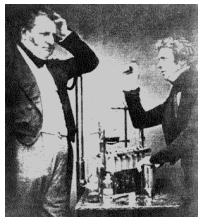
Elektrochemie



- Elektrochemie, elektrolýza, galvanické pokovení, koroze

Elektrochemie

- Obor chemie, který zkoumá reakce probíhající na rozhranní elektrody a elektrolytu.
- Počátky elektrochemie spadají do 16. století.
- V roce 1663 sestrojil německý fyzik Otto von Guericke první elektrický generátor, který pro vyrobu elektřiny využíval tření.
- V roce 1800 angličtí chemici Wiliam Nicholson a Johann Ritter elektrolyticky rozložili vodu na vodík a kyslík.
- V roce 1832 Michael Faraday formuluje dva základní elektrochemické zákony, které jsou založeny na jeho experimentech.

Elektrolyty a disociace

- Elektrolyt – roztok nebo tavenina, která obsahuje elektricky nabité částice (*ionty*). Vzniká disociací (rozpadem) molekuly.
  - Slabé elektrolyty – nedisociují úplně, roztok obsahuje jak ionty, tak neutrální molekuly.
  - Silné elektrolyty – disociují úplně.
- Disociace probíhá ve dvou krocích:
  - Rozklad krystalové mřížky – molekuly rozpouštědla vytrhávají z krystalové mřížky jednotlivé atomy.
  - Solvatace – molekuly rozpouštědla obalí atomy látky. Natočí se k nim stranou s opačným nábojem.
- Vodivost elektrolytů je způsobena pohybem iontů. Protože ionty mají vyšší hmotnost než elektrony, je jejich pohyblivost menší.

Elektrolýza

- Chemická reakce iniciovaná elektrickým proudem.
- Velmi často se používá v průmyslu.
  - Rozklad chemických látek (elektrolýza vody)
  - Elektrometalurgie - výroba čistých kovů (hliník)
  - Elektrolytické čištění kovů - rafinace (měď, zinek, nikl)
  - Galvanické pokovování (chromování, niklování, zlacení) - pokrývání vodivých předmětů vrstvou kovu
  - Galvanoplastika - kovové obtisky předmětů, např. pro výrobu odlévacích forem
  - Galvanické leptání - kovová elektroda se v některých místech pokryje nevodivou vrstvou, nepokrytá část se průchodem proudu elektrolytem vyleptá
  - Polarografie - určování chemického složení látky pomocí změn elektrického proudu procházejícího roztokem zkoumané látky

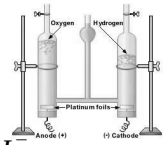
Faradayovy zákony

- 1. Faradayův zákon:
  - Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem, a na čase, po který elektrický proud procházel.
  - m = A.I.t
  - m – hmotnost, A – elektrochemický ekvivalent, I – elektrický proud, t – čas
- 2. Faradayův zákon:
  - Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní, neboli elektrochemický ekvivalent A závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky.

$$A = \frac{M_m}{F.z}$$

  - F – Faradayova konstanta ($9{,}64.10^4$ $C.mol^{-1}$), z – počet elektronů potřebný pro vyloučení jedné molekuly produktu

Elektrolýza vody



- Rozklad vody na kyslík a vodík účinkem elektrického proudu.
- Elektrolýza čisté vody je velmi pomalá. Přídavkem elektrolytu se rychlost prudce zvýší.
- Na katodě probíhá redukce:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

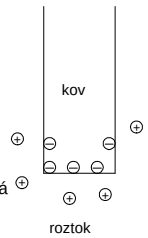
- Na anodě probíhá oxidace:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

- Celková rovnice:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

Elektrodový potenciál



- Každý kov vložený do vody se částečně rozpouští a ionizuje.

$$Me \Leftrightarrow Me^{n+} + ne^-$$

- Elektrony zůstávají vázány ke kovové elektrodě, která získává záporný náboj.
- Kationty kovu přecházejí do roztoku.
- Proces se zstaví samovolně, když vzniklý potenciálový rozdíl zabrání dalšímu rozpouštění kovu – ustaví se dynamická rovnováha.
- Podobná situace nastane pokud ponoříme kovovou elektrodu do roztoku její soli. Pokud je koncentrace iontů kovu dostatečně velká, bude převažovat proces zachycování iontů roztoku kovovou elektrodou a elektroda se nabije kladně.

