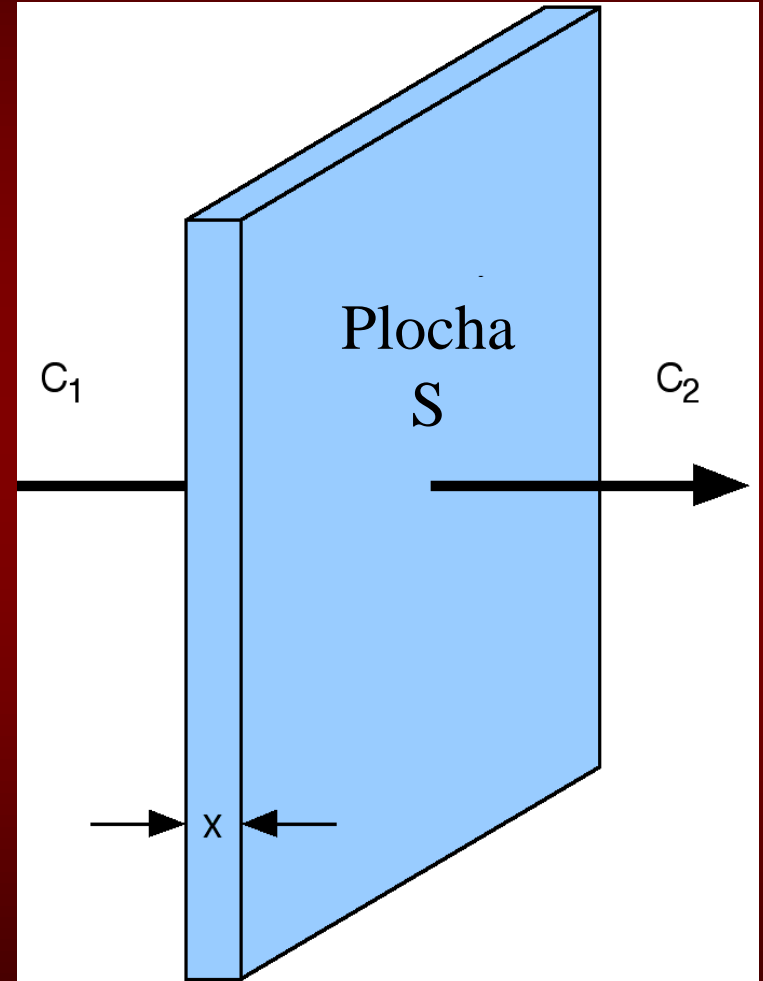
1. Fickov zákon



- pre množstvo plynu dn , ktoré predifunduje za čas dt plochou S smerom od väčšej koncentrácie k menšej ($c_1 > c_2$)

platí

$$dn = - DS \frac{dc}{dx} dt$$



$$dn = - DS \frac{dc}{dx} dt$$

$-\frac{dc}{dx}$ je *koncentračný spád* - zmenšenie koncentrácie na jednotkovú vzdialenosť

D je *difúzny koeficient* - závisí od difundujúcej látky, prostredia a teploty

Difúzny tok, i - je množstvo látky predifundovanej za jednotku času jednotkovou plochou

- keď za čas dt predifunduje plochou S množstvo dn , platí pre difúzny tok

$$i = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt}$$

$$i = -D \frac{dc}{dx}$$

Pre **stacionárny difúzny proces** s konštantnými koncentráciami v celej dĺžke \Rightarrow

$$-\frac{dc}{dx} \approx \frac{c_0 - c}{\delta}$$

δ je hrúbka difúznej vrstvy

c_0 je vyššia koncentrácia, c – nižšia koncentrácia

Pre **difúzny tok** potom platí

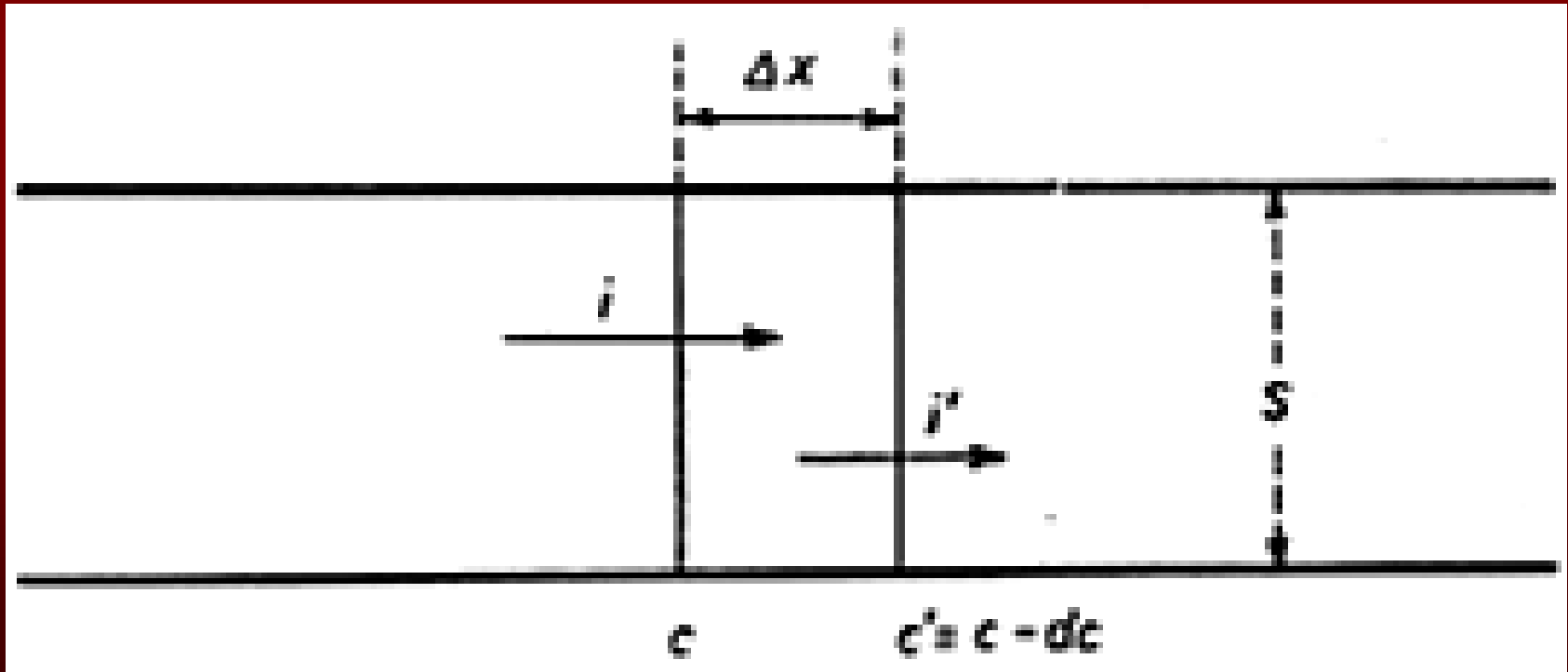
$$i = D \frac{c_0 - c}{\delta}$$

Hodnoty difúzných koeficientov

- v plynnej fáze $\sim 10^{-1} - 1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
- v kvapalnej fáze $\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
- v tuhej fáze $\sim 1 \text{ cm}^2\text{rok}^{-1}$

Jednosmerná difúzia - ak S je prierez difúzneho stĺpca, Δx je šírka vrstvy, za čas dt celkove difúziou pribudne množstvo $iSdt$ a oddifunduje $i'Sdt$

$$dn = (i - i').S \, dt = -S \, \Delta i \, dt$$



Ak si prírastok koncentrácie označíme ako dc

$$dn = dc S \Delta x = -S \Delta i dt$$

Pre hrúbku $\Delta x \rightarrow 0$

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{di}{dx}$$

Deriváciou podľa x dostaneme

$$\frac{di}{dx} = -D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

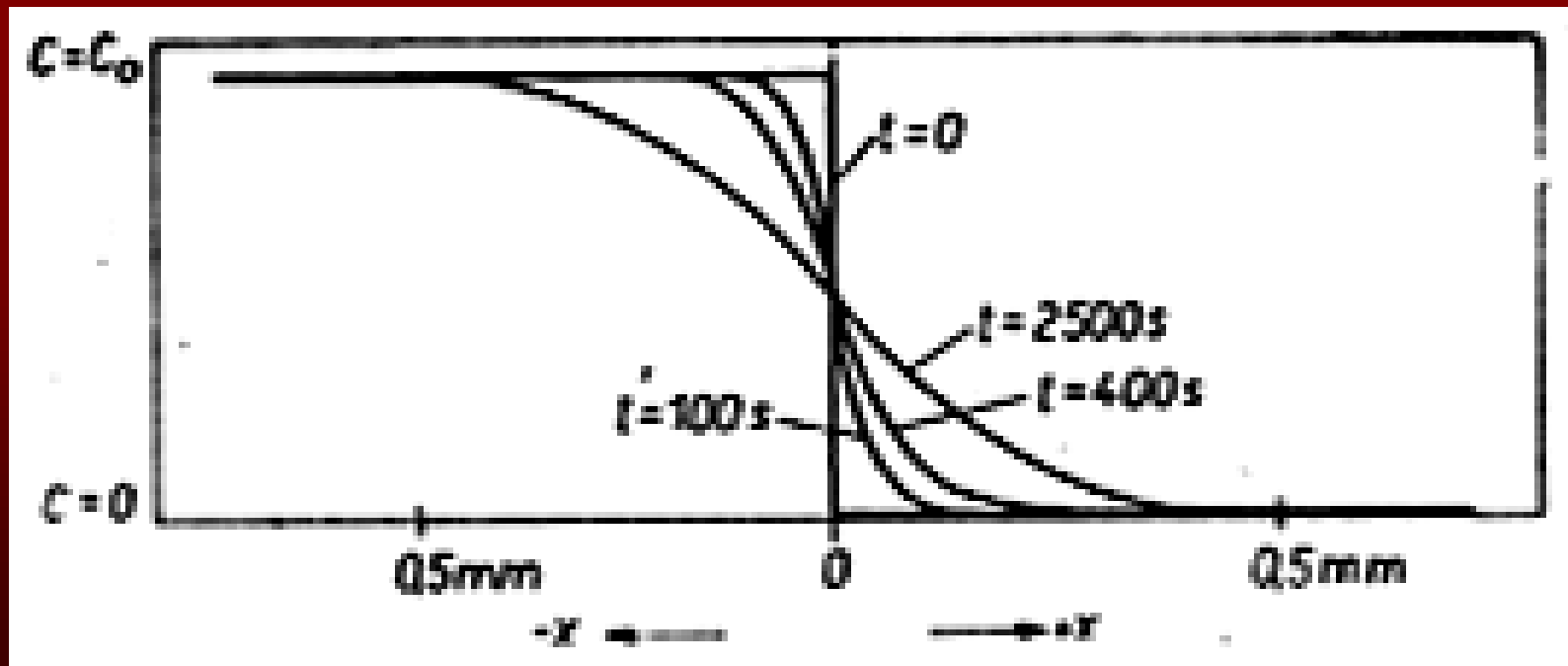
čo po dosadení dáva matematické vyjadrenie **2. Fickovho zákona**

2. Fickov zákon

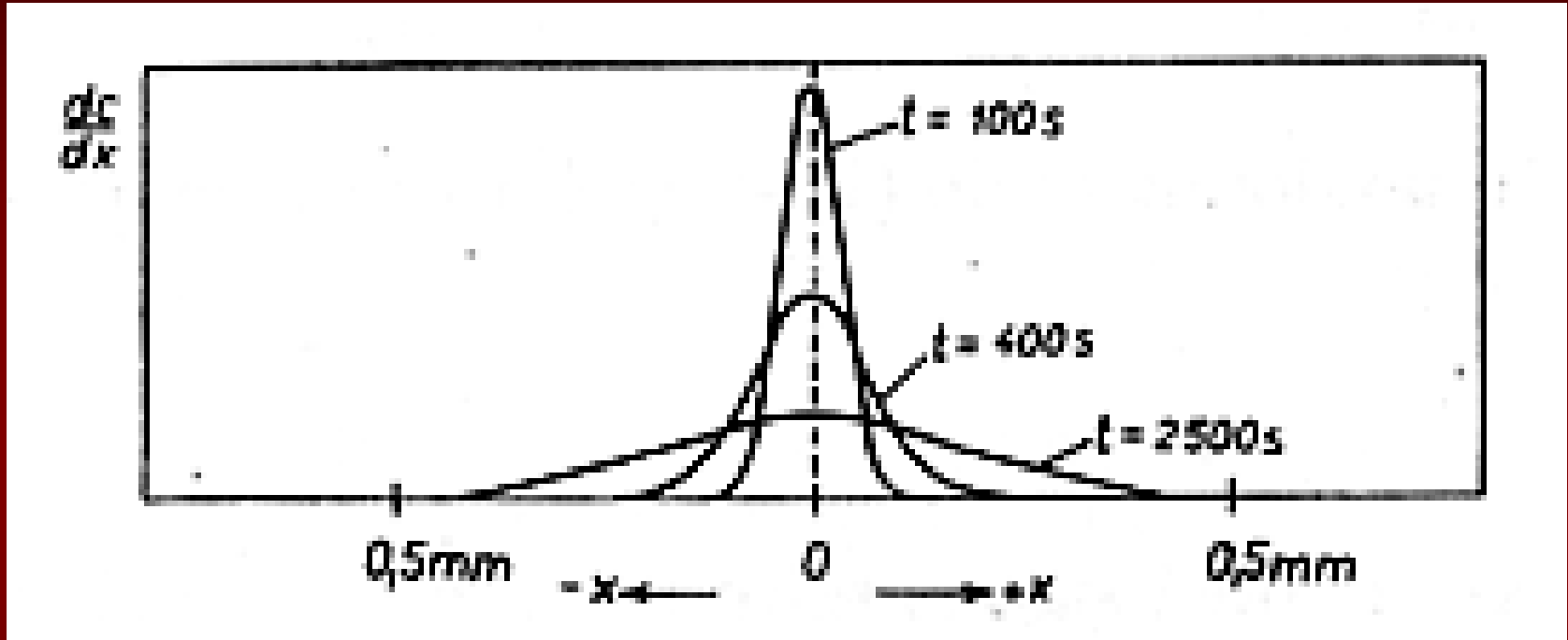
$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \rightarrow$$

- závislosť koncentrácie difundujúcej látky od vzdialenosti v rôznych časoch difúzie



- koncentračný spád v čase t a vo vzdialenosti x udáva **Gaussova distribučná funkcia**



- závislosť koncentračného spádu od vzdialenosti x v rozličných časoch t difúzie
- najväčší koncentračný spád je v mieste $x = 0$



KONIEC