

Elektrochemické metody

Elektrolýza

Do roztoku elektrolytu ponoříme dvě elektrody a vložíme na ně dostatečně velké vnější stejnosměrné napětí.

Roztok elektrolytu vede proud - elektrolytická vodivost

Kationty putují v roztoku ke katodě (- pól) a anionty putují v roztoku k anodě (+ pól).

Na elektrodách pak může docházet k reakcím - mezi ionty a elektrodou, mezi ionty samotnými nebo mezi ionty a kapalinou rozpouštědlem (díky vyšší koncentraci iontů u elektrody).

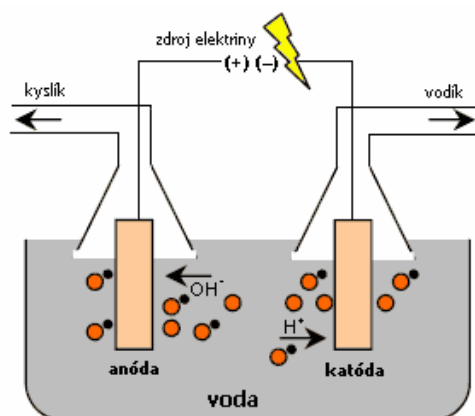
Má velký význam při výrobě chemických látek (výroba vzácných prvků elektrolýzou taveniny solí).

Probíhá v zařízení zvaném **elektrolýzér**.

Elektrolýzér: obsahuje elektrolyt a 2 elektrody

katodu (- náboj) probíhá redukce

anodu (+náboj) probíhá oxidace



Faradayovy zákony

Popisují průběh elektrolýzy

1. Faradayův zákon: Hmotnost látky vyloučené na elektrodě je přímo úměrná elektrickému náboji procházejícím elektrolytem.

$$m = A \cdot Q$$

m - hmotnost vyloučené látky, **A** - elektrochemický ekvivalent látky, **Q** - je elektrický náboj prošlý elektrolytem

2. Faradayův zákon:

Hmotnost prvků vyloučených při elektrolýze stejným nábojem je chemicky ekvivalentní

$$m = Mr \cdot Q / (z \cdot F)$$

F - Faradayova konstanta $F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

z - počet elektronů, které jsou potřeba při vyloučení jedné molekuly

(pro $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ je $z = 2$, pro $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ je $z = 1$)

Q - je elektrický náboj prošlý elektrolytem

Mr - molekulová hmotnost vylučovaného prvku

Využití elektrolýzy

Výroba plynů: chlóru, vodíku

Rozklad různých chemických látek (elektrolýza vody)

Elektrometalurgie - výroba čistých kovů (hliník)

Elektrolytické rafinace (čištění) kovů - (měď, zinek, nikl)

Galvanické pokovování (chromování, zinkování, niklování, zlacení) - pokrývání předmětů vrstvou kovu.

Elektrolýza solanky – jeden z nejvýznamnějších elektrolytických pochodů, získávají se důležité chemické látky: Cl₂, NaOH, H₂; (solanka = koncentrovaný vodný roztok NaCl)

Amalgámový (rtuťový) proces:

elektrolýza roztoku NaCl

Hg katoda: vylučuje se Na ve formě amalgamu s Hg

Ti anoda: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (při elektrolýze se tvoří Cl₂)

Diafragmový proces:

elektrolýza roztoku NaCl

Fe katoda: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ (při elektrolýze se vylučuje H₂)

Ti anoda: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (při elektrolýze se tvoří Cl₂)

Elektrolýza tavenin – výroba Al

elektrolýza taveniny Al₂O₃ na grafitových elektrodách

katoda (-): $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

anoda (+): $2\text{O}^{2-} + \text{C} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2$

C pochází z grafitové anody

Elektrolytická rafinace (čištění) mědi

Anodou je surová Cu, katodou čistá Cu a elektrolytem je roztok CuSO₄ a H₂SO₄, Cu je v roztoku ve formě iontů.

katoda: redukce $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ se vylučuje na katodě jako 99,99%-ní Cu

anoda: surová Cu se anodicky oxiduje a přechází do roztoku pomalu se rozpouští za vzniku Cu²⁺ iontů.

Potenciometrie

Elektrochemická metoda založená na měření napětí elektrochemického článku tvořeného indikační a referenční elektrodou.

srovnávací (referenční) elektrody - jejich elektrochemický potenciál nezávisí na koncentraci analytu, (kalomelová elektroda).

měrné elektrody - její elektrochemický potenciál závisí na koncentraci analytu, patří sem například stříbrná, platinová, ISE membránové elektrody.

a) přímá potenciometrie – přímé stanovení koncentrace látek z naměřených hodnot napětí článku (ISE nebo pH)

b) potenciometrická titrace – založena na možnosti indikovat změny napětí v závislosti na množství přidávaného činidla.

Musíme mít k dispozici elektrodu reagující na změny koncentrace titrované látky.

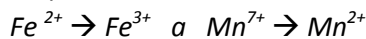
Typy potenciometrických titrací:

Acidobazické – mění se c H⁺ iontů (pH) – elektrody citlivé na pH → kombinovaná skleněná elektroda.

Srážecí – využívá se ke stanovení látek, které tvoří sraženiny, odm. činidlo AgNO₃ - stříbrná elektroda ISE (ta, která má společný iont s odm.činidlem).

Oxidačně-redukční – sledují se změny potenciálu elektrody z Pt, ke kterým dochází při reakci dvou oxidačně-redukčních systémů

Na počátku titrace v roztoku redukovaná forma, přidáním $KMnO_4$ dochází k:



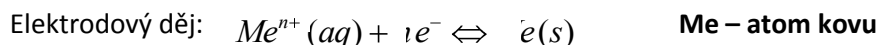
Druhy elektrod

Elektrody prvního druhu (měrné elektrody)

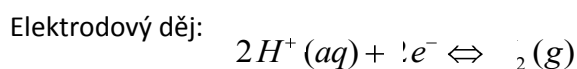
Probíhá na nich pouze jedna chemická reakce, (kovové nebo plynové elektrody)

Jsou tvořeny prvkem a jeho iontem obsaženým v roztoku

a) Kovové elektrody – kov ponořený do roztoku svých iontů



b) Vodíková elektroda: plynové elektroda = Pt elektroda v roztoku HCl



Standardní elektrodový potenciál vodíkové elektrody je podle dohody roven nule.

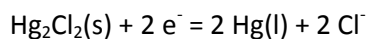
Vodíková elektroda je schopna měřit aktivitu H^{+} iontů, tedy pH. Používá se jako primární standard při měření pH.

Elektrody druhého druhu (porovnávací=referentní)

Elektrochemický potenciál je určen **kombinací dvou reakcí** (kalomelová nebo chloridostříbrná elektroda).

Jsou tvořeny kovem pokrytým vrstvičkou málo rozpustné soli stejného kovu, ponořeným do roztoku aniontů této soli.

Kalomelová elektroda: rtuť překrytá vrstvou kalomelu (Hg_2Cl_2) s nasyceným roztokem KCl. Potenciál této elektrody se řídí rovnovážnou koncentrací aniontů Cl^{-} v elektrodové reakci:



Elektroda argentochloridová: Ag drátek pokrytý $AgCl$ ponořený v roztoku KCl \rightarrow

Potenciál elektrod druhého druhu je konstantní (**málo závislý na složení analytu**).

Elektrody druhého druhu se proto používají jako **elektrody srovnávací**.

Skleněná elektroda

Je iontově selektivní, měří pH.

Jádrem je **stříbrochloridová elektroda** umístěná v prostředí o známém pH – (roztoku KCl). Tento roztok je oddělen od měřeného roztoku tenkou skleněnou membránou. Vytváří se článek, jehož potenciál je dán koncentrací vodíkových iontů po obou stranách membrány.

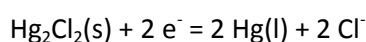
Napětí na skleněné elektrodě je měřeno voltmetry, jejichž displeje obvykle přímo ukazují pH - **pH-metry**.

Elektrický obvod se skleněnou elektrodou je obvykle uzavřen **kalomelovou srovnávací elektrodou** a obě elektrody tvoří jediné ponorné těleso. Je (nejstarším a nejdůležitějším) druhem ISE.

Kalomelová elektroda

Používá se jako elektroda referenční (srovnávací) pro měření potenciálu jiných elektrod.

Tvoří ji rtuť překrytá vrstvou kalomelu (Hg_2Cl_2) a nasycený roztok KCl. Potenciál této elektrody je dán rovnovážnou koncentrací aniontů Cl^{-} v elektrodové reakci:



Do elektrického obvodu je zapojována pomocí platinového vodiče zavedeného do rtuti.

Druhy elektrod

Elektrody redoxní jsou tvořeny ušlechtilým kovem (Au, Pt) ponořeným do roztoku obsahujícího oxidovanou i redukovanou formu redoxního systému.

Elektrody iontově-selektivní (ISE).

Využívá se membrán, které jsou selektivně propustné pouze pro určité ionty.

Potenciál ISE závisí na koncentraci (aktivitě) sledovaného iontu v roztoku.

Existuje velké množství ISE lišících se konstrukcí, typem membrány aj.

V praxi mají význam zejména následující ISE: F^- , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , aj.

Konduktometrie

Měřením vodivosti roztoku stanovuje koncentraci rozpuštěných látek.

Použití ke stanovení: stanovení koncentrace velmi zředěných roztoků.

v praxi: kontrola čistoty destilované vody, sledování kvality pitné vody, měření obsahu vody v zakalených nebo zbarvených potravinách apod.

a) přímá konduktometrie – stanovuje se koncentrace vzorku na základě přímého měření jeho vodivosti v nádobce.

b) konduktometrická titrace – měření změn elektrické vodivosti v roztoku elektrolytu po přidání titr.činnidla.

titrační křivka: V odm.činnidla v závislosti na mA

Vodivost: schopnost vést elektrický proud (závisí na druhu látky), procházející proud se řídí

Ohmovým zákonem: $R = U \cdot I$

Elektrický odpor :

$$R = \rho \cdot l / q = 1 / \gamma \cdot l / q = C / \gamma$$

ρ - měrný odpor, l - vzdálenost elektrod, q – plocha elektrod

Převrácená hodnota odporu je vodivost,

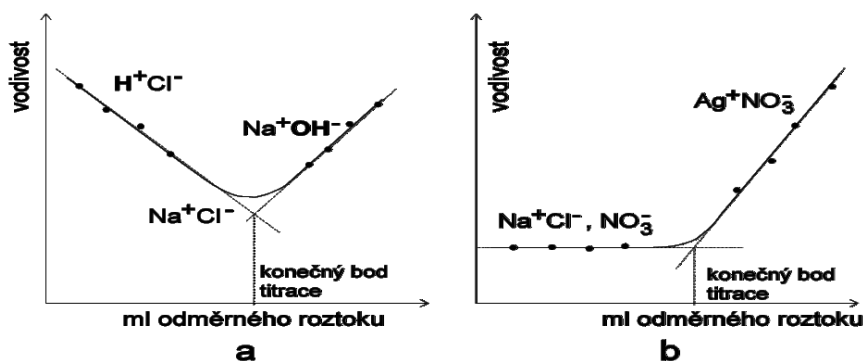
$$\gamma = 1/R \text{ [W-1 = siemens, S].}$$

$C = l/q$ je **odporová konstanta** konduktometrické nádoby, za jejíž součást považujeme i měrné elektrody.

KONDUKTOMETRIE - titrační křivka

a) neutralizační titrace $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

b) srážecí titrace $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl$ přebytek $AgNO_3$ zvýší vodivost



Konduktometry

Přístroje pro měření vodivosti elektrolytů, tvořeny přístrojem pro měření odporu střídavého proudu

o nízkém napětí.

Stejnosměrného proud vyvolává polarizaci elektrod nebo elektrolýzu roztoku = nelze použít. Dvojice měrných elektrod bývá vyráběna z platiny. Stupnice přístroje je cejchována přímo v jednotkách vodivosti.

Významnou aplikací konduktometrie je tzv. konduktometrická titrace, kterou lze např. zjišťovat koncentrace kyselin nebo zásad.

Polarografie (objevitel Jaroslav Heyrovský)

Princip polarografie byl objeven v r. 1922 Jaroslavem Heyrovským (1890-1967), kterému byla za jeho objev udělena v r. 1959 Nobelova cena za chemii.

Podstatou polarografie je měření závislosti elektrického proudu na napětí, které je přiváděno na rtuťovou kapkovou elektrodu (katodu).

Tato elektroda při měření v krátkých pravidelných intervalech odkapává, čímž se neustále obnovuje její povrch.

Na povrchu elektrody dochází k vylučování jednotlivých kationtů, a to při charakteristických tzv. vylučovacích napětích, která na polarografických křivkách (polarogramech) odečítáme jako tzv. půlvlňové potenciály.

Vylučování jednotlivých kationtů na elektrodě se projevuje v okolí půlvlňového potenciálu vzrůstem proudu, úměrným koncentraci daného iontů v roztoku.

katoda: Hg kapková elektroda, Hg vytékající z kapiláry ve formě kapek

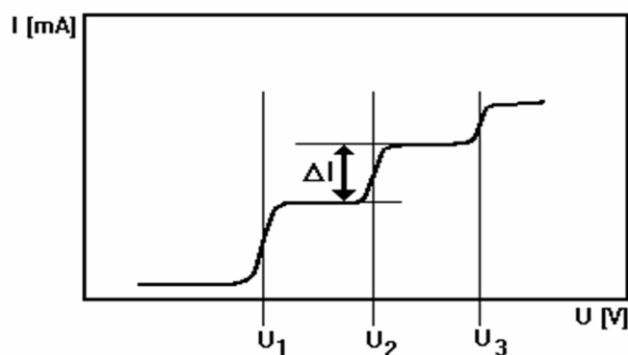
anoda: vrstva Hg nepolarizovatelná elektroda, má stálý potenciál

Polarografickým zařízením sledujeme závislost **intenzity proudu** v elektrolyzovaném roztoku **na rovnoměrně se zvyšujícím napětí**.

Polarografická křivka (polarogram)

Vylučování jednotlivých kationtů na elektrodě se projevuje v okolí půlvlňového potenciálu vzrůstem proudu, úměrným koncentraci daného iontů v roztoku.

Příklad polarogramu. U_1 , U_2 , U_3 jsou tzv. půlvlňové potenciály různých kationtů přítomných v roztoku. ΔI je výška polarografické vlny, úměrná koncentraci daného elektrolytu.



Využití polarografie

stanovení těžkých kovů a alkalických kovů v různých vzorcích (životní prostředí atd.)

Potravinářství – obsah kovů v konzervovaných a jiných potravinách.

Obsah I₂ v kuchyňské soli, vit.B, C.

Stanovení org.látek (aldehydy, ketony, nitrosloučeniny), AMK, bílkoviny