Elektrodový potenciál

- Potenciál *E* kovové elektrody je dán *Nersnstovou rovnicí*.

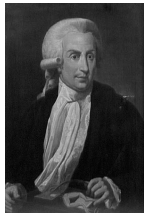
$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log[Me^{n+}]$$

kde E° je *standardní elektrodový potenciál*, *n* je počet elektronů uvolněných při ionizaci a $[Me^{n+}]$ je koncentrace iontů Me^{n+}.

- Standardní elektrodové potenciály jsou specifické pro každý kov.

Cs^+/Cs	-3,08	AP^{3+}/Al	-1,66	Ni^{2+}/Ni	-0,25
Li^+/Li	-3,05	Zr^{4+}/Zr	-1,54	Sn^{2+}/Sn	-0,14
K^+/K	-2,92	Mn^{2+}/Mn	-1,19	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Cr^{3+}/Cr	-0,91	W^{3+}/W	-0,11
Sr^{2+}/Sr	-2,89	Zn^{2+}/Zn	-0,76	H^+/H_2	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Cr^{3+}/Cr	-0,74	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Na^+/Na	-2,71	Fe^{2+}/Fe	-0,44	Ag^+/Ag	+0,80
La^{3+}/La	-2,52	Cd^{2+}/Cd	-0,40	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Tl^+/Tl	-0,34	Pd^{2+}/Pd	+0,99
Be^{2+}/Be	-1,85	Co^{2+}/Co	-0,28	Au^{3+}/Au	+1,50

Galvanické pokovení

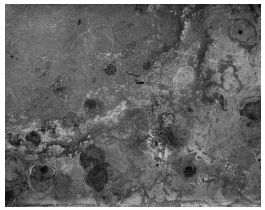


- Vylučování kovů (Cu, Zn, Cd, Au, Ag) z roztoku na povrch vodivého předmětu.
- Proces byl pojmenován po italském fyzikovi Luigi Galvanim.
- Často se používají roztoky komplexních solí kovů.
- Předmět, který chceme pokovit tvoří katodu.
- Kov, který chceme na předmět deponovat tvoří anodu.
- Systémem prochází stejnosměrný elektrický proud.
- Největší komplikací je vylučování vodíku na katodě. Dochází ke snížení proudového výtěžku a vodík může narušit vznikající kovovou vrstvu.

Galvanické mědění

- Jako elektrolyt použijeme měďnatou sůl (např. modrou skalici).
- Katodou je předmět, který chceme pomědit (např. železný hřebík). Materiál musíme důkladně očistit a odmastit.
- Anoda může být např. z grafitu.
- Anodu připojíme na kladný pól ploché baterie (4,5 V) a katodu na záporný pól.
- Na anodě pozorujeme vylučování bublinek kyslíku. Katoda se pokrývá vrtsvou mědi.
- Železný hřebík je možné pomědit i bez připojeného zdroje elektrického proudu, díky tomu, že měď je ušlechtilejší kov než železo. Ale tímto postupem získáme houbovitou vrstvu mědi.

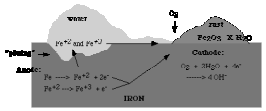
Koroze kovů



- Koroze je souhrn chemických změn, které vznikají na povrchu kovů, působením okolního prostředí. Je způsobena především vlivem vzdušného kyslíku, vody, kyselin, hydroxidů, atd.
- Některé kovy (Al, Zn, Sn, ...) se na povrchu pokrývají kompaktní vrsvičkou sloučeniny (často oxidu), která chrání kov před další korozí. Tento proces označujeme pojmem *pasivace*.
- Ušlechtilé kovy (Au, Pt, ...) jsou často vůči korozi odolné.
- Koroze může být způsobena i působením mikroorganismů, které jsou schopny v přítomnosti kyslíku přímo oxidovat železo na oxid železitý. V dalších případech je koroze způsobena metabolickými produkty (např. H_2S).

Mechanismy koroze

- Chemická koroze
  - nevyžaduje přítomnost elektrochemického článku.
  - tento typ koroze probíhá v přítomnosti neelektrolytů a v suchých plynech. Často vyžaduje vyšší teplotu.
- Elektrochemická koroze
  - dochází ke vzniku elektrochemického článku.



Koroze kovů

- Ochrana proti korozi
  - *Pasivace* – kov ponoříme do koncentrované kyseliny dusičné, tímto postupem získá kov i odolnost vůči zředěným kyselinám.
  - *Ochranné nátěry* – zabraňují styