

# ROVNOVÁHY V HETEROGÉNNYCH ELEKTROCHEMICKÝCH SÚSTAVÁCH

## Klasifikácia fázových rozhraní

Heterogénne elektrochemické sústavy: ➡

- **aspoň dve fázy v kontakte** - z toho aspoň jedna je elektronický alebo elektrolytický vodič

Oblasť, ktorá oddeľuje obidve fázy sa nazýva **fázové rozhranie**, alebo **medzifázie**.

- hlavné kritérium elektrochemických vlastností fázového rozhrania je **schopnosť prenášať náboj**



**Nepolarizovateľné fázové rozhranie** – elektrický náboj cez neho môže prechádzať dostatočne rýchlo oboma smermi

- **je to nenabitelné fázové rozhranie** – rozdiel elektrického potenciálu medzi obidvoma fázami sa ustáli **prenosom náboja** cez fázové rozhranie

**Prenos náboja je spôsobený:**

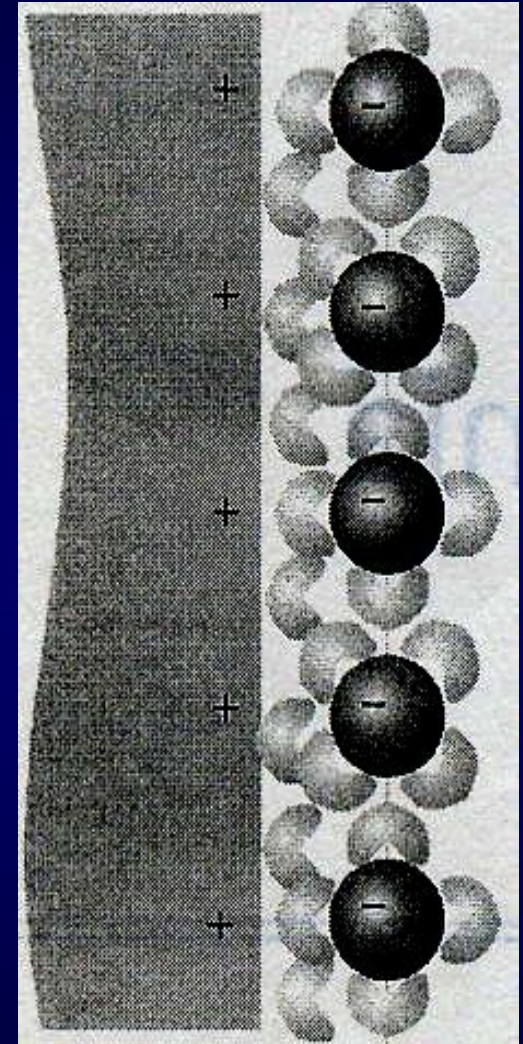
- prenosom elektrónov z kovového vodiča do druhej fázy
- prenosom iónov z jednej fázy do druhej
- podobnými dejmi prebiehajúcimi opačným smerom

# **Polarizovateľné fázové rozhranie** - je nepriepustné pre náboj

Rozdelenie náboja vzniká:

- nabitím každej fázy opačným nábojom z vonkajšieho zdroja
- rôznou adsorpciou iónov s opačnými nábojmi
- adsorpciou a orientáciou dipólových molekúl
- deformáciou a polarizáciou častíc v nehomogénnom elektrickom poli medzifázia

Elektrická štruktúra  
polarizovateľného rozhrania  
sa nazýva - **elektrická dvojvrstva**



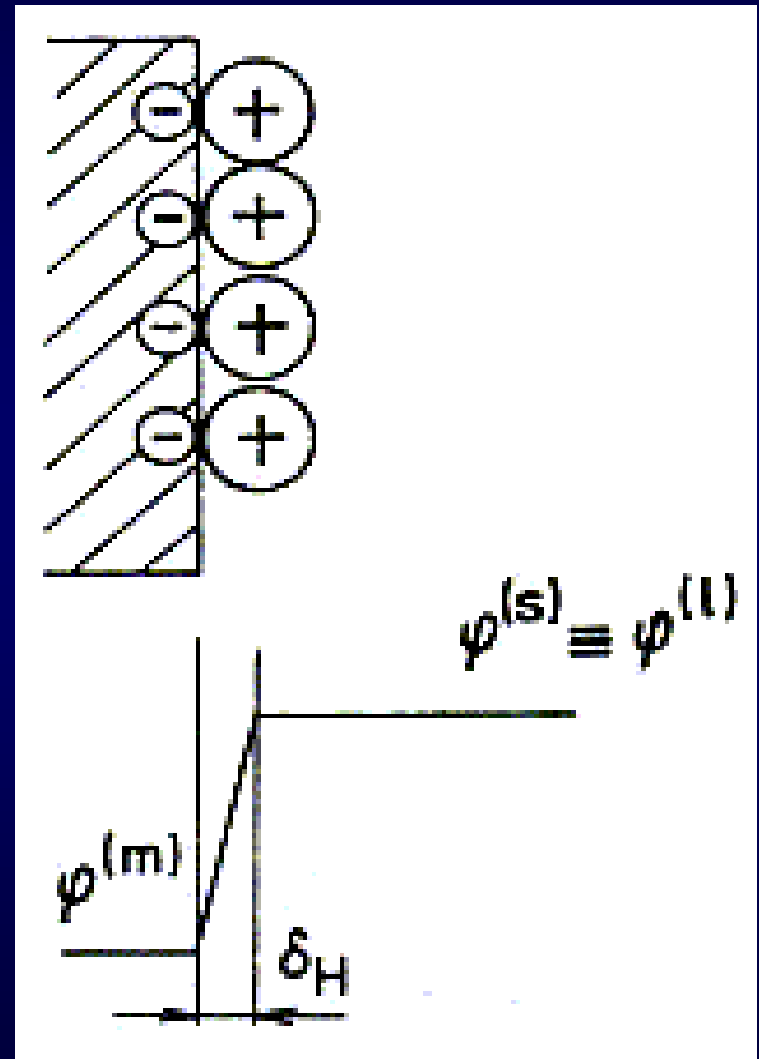
# ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA

**Elektrická dvojvrstva** - oblasť na rozhraní dvoch fáz, v ktorej má intenzita elektrického poľa hodnotu rôznu od nuly

- **elektrické pole** je vyvolané nadbytočným nábojom prítomných elektricky nabitých častíc - iónov, elektrónov a orientovaných dipólov

# Helmholtzov model iónovej dvojvrstvy - reprezentovaný kondenzátorom s paralelnými doskami

- kov v roztoku elektrolytu obsahuje na povrchu prebytok náboja
- v roztoku existuje vrstva opačne nabitých iónov, paralelná k povrchu elektródy a veľmi blízko k povrchu

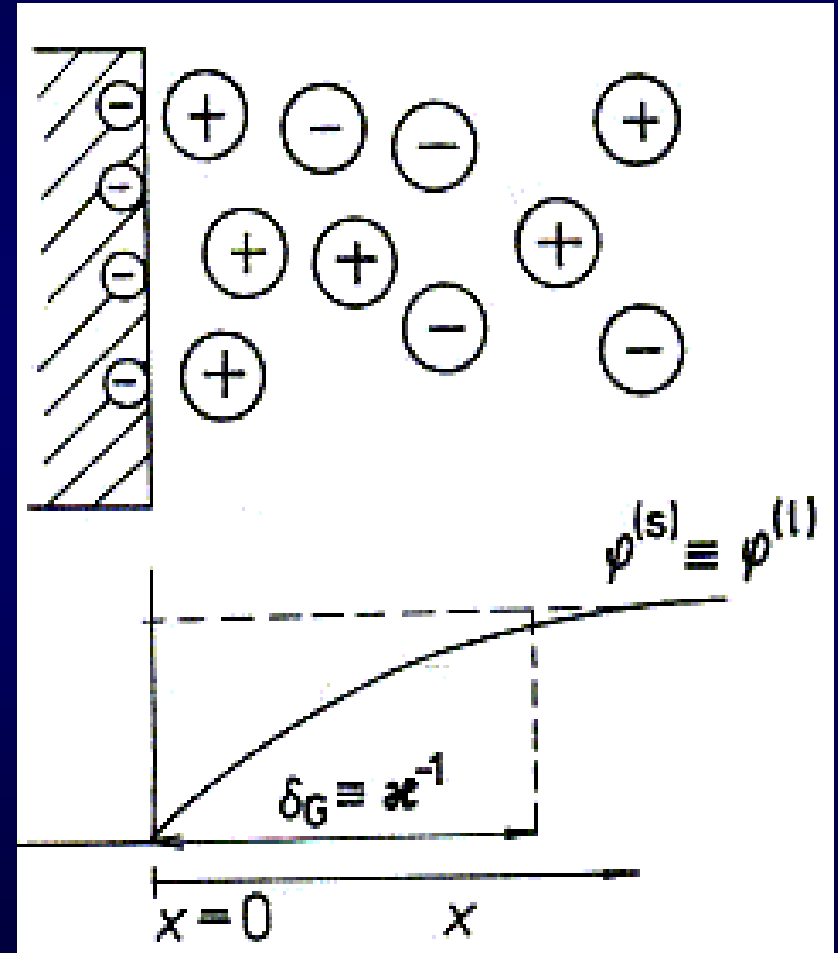


**Iný model – Goüy a Chapman - s prebytkom náboja na elektróde**  
**je spojený aj vznik elektrického poľa v elektrolyte** - záporný náboj na elektróde bude priťahovať katióny v roztoku a odpudzovať anióny

- smeruje to  
k vyrovnaníu všetkých  
koncentračných rozdielov  
v roztoku

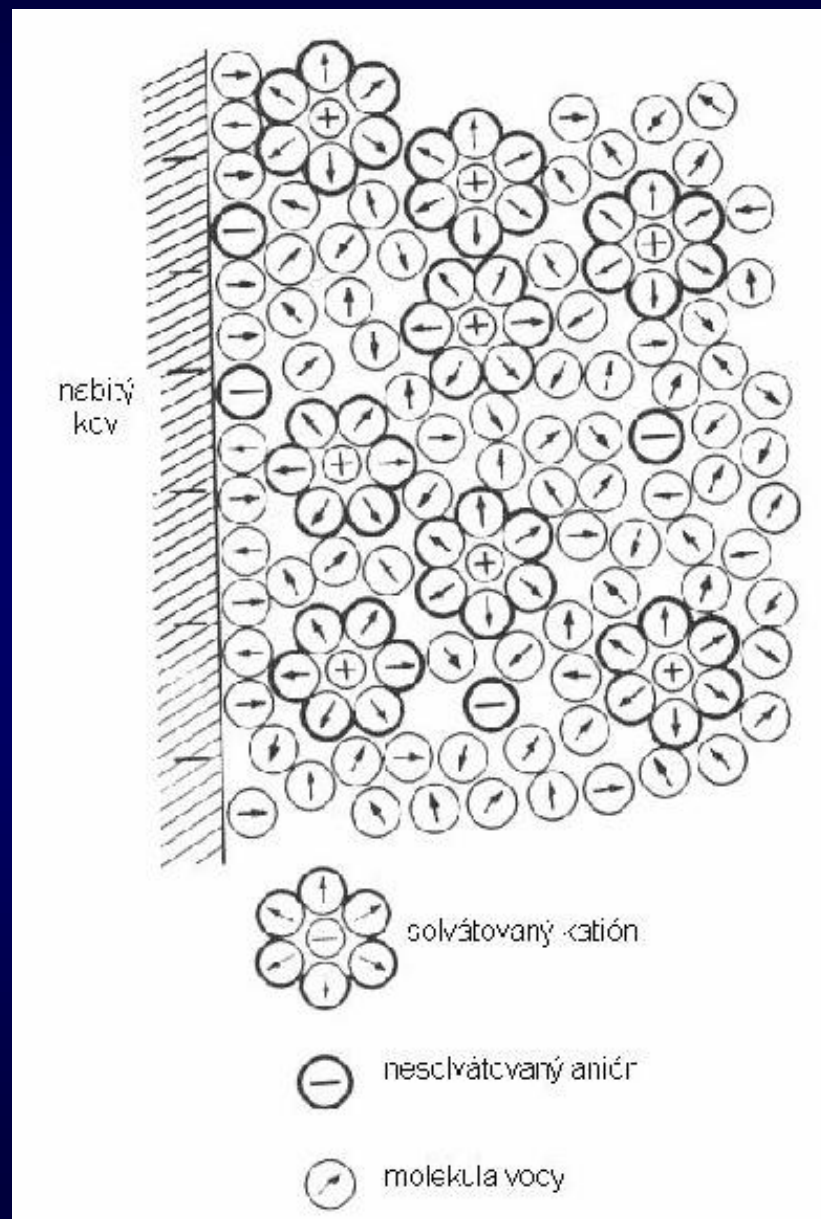


- tento model vyhovuje situácii vo  
veľmi zriedených roztokoch

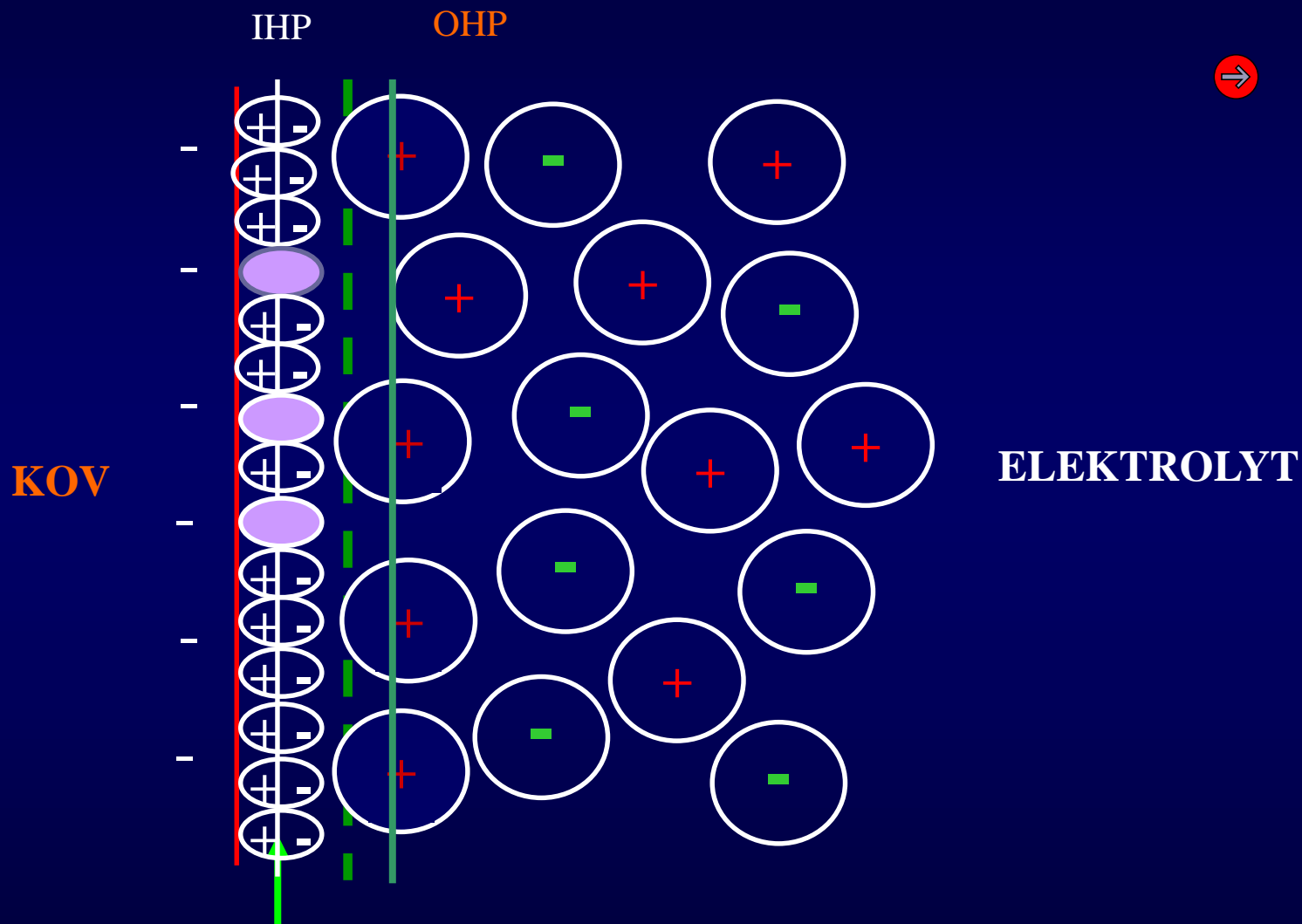


## Sternov model elektrickej dvojvrstvy:

- k elektróde bezprostredne prilieha monomolekulárna vrstva rozpúšťadla, za ktorou sa potom v smere do roztoku nachádza súbor solvatovaných iónov, kompenzujúcich elektrostatický náboj elektródy



# ŠTRUKTÚRA ELEKTRÓDOVEJ DVOJVSTVY NA ROZHRAŇÍ KOV- ELEKTROLYT



VRSTVA ORIENTO VANÝCH MOLEKÚL ROZPÚŠŤADLA

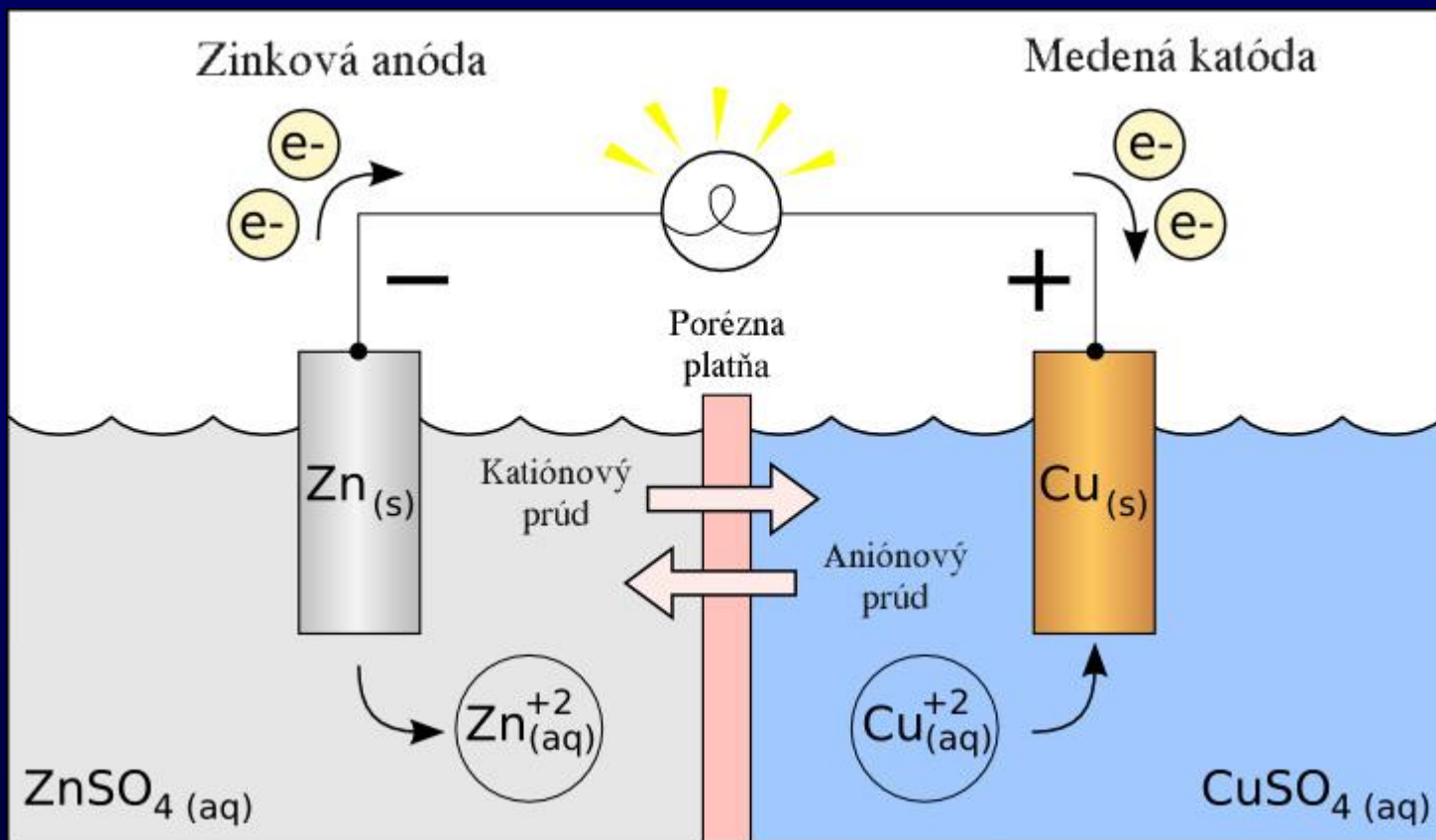


## Sternov model elektrickej dvojvrstvy:

- ióny sa môžu priblížiť k vrstve rozpúšťadla na najmenšiu vzdialenosť rovnú ich polomeru - túto vzdialenosť od elektródy nazývame *vonkajšia Helmholtzova rovina (OHP)*
- ióny sa môžu na elektróde špecificky adsorbovať pôsobením síl, ktoré nemajú elektrostatický charakter (adsorpčnými coulombickými silami)
- ak nastáva špecifická adsorpcia iónov, je rovina položená stredmi týchto adsorbovaných iónov označovaná ako *vnútorná Helmholtzova rovina (IHP)*

# GALVANICKÝ ČLÁNOK

- zariadenie, v ktorom sa chemická energia mení na elektrickú
- je systém zložený z niekoľkých elektricky vodivých fáz v kontakte (najmenej 4 fázy)



## **Tieto fázy musia mať nasledujúce vlastnosti:**

- **každé fázové rozhranie musí byť priepustné aspoň pre jeden druh nabitých častíc**
- **obe fázy na okrajoch sústavy musia byť elektronicky vodivé a chemicky identické**
- **potenciálové rozdiely medzi jednotlivými fázami vytvárajú rozdiel elektrického potenciálu medzi krajnými pólmi článku = elektromotorické napätie galvanického článku, EMN**
- **takáto sústava môže konať elektrickú prácu na úkor zmeny svojej energie pri chemických alebo koncentračných zmenách, ktoré v nej prebiehajú**

## Galvanický článok:

- ireverzibilný (nevratný) článok – nie je možné vrátiť sa do pôvodného stavu  
(VoltoV článok)
- reverzibilný (vratný) článok – prúdom z vonkajšieho zdroja je možné obnoviť pôvodný stav  
(Danielov článok)

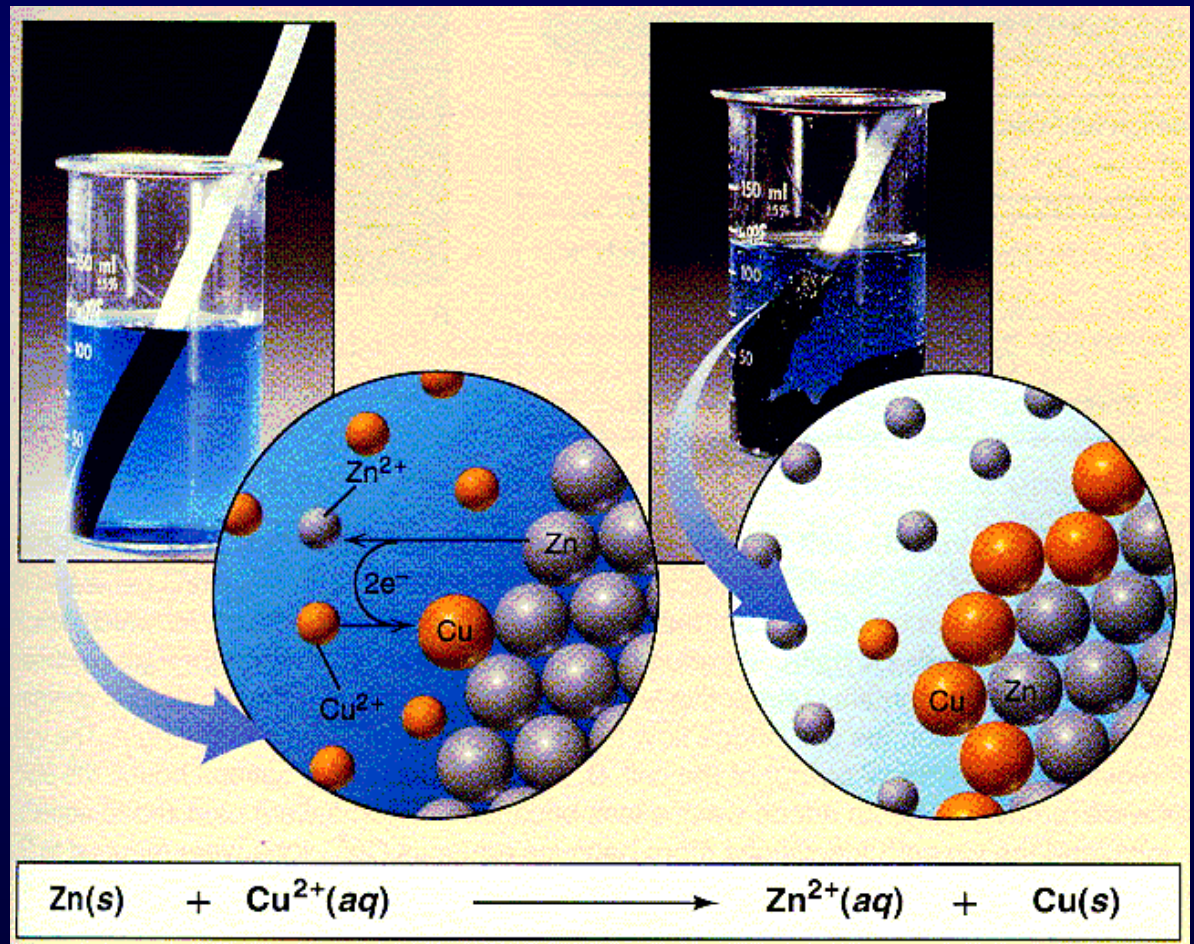
# Ireverzibilný článok:

Kovový zinok v roztoku mednatých iónov:



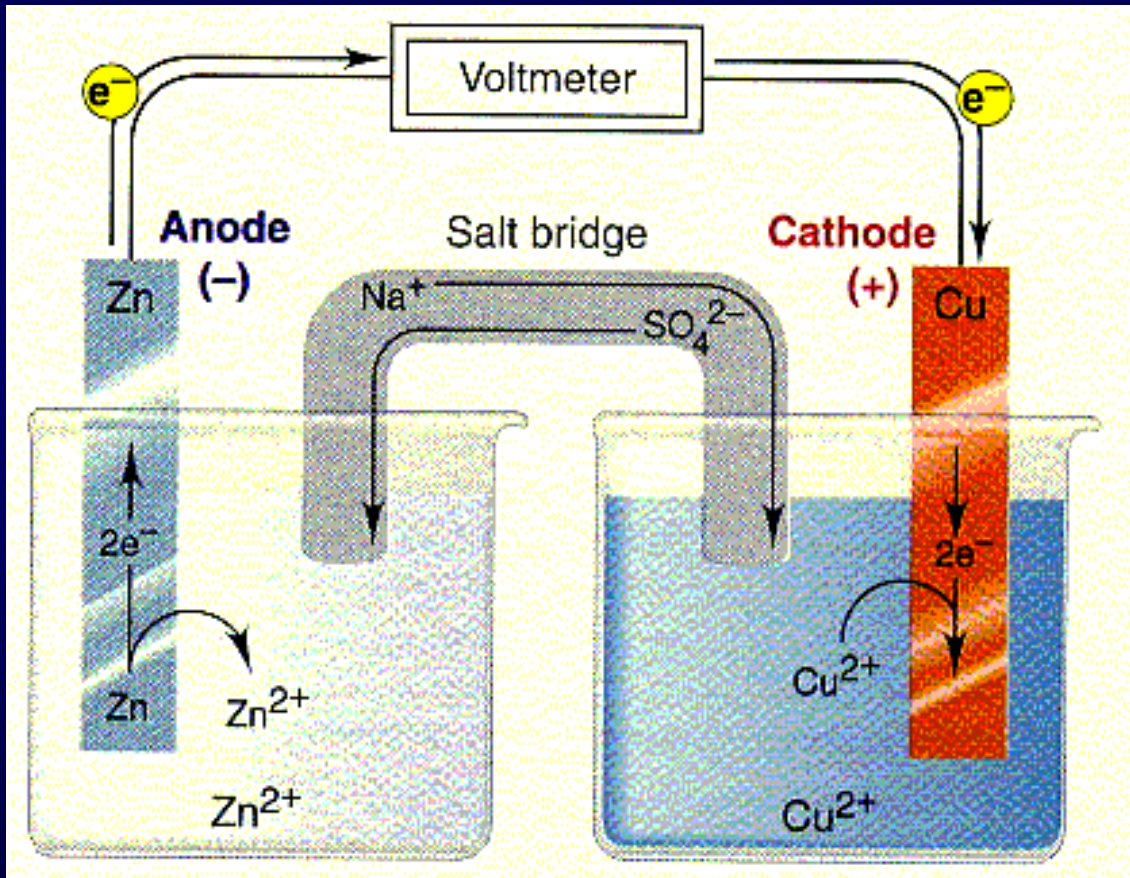
- zmena vnútornej energie, resp. entalpie sa prejaví ako teplo

- reverzibilný  
priebeh deja  
je vylúčený





# Danielov článok - reverzibilný



## Danielov článok - reverzibilný:

- ak spojíme obidva kovy vonkajším vodičom a uzavrieme tak okruh článku



Zmena Gibbsovej voľnej energie sa prejaví ako **elektrická práca**

⇒ pri vratnom priebehu deja môžeme získať maximálnu elektrochemickú prácu

Vo vonkajšom okruhu preteká elektrický prúd

⇒ **článok koná elektrickú prácu**

- reverzibilný priebeh deja je možný

## Elektrody:

**Katóda (+)** - elektróda na ktorej prebieha redukcia

**Anóda (-)** - elektróda na ktorej prebieha oxidácia

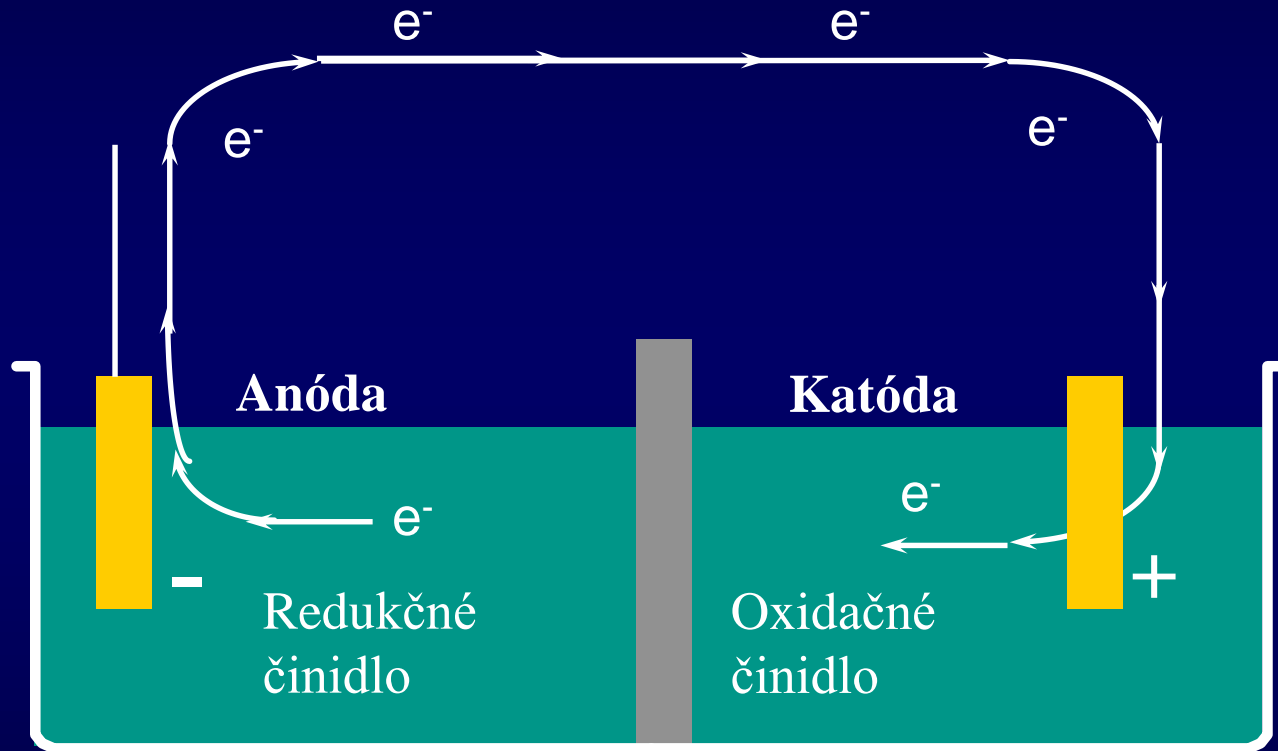
$$EMN = E_{\text{katóda}} - E_{\text{anóda}} \quad \rightarrow$$

- v galvanickom článku má katóda vyšší potenciál ako anóda  $\Rightarrow$  potenciálový rozdiel je kladný

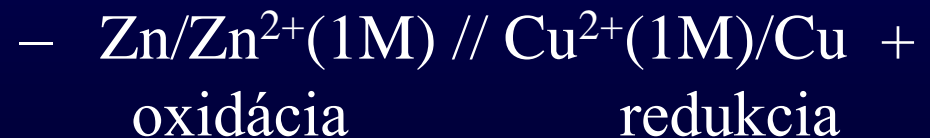


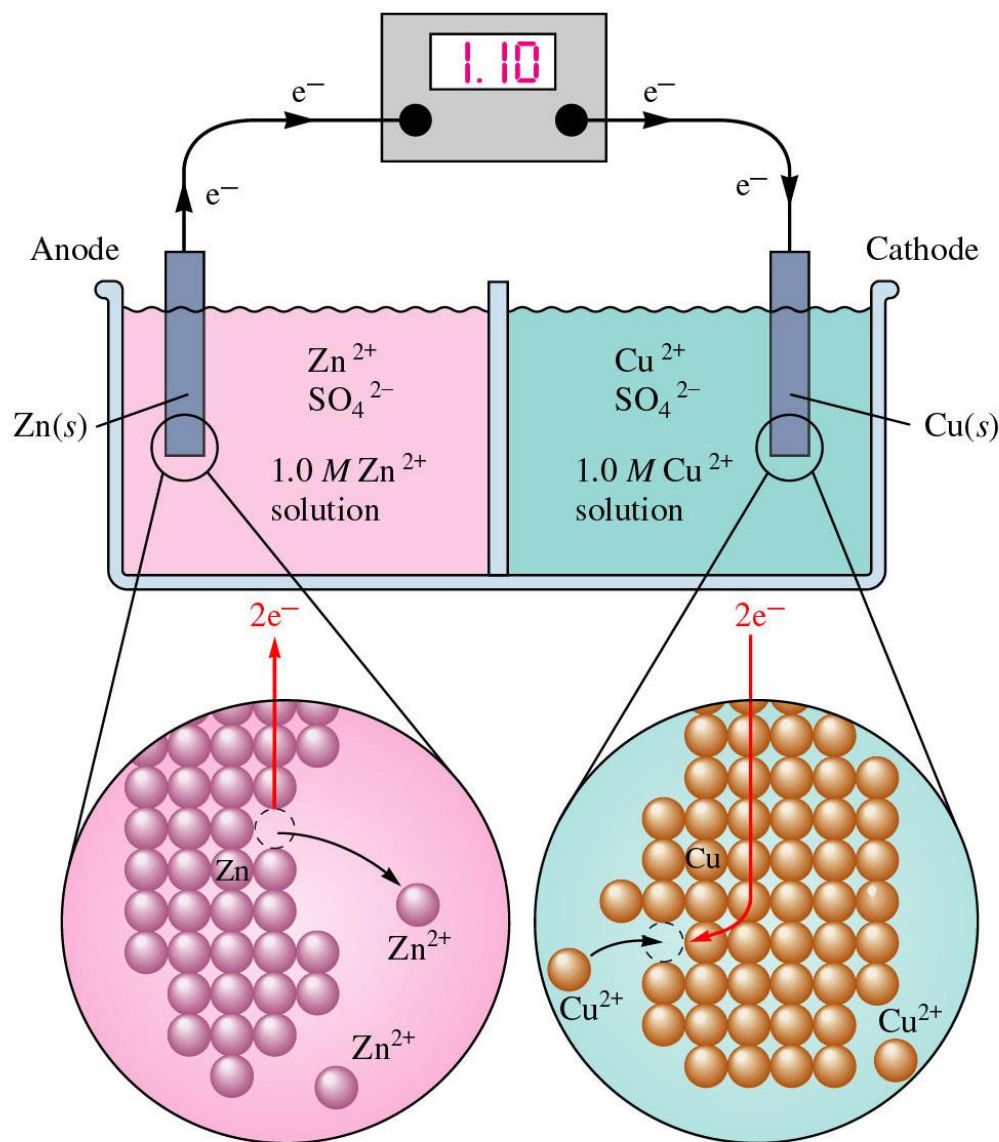
Galvanický článok zapisujeme tak, aby vo vonkajšom okruhu prechádzal záporný prúd (kladný náboj v článku) zľava doprava

**Konvencia** - oxidácia vľavo, redukcia vpravo



proces prebieha samovoľne





$\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}$  je katóda:



$$E^{\circ} = +0.34 \text{ V}$$

$\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}$  je anóda:



$$E^{\circ} = -0.76 \text{ V}$$



spontánna reakcia



# Termodynamika galvanického článku

Ak je s reakciou prebiehajúcou v článku spojený prechod náboja odpovedajúceho  $|z|/F$ , platí

$$-\Delta G = - \sum_i \nu_i \mu_i = |z|/F \cdot E_{MN}$$

Za štandardných podmienok

$$-\Delta G^0 = |z|/F \cdot E_{MN}^0$$

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_a \Rightarrow$$

$$E_{MN}^0 = \frac{RT}{|z|/F} \ln K_a$$

Použitím **reakčnej izotermy** dostaneme vzťah medzi EMN a aktivitou reagujúcich látok

$$EMN = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$EMN = EMN^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

**Pre reakciu v Danielovom článku**  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$



- ak  $a_{\text{Zn}} = a_{\text{Cu}} = 1$

$$EMN = EMN^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Pre reakciu v článku




platí *Nernstova rovnica*

$$E_{MN} = E_{MN}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

# Elektródový potenciál

**Elektródový potenciál,  $E$**  - je elektromotorické napätie článku, ktorého jednou elektródou je uvažovaná elektróda a druhou je vhodná referenčná elektróda

**Štandardný potenciál elektródy,  $E^0$**  je elektromotorické napätie článku zloženého zo štandardnej vodíkovej elektródy a z mernej elektródy pri štandardných podmienkach

**Štandardná vodíková elektróda** - je Pt elektróda pokrytá Pt  čerňou, nasýtená vodíkom pri štandardnom tlaku, ponorená do roztoku s jednotkovou aktivitou oxóniových iónov

# Electrolytic Potentials of the Metals. Ions at Unit Molal Activity<sup>a</sup>

Metal/Ion Couple	Standard Electrode Potential, $E^0(V)$ , 25°C	Metal/Ion Couple	Standard Electrode Potential, $E^0(V)$ , 25°C
Li/Li <sup>+</sup>	-3.09	Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0.403
Rb/Rb <sup>+</sup>	-2.925	In/In <sup>3+</sup>	-0.342
K/K <sup>+</sup>	-2.925	Ti/Ti <sup>+</sup>	-0.336
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2.923	Co/Co <sup>2+</sup>	-0.277
As/As <sup>+</sup>	-2.923	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.250
Sr/Sr <sup>2+</sup>	-2.89	Mo/Mo <sup>3+</sup>	ca. -0.2
Ca/Ca <sup>2+</sup>	-2.87	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.136
Na/Na <sup>+</sup>	-2.714	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.126
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.37	Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0.036
Pu/Pu <sup>3+</sup>	-2.07	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	0.000
Be/Be <sup>2+</sup>	-1.85	Bi/Bi <sup>3+</sup>	0.2
U/U <sup>3+</sup>	-1.80	Sb/Sb <sup>3+</sup>	0.2
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.66	As/As <sup>3+</sup>	0.3
Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1.63	Cu/Cu <sup>2+</sup>	0.337
Zr/Zr <sup>4+</sup>	-1.53	2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.789
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1.18	Ag/Ag <sup>+</sup>	0.7991
V/V <sup>2+</sup>	ca. -1.18	Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.854
Nb/Nb <sup>3+</sup>	ca. -1.1	Pd/Pd <sup>2+</sup>	0.987
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.763	Pt/Pt <sup>2+</sup>	ca. 1.2
Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0.74	Au/Au <sup>3+</sup>	1.50
Ga/Ga <sup>3+</sup>	-0.52	Au/Au <sup>+</sup>	ca. 1.68
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.440		



# Typy elektród

**Reverzibilná elektróda** - je taká, na ktorej sa ustaluje rovnováha príslušného vratného elektródového procesu, určujúceho potenciál, s **dostatočnou rýchlosťou**

## 1) Elektródy prvého druhu ➡

- **katiónové** - (kovové, amalgámové a z plynných vodíková), rovnováha medzi atómami, alebo molekulami látky a príslušnými katiónmi v roztoku
- **aniónové** - rovnováha medzi molekulami a aniónmi



## 2) Elektródy druhého druhu ➡

- sú zložené z troch fáz - kov je pokrytý vrstvou svojej málo rozpustnej soli a je ponorený do roztoku s aniónmi tejto soli
  - v roztoku je prítomná rozpuťná soľ s rovnakými aniónmi
- ⇒ **dvojité rozhranie**

## 3) Elektródy oxidačno-redukčné ➡

- indiferentný kov (Pt, Au, Hg) je ponorený do roztoku dvoch rozpustných oxidačných foriem tej istej látky ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{I}_2/2\text{I}$ )
- rovnováhu obstarávajú elektróny, kov sprostredkuje výmenu elektrónov

## 4) Iónovo-selektívne elektródy ➡

- sú založené na membránových systémoch

# Elektrody prvého druhu

Potenciál **katiónovej elektródy** je daný **Nernstovou rovnicou** v tvare

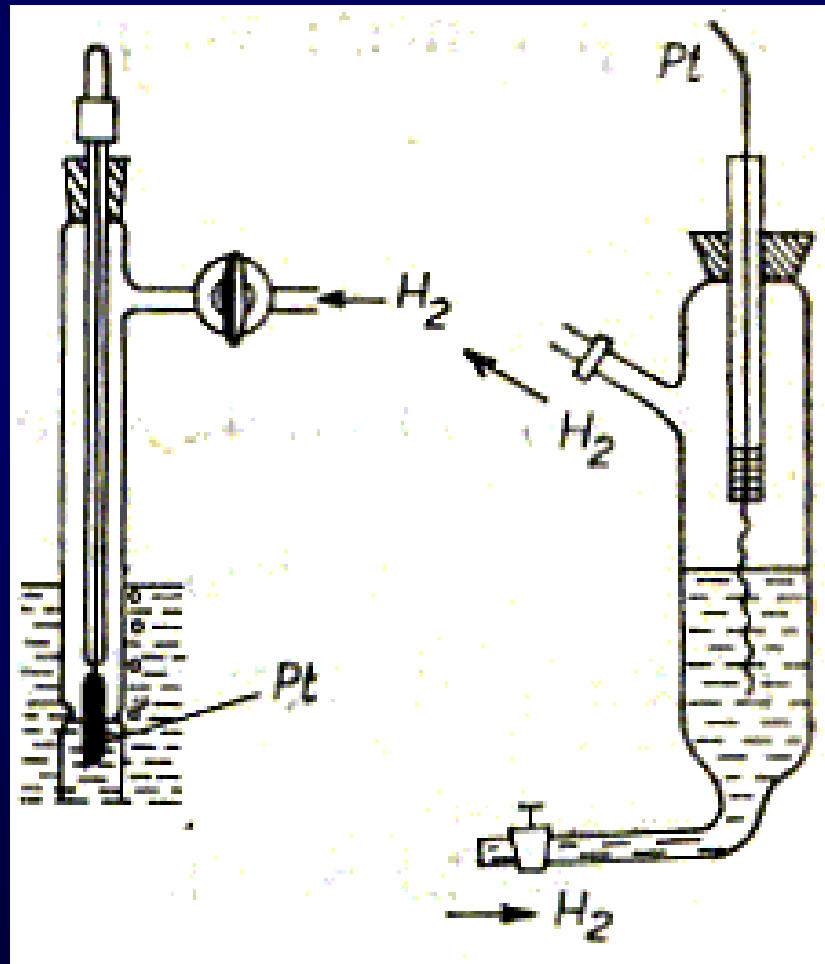
$$E = E^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_+$$

- kde  $z_+$  je počet elektrónov potrebných na redukciu jedného katiónu, t.j. mocenstvo iónov kovu v roztoku
- medená, zinková, strieborná elektróda – ponorené do roztoku svojich iónov
- vodíková elektróda - elektróda nasýtená vodíkom pri tlaku **101 325 Pa**

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

## Vodíková elektróda - katiónová elektróda prvého druhu

- platinová elektróda pokrytá platinovou čerňou, ponorená do roztoku obsahujúceho vodíkové ióny a nasýtená plynným vodíkom



# Štandardná vodíková elektróda ➡

$$E^0 = 0$$

.....<sup>0</sup> indikuje štandardné podmienky

25 °C

101 325 Pa

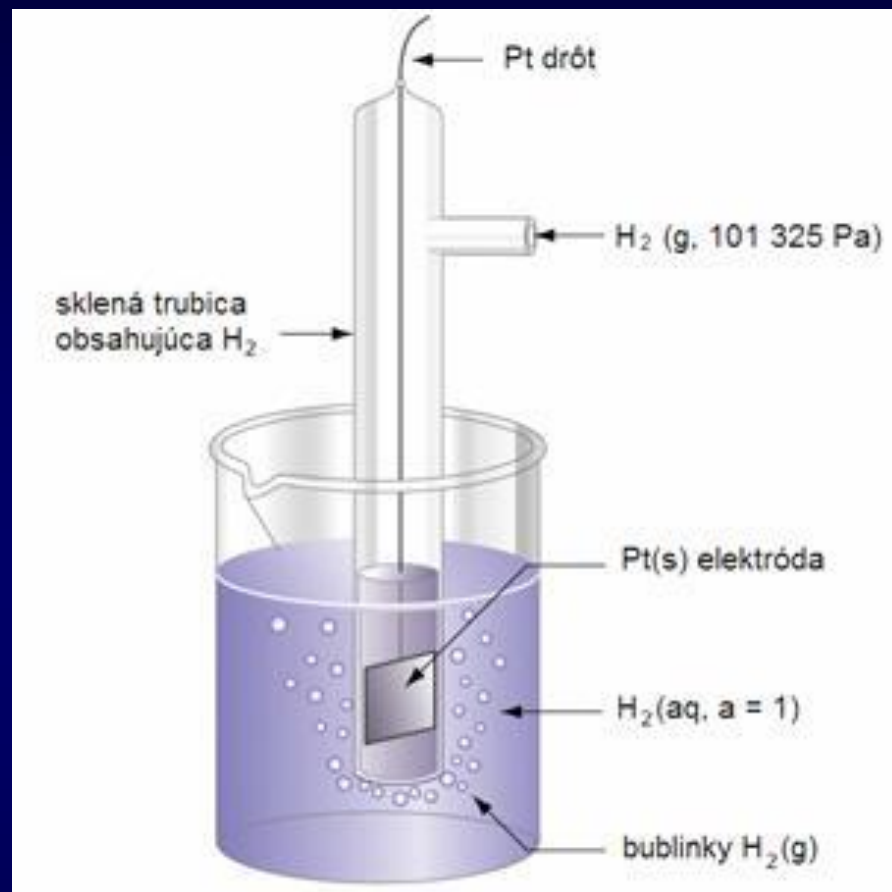
1 M roztok HCl



Štokholmská konvencia

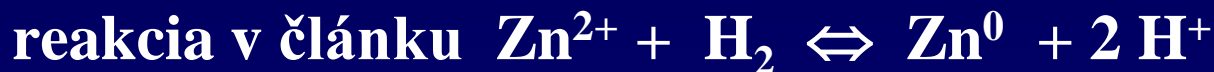
- štandardná vodíková elektróda sa v článku píše vždy vľavo

$$EMN_{\text{článku}} = E_{\text{pravá}} - E_{\text{ľavá}}$$





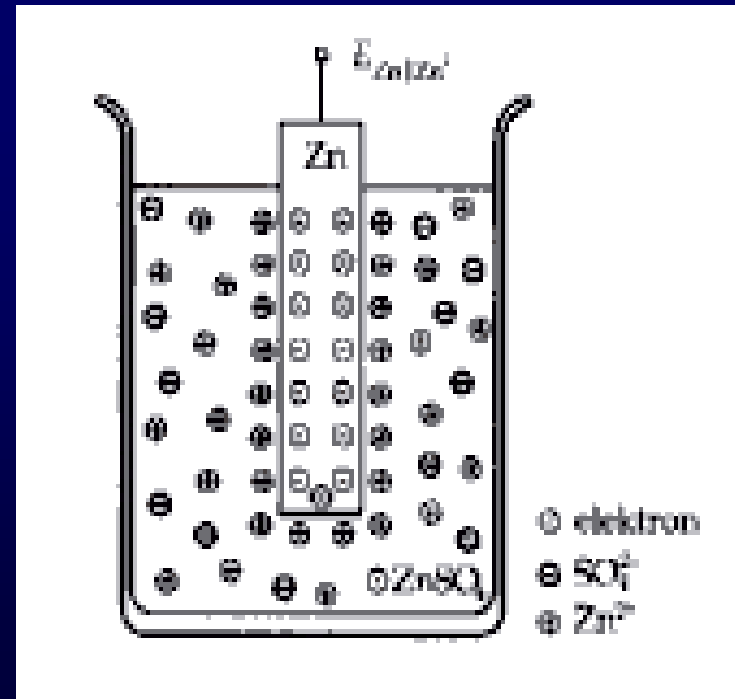
## Poločlánkové reakcie



$$\text{EMN}_{\text{článku}} = E_{\text{pravá}} - E_{\text{ľavá}}$$

$$\text{EMN}_{\text{článku}} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{H}_2}$$

pričom  $E_{\text{H}_2} = 0$



$$EMN = E_{Zn} - 0 = E_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn^0}} - 0$$

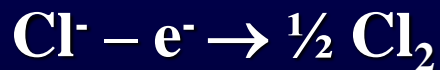
$$a_{Zn^0} = 1$$

$$E_{Zn} = E_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \rightarrow$$

Pre potenciál **aniónovej elektródy** platí

$$E_X = E_X^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{X^{z-}}$$

Napr. chlórová elektróda



$$E_{Cl} = E_{Cl}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \rightarrow$$

# Elektródy druhého druhu

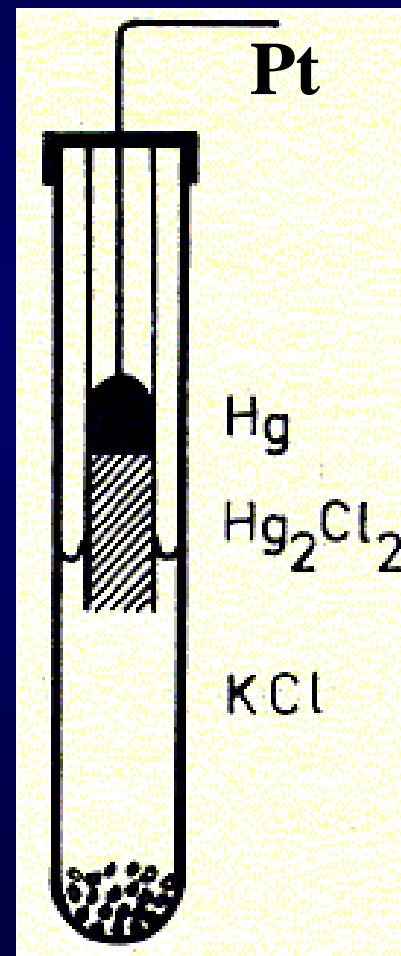
Sú nepolarizovateľné a ľahko sa realizujú  $\Rightarrow$   
**referenčné elektródy**

**Kalomelová elektróda – Pt v ortuti**

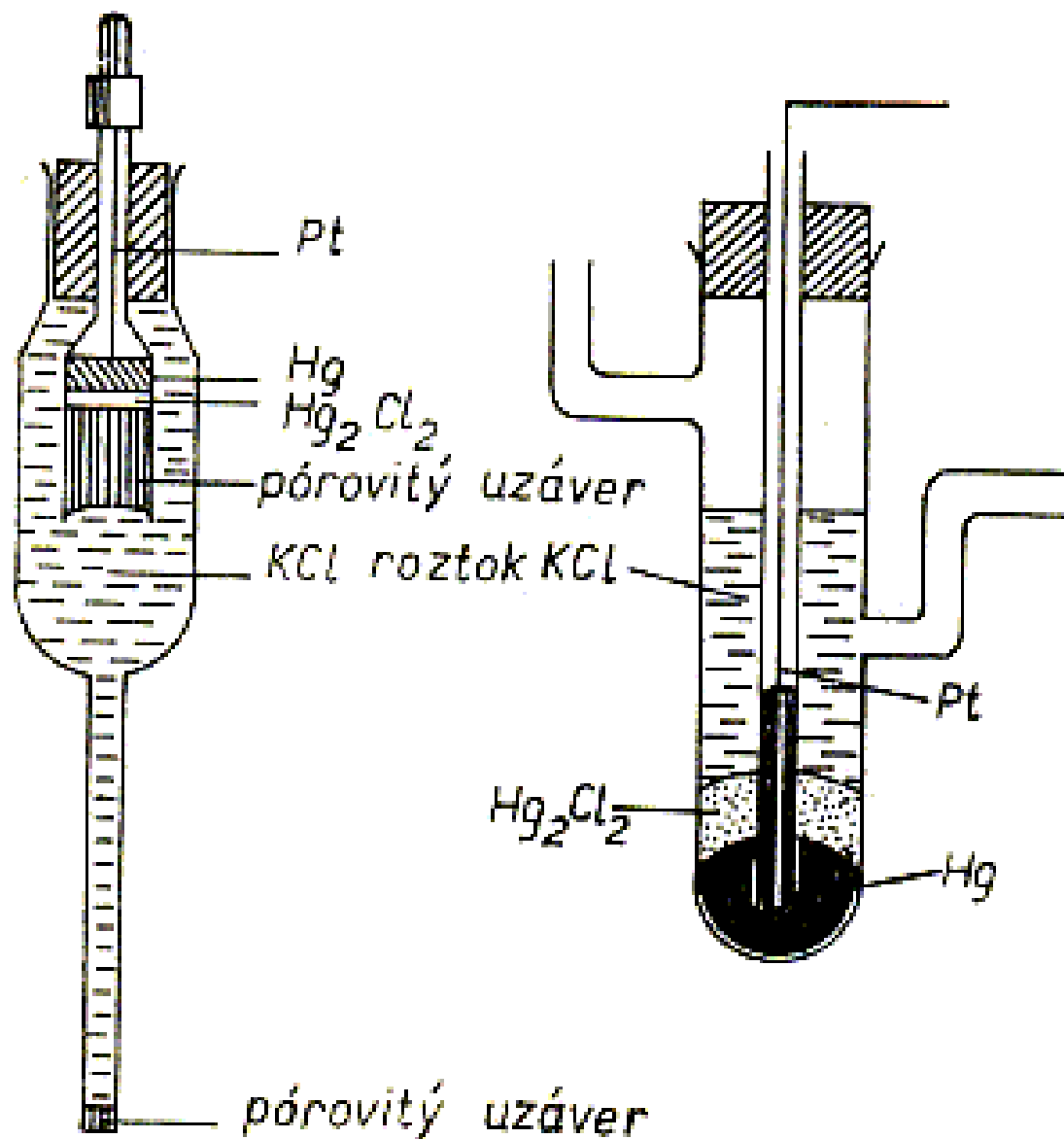
**$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl (roztok)}$**   $\Rightarrow$

- potenciál kalomelovej elektródy  
voči štandardnej vodíkovej  
elektróde (298K)

- nasýtený (SKE) ....  $+ 0,2420 \text{ V}$   $\Rightarrow$

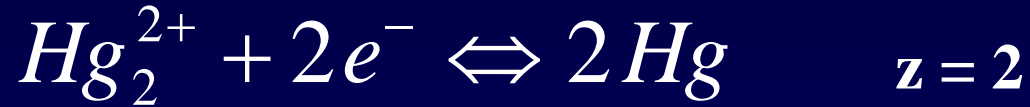


# Typy kalomelových elektrod





**Kalomelová elektróda** - ortuťová elektróda ponorená  
do veľmi zriedeného roztoku iónov  $\text{Hg}_2^{2+}$



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

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

- po úprave dostaneme

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

## Argentochloridová elektróda (chlorido-strieborná) ➡

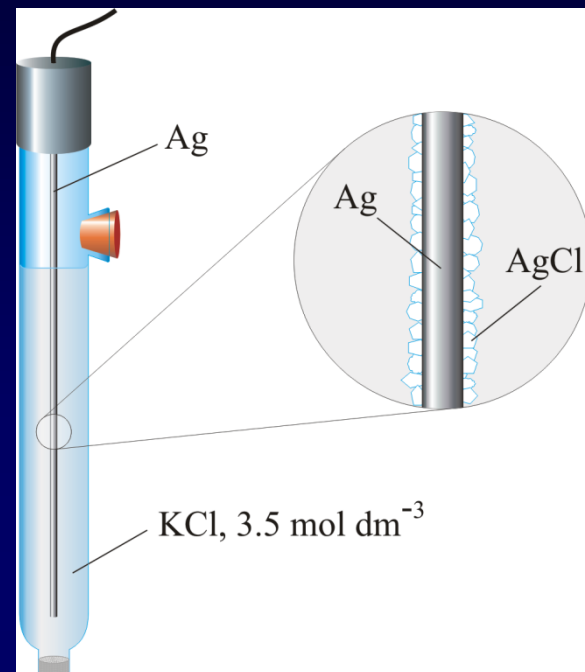


- pre potenciál elektródy platí Nernstov vzťah pre kationovú elektródu

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$



# Oxidačno-redukčné elektródy

- sú tvorené ušľachtilým kovom (Pt, Au, Hg) ponoreným do roztoku dvoch foriem jednej látky v rôznych oxidačných stupňoch

## Nernstova-Petersova rovnica

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad \Rightarrow$$

- $z$  je rozdiel oxidačných stupňov

**Železnato-železitá elektróda** – ponorený Pt drôt do roztoku zmesi  $\text{FeCl}_2$  a  $\text{FeCl}_3$

- prebieha oxidačno-redukčná reakcia  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

**Chinhydrónová elektróda** – Pt v nasýtenom roztoku chinhydrónu

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

$$E_{\text{ChH}}^0 = 0,6992 \text{ V}$$

# Iónovo-selektívne elektródy

Majú konštantný potenciál  $\Rightarrow$  **vzt'ážné, referenčné elektródy**

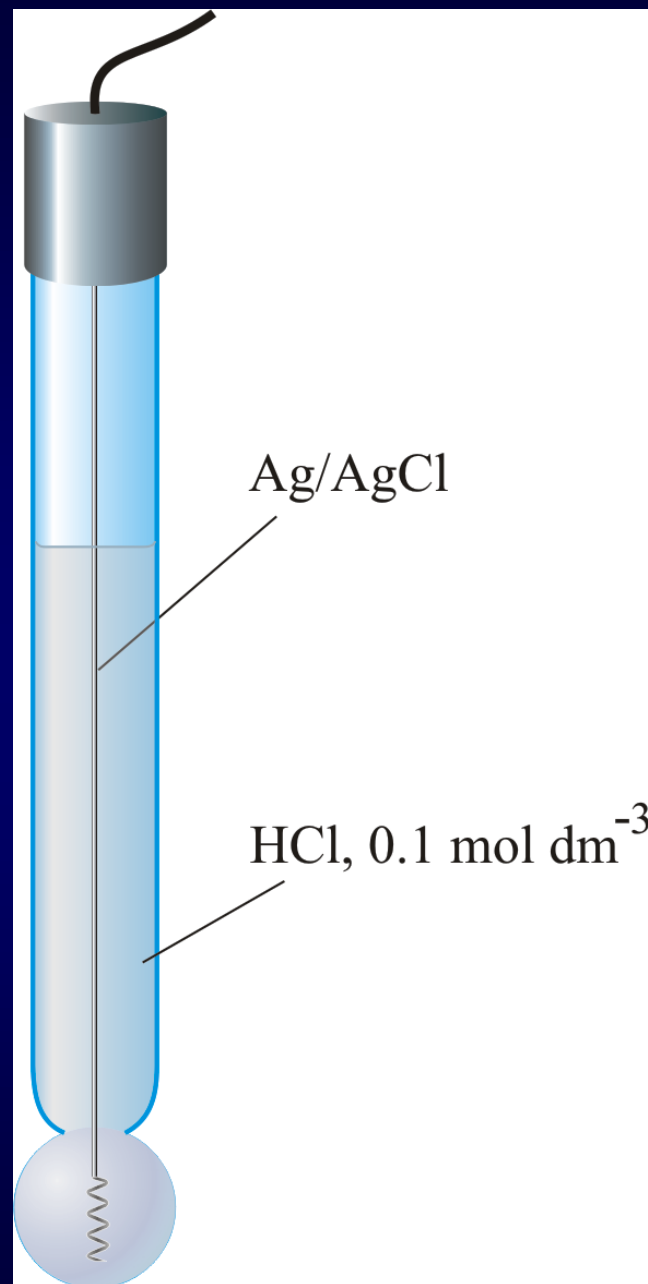
Membrána oddeľuje roztoky s rôznou koncentráciou  $\Rightarrow$   
na rozhraní membrána/roztok vzniká potenciálový rozdiel, ktorý  
určuje **membránový potenciál**

**Sklenená elektróda** 

- membrána je vyfúknutá na konci sklenenej trubičky, v nej je naliaty roztok, ktorý sa pri meraní nemení, do toho roztoku je ponorená referenčná elektróda

## Sklenená elektróda

- tenkostenná banka naplnená roztokom so známym pH
- v nej je ponorená vnútorná referenčná elektróda
- celý systém sa pri meraní ponorí s inou referenčnou elektródou do skúmaného roztoku



## Potenciál sklenenej elektródy

$$E = konst + \frac{RT}{zF} \ln a_{H^+} = konst + \frac{2,303.R.T}{F} \log a_{H^+} \rightarrow$$

$$E = konst - \frac{2,303.R.T}{F} pH$$

- konštanta
  - iná hodnota pre každú elektródu
  - mení sa s časom
  - nutnosť kalibrácie

# Koncentračné články

Koncentračné články sa skladajú z dvoch rovnakých elektród, ponorených do roztokov s rovnakým zložením iónov, ale s rôznymi koncentraciami, napr. katiónové elektródy



- potenciál katiónovej elektródy rastie s aktivitou katiónov v roztoku  $\Rightarrow$  **koncentrovanejšia** elektróda má oproti zriedenejšej **vyšší (kladnejší) potenciál**



Na oboch elektródach prebiehajú deje, pri ktorých sa koncentrácie roztokov vyrovnávajú  $\Rightarrow$  **koncentrovanejší roztok sa zried'uje a naopak**

- elektrický prúd v koncentračnom článku vzniká na úkor práce vykonanej pri samovoľnom vyrovnávaní koncentrácií oboch roztokov

$$EMN = \frac{RT}{z F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

- pre zriedené roztoky

$$EMN = \frac{RT}{z F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Pri **aniónových elektródach**, napr.



- potenciál aniónovej elektródy klesá s koncentráciou elektrolytu  $\Rightarrow$  koncentrovanejšia elektróda je **záporná**, zriedenejšia je **kladná**

- **ustálený stav** nastane, keď potenciálový rozdiel medzi roztokmi dosiahne takú hodnotu, že rýchlosti oboch iónov sa vyrovnajú

Na styku dvoch rozličných roztokov, alebo rovnakých roztokov s rôznou koncentráciou vzniká v dôsledku rozličnej pohyblivosti iónov ďalší potenciálový rozdiel

- *kvapalinový alebo difúzny potenciál,  $E_d$*

$$EMN = E_1 - E_2 \pm E_d \quad \Rightarrow$$

# Koncentračné články s prevodom

**Koncentračné články s prevodom** - dva rovnaké roztoky s rôznymi koncentráciami v článku sú v priamom kontakte (v póroch sklenenej frity)

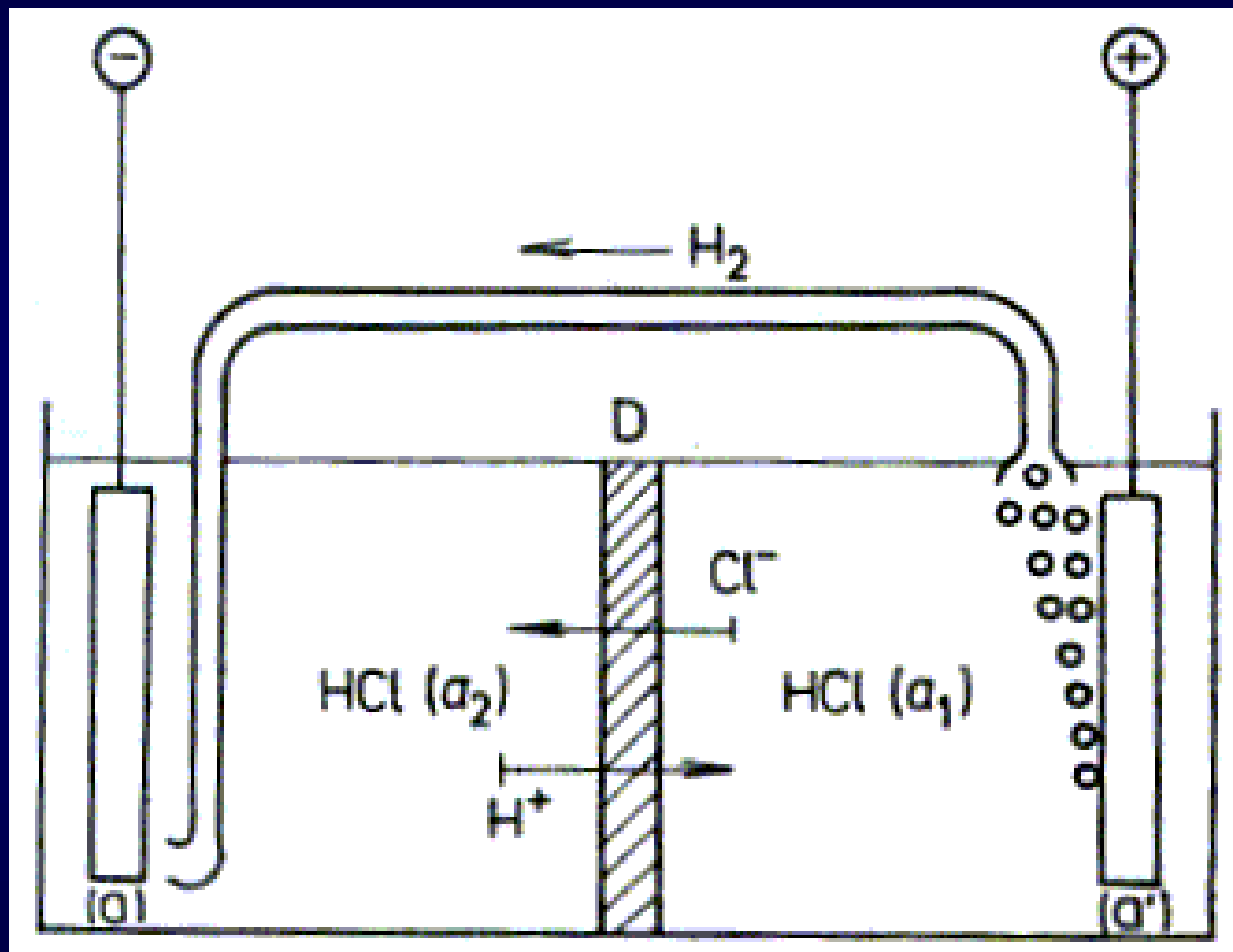
- na rozhraní dvoch nerovnako koncentrovaných roztokov sa **koncentrácie vyrovnávajú difúziou**

Ak je jeden ión pohyblivejší ako druhý, napr. v článku



je  $\text{H}^+$  rýchlejší ako  $\text{Cl}^- \Rightarrow$  do zriedenejšieho roztoku prejde viac rýchlejších iónov ( $\text{H}^+$ )  $\Rightarrow$  po čase sa **difúzia rýchlejších iónov** do zriedenejšieho roztoku **sa spomaľuje**, naproti tomu **difúzia pomalších iónov** sa bude **zrýchľovať**

## Koncentračný článok s prevodom iónov



Pre koncentračný článok s prevodom zložený z dvoch **katiónových elektród**  $EMN = E_1 - E_2 + E_d$

$$E_d = (t_A - t_K) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} = (2t_A - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

potom

$$EMN_P = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} + (2t_A - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$EMN_P = 2t_A \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \rightarrow$$

Pre koncentračný článok s prevodom zložený z dvoch **aniónových elektród**

$$EMN_P = 2t_K \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

# Koncentračné články bez prevodu

- na zhotovenie galvanického článku bez prevodu stačí jeden elektrolyt
- jedna elektróda vymieňa s elektrolytom anióny a druhá katióny
- článok nemá rozhranie, nemá difúzny potenciál

Napr. kombinácia vodíkovej a argentochloridovej elektródy v roztoku HCl

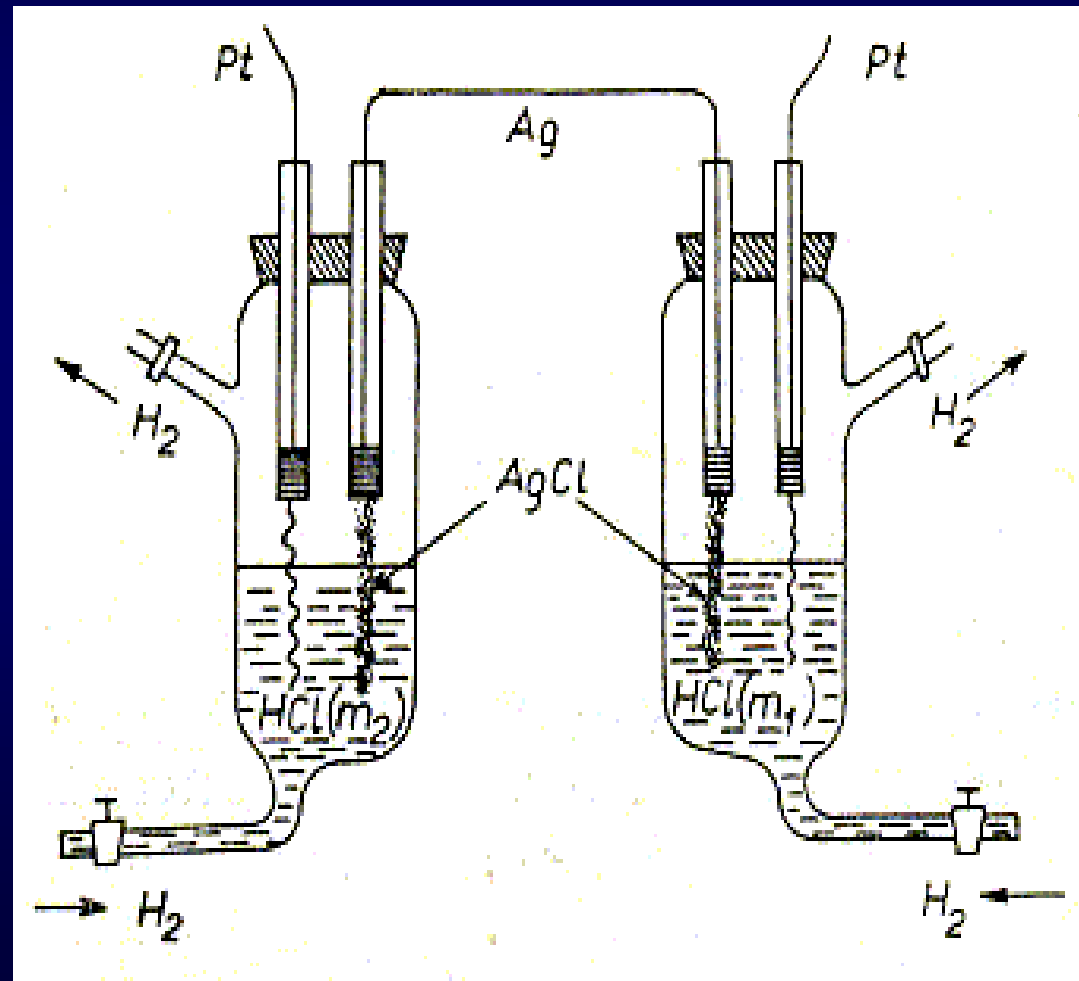


pre tento článok platí

$$E_{\text{MN}} = E_{\text{AgCl}} - E_{\text{H}_2}$$

Ked' zapojíme do okruhu proti sebe dva takéto články  
**(Pt)  $H_2$  |  $HCl$  ( $c_2$ );  $AgCl$  |  $Ag$  |  $AgCl$ ;  $HCl$  ( $c_1$ ) |  $H_2$  (Pt)**  
 dostaneme galvanický zdroj prúdu

$$EMN_B = EMN_1 + EMN_2$$





Článok uvedený v schéme vpravo, je zapojený v obrátenom poradí

$$EMN_1 = - \left( EMN^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_1 \right)$$

$$EMN_2 = EMN^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_2$$

$$EMN_B = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

V pracujúcom článku sa zriedenejší roztok stáva koncentrovanejším a koncentrovanejší sa zried'uje  $\Rightarrow$  **koncentrácie sa vyrovnávajú** bez toho, aby ióny prechádzali z jedného roztoku do druhého

# Praktické aplikácie galvanických článkov

## POTENCIOMETRIA

### Meranie pH

- hodnotu pH môžeme stanoviť na základe **elektrodového potenciálu vodíkovej elektródy** ponorenej do skúmaného roztoku



pre EMN tohto článku platí

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

pH vypočítame zo vzťahu

$$\text{pH} = \frac{\text{EMN}}{0,059}$$

- v praxi sa namiesto štandardnej vodíkovej elektródy používa **sklenená elektróda**

Sklenená elektróda v roztoku s neznámou hodnotou pH  $\Rightarrow$  ustáli sa potenciál, odpovedajúci rozdielu aktivít na oboch stranách membrány

$$\begin{aligned} EMN &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} = \\ &= \textit{konšt.} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \textit{konšt.} - 0,059 \cdot pH \end{aligned}$$

- kde  $a_2$  je konštantná aktivita vo vnútri sklenenej elektródy

$a_1 = a_{H^+}$  je aktivita vodíkových iónov v roztoku, ktorého pH stanovujeme

## Meranie pH pomocou chinhydrónovej elektródy:

$$EMN = E_{\text{Chh}}^{\rightarrow} - E_{\text{SKE}}^{\rightarrow} \quad pH = \frac{E_{\text{Chh}}^0 - EMN - E_{\text{SKE}}^{\rightarrow}}{2,303 \frac{RT}{F}}$$

## Meranie pH pomocou antimónovej elektródy:

pre potenciometrické meranie pH možno použiť elektródy pozostávajúce z kovu, napríklad Sb, Bi, Mo, Te, W, atď. , ktorý je pokrytý vrstvou svojho málo rozpustného oxidu a ponorený do roztoku, v ktorom sú prítomné vodíkové ióny

$$E_{\text{Sb}} = E_{\text{SKE}} - EMN \quad E_{\text{Sb}} = E_{\text{Sb}}^0 - \frac{2,303RT}{F} pH^{\rightarrow}$$

# Stanovenie aktivnitných koeficientov

- potenciometricky je možné merať stredné aktivnitné koeficienty, pomocou koncentračných článkov bez prevodu alebo s prevodom

## Koncentračný článok bez prevodu



- vodíková elektróda, argentochloridová elektróda v roztoku HCl

**EMN článku je dané rovnicou**

$$EMN = E_{AgCl} - E_{H_2} = E_{AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - \left( E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \right)$$

- ak  $E_{H_2}^0 = 0$

$$EMN = E_{AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{Cl^-} a_{H^+})$$

$$a_{Cl^-} \cdot a_{H^+} = a_{\pm}^2 = c \cdot \gamma_{\pm}^2$$

$$EMN = E_{AgCl}^0 - \frac{2RT}{F} \ln c - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad \Rightarrow$$

- meníme koncentráciu roztoku a meriame EMN  $\Rightarrow$  určenie  $\gamma$

# MERANIE POVRCHOVÉHO NAPÄTIA

**Povrchové napätie** - je mierou schopnosti kvapalín zaujať v priestore taký tvar, ktorý má pri danom objeme najmenší povrch, t.j. tvar gule

## Povrchové napätie ortuti

- **ideálne polarizovateľná elektróda**  $\Rightarrow$  Hg kvapka
- keď na ňu vložíme nenulový náboj posunieme jej potenciál z hodnoty potenciálu nulového náboja a vytvorí sa elektrická dvojvrstva
- prítomnosť elektrického náboja na rozhraní dvoch fáz ovplyvní povrchové napätie v tejto medzifáze

## Elektrokapilarita - závislosť povrchového napätia kovovej

elektrody ( $\gamma$ ) na náboji elektrody ( $q$ ) a potenciáli elektrody ( $E_p$ )

### Gibbsova-Lippmannova rovnica

$$d\gamma = -q \cdot dE_p - \sum_{i=1}^n \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

- $d\gamma$  - zmena povrchového napätia
- $q dE$  – elektrická práca zodpovedajúca zmene potenciálu elektrody pri hustote náboja  $q$  o hodnotu  $dE$
- $\Gamma_i$  – relatívny povrchový nadbytok zložky  $i$ , daný rozdielom jej koncentrácie na povrchu a pod povrchom v objemovej fáze
- $\mu_i$  – chemický potenciál  $i$ -tej zložky

- závislosť

$$d\gamma \sim dE$$

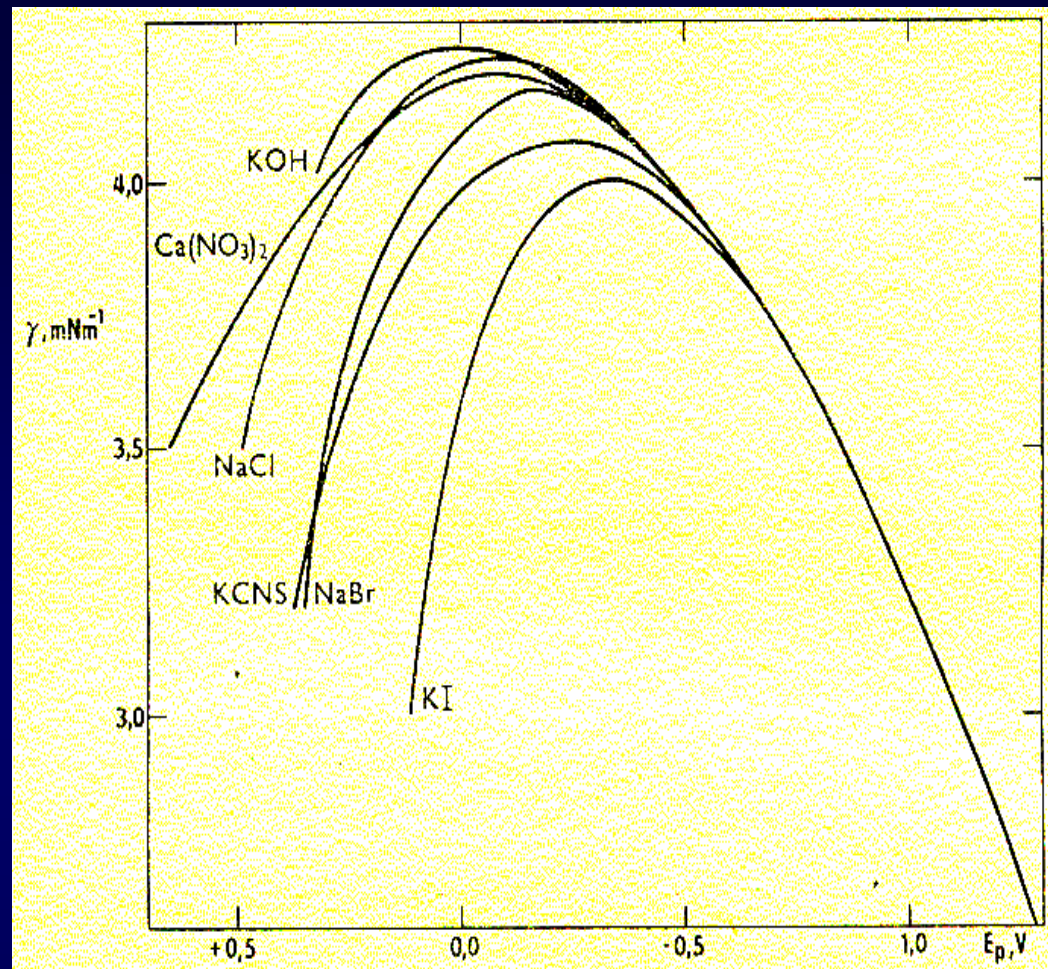
elektrokapilárna  
krivka





## Závislosť povrchového napätia na potenciáli - elektrokapilárna krivka

**Hg kvapka** – meria sa doba trvania jednej kvapky v závislosti od vloženého vonkajšieho napätia medzi kvapku a referenčnú elektródu



$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2\pi r} t \quad \Rightarrow \quad \gamma = K \cdot t$$

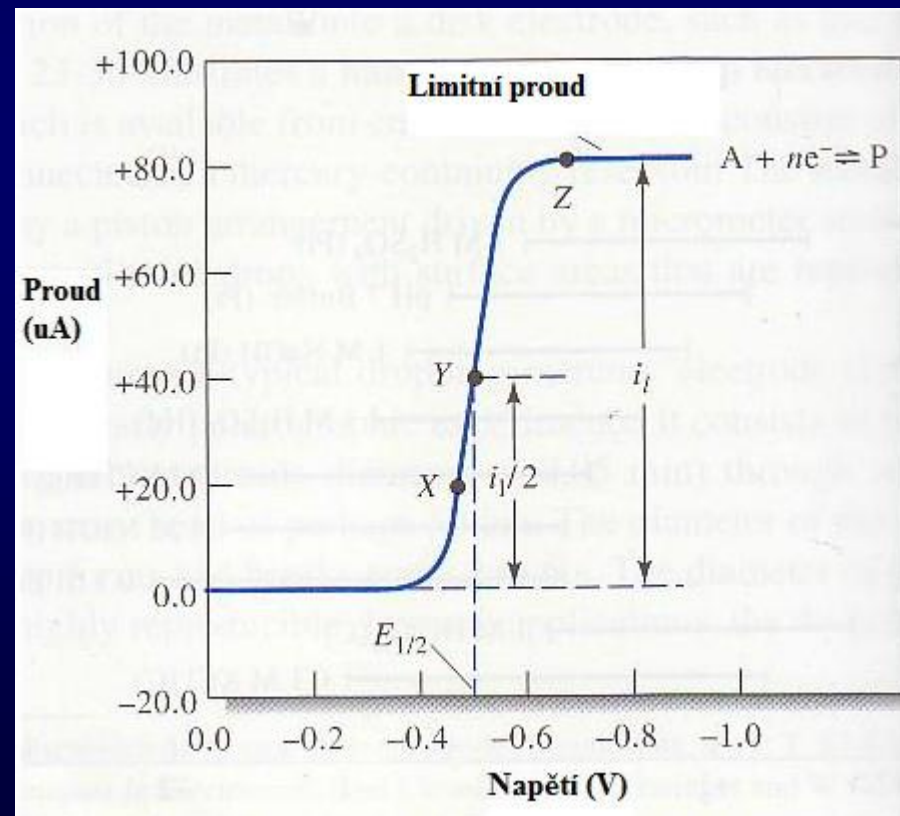
# POLAROGRAFIA



- registrujú sa krivky závislosti intenzity (elektrického) prúdu od lineárne sa meniaceho jednosmerného napätia (potenciálu) v článku tvorenom ortuťovou kvapkovou a referenčnou elektródou
- kontroluje sa potenciál pracovnej elektródy, ktorý sa väčšinou pomaly lineárne mení v závislosti od času
- pri oxidácii stúpa s narastajúcou hodnotou potenciálu anódový prúd (v smere kladných hodnôt) a pri redukcii zase katódový prúd (s posunom potenciálu k záporným hodnotám)

## Polarografická krivka

- ak nastane situácia, že celé množstvo látky, ktoré sa na elektródu dostane, sa okamžite podrobí elektródovej reakcii a prúd bude konštantný a pri ďalšom vzraste potenciálu sa už nemení - dosiahla sa hodnota limitného prúdu  $I_d$
- výška vlny je charakterizovaná tzv. **limitným prúdom**  $I_d$
- určuje kvantitu (množstvo) depolarizátora



Rýchlosť transportu látky na pracovnú elektródu pri daných podmienkach je konštantná - hodnota limitného prúdu priamo úmerná koncentrácii dopravovanej látky  $c$

$$I_d = k z F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

$$k = 0,627 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-2} \text{ kg}^{-2/3}$$

$z$  je počet vymenených elektrónov

$F$  je Faradayova konštanta

$D$  je difúzny koeficient iónov v danom roztoku

$m$  je hmotnosť ortuti, ktorá vytečie z kapiláry za 1 sekundu

$t$  je čas trvania jednej kvapky

$c$  je koncentrácia depolarizátora

**Ilkovičova rovnica - zjednodušená**

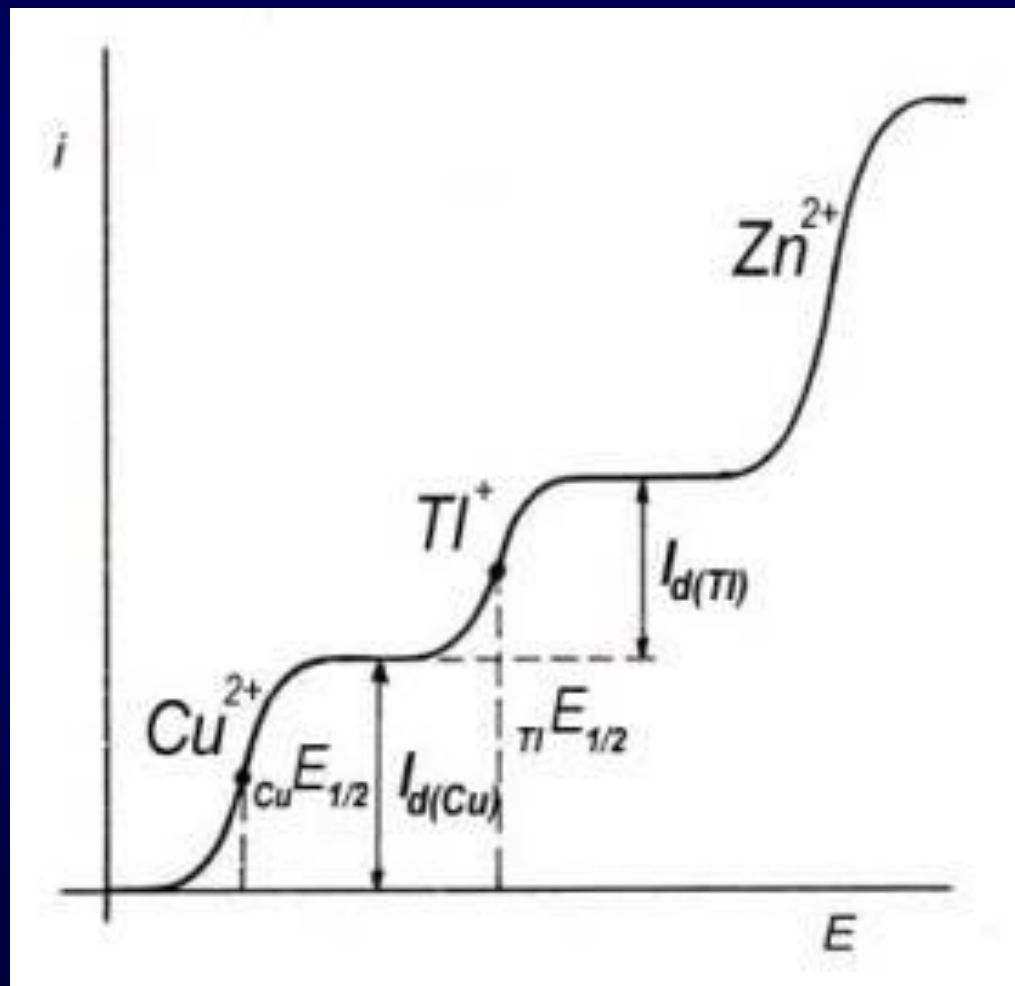
$$I_d = \chi c$$



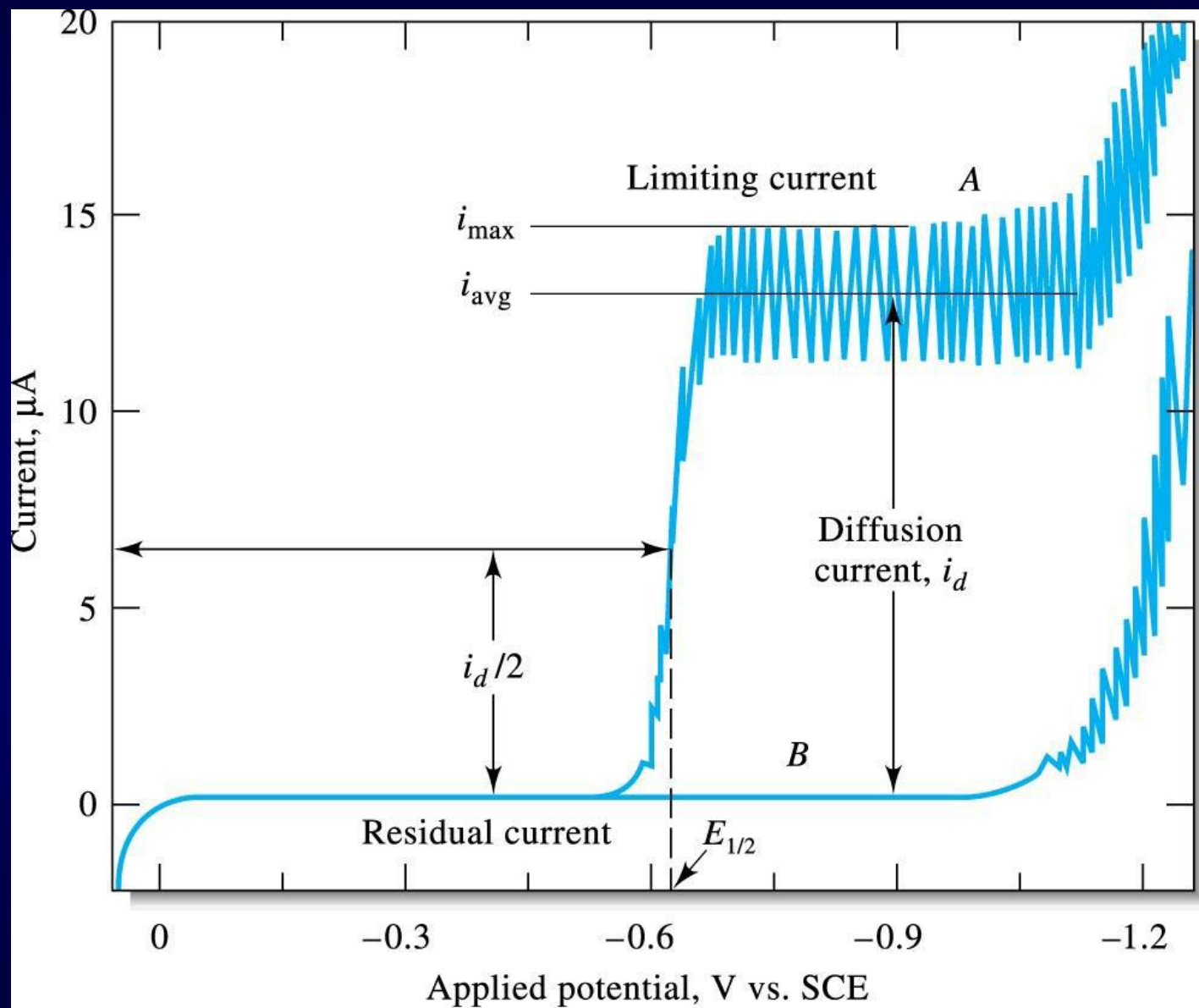
- kde  $\chi$  je konštanta úmernosti

Hodnota potenciálu, pri ktorom sa prúd pretekajúci obvodom rovná polovičnej hodnote limitného prúdu, charakterizuje polohu vlny na potenciálovej osi - **polvlnový potenciál  $E_{1/2}$**

- je charakteristický pre danú látku pri určitých podmienkach
- analýza látok ➔



# Polarografický záznam



# KORÓZIA ➡

- je samovoľný proces rozrušovania kovových materiálov následkom ich chemických či elektrochemických reakcií s agresívnym prostredím
- proces smeruje ku strate funkčných vlastností výrobkov vyrobených z týchto materiálov

Základné procesy korózie sa rozdeľujú na dve základné časti:

1. Korózia v elektricky nevodivých prostrediach

⇒ *chemická korózia*

2. Korózia v elektricky vodivých prostrediach – elektrolytoch

⇒ *elektrochemická korózia*

# ELEKTROCHEMICKÁ KORÓZIA

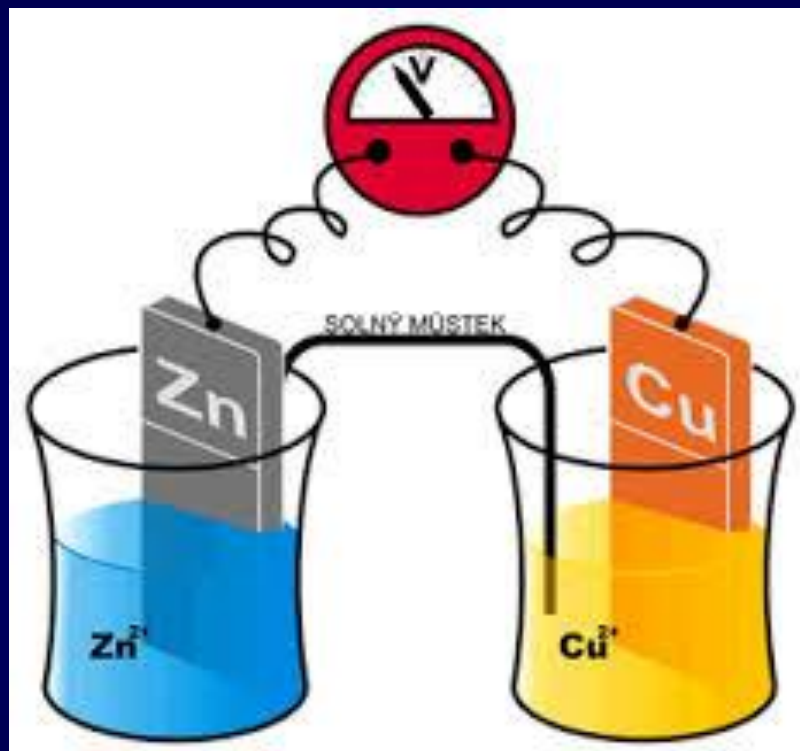
- korózia vo vodných roztokoch a taveninách hydroxidov a solí  $\Rightarrow$  základom je termodynamická nestabilita kovu v danom prostredí
- korodujúci kov anodickou reakciou stráca svoj kovový charakter, stáva sa katiónom, ktorý sa v roztoku rozpúšťa alebo sa z kovu anodicky vytvára nerozpustná zlúčenina  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- na povrchu kovu sa vyvírajú katódové a anódové miesta – *korózne články*



KORÓZNE PROCESY A OCHRANA POVRCHOV







***KONIEC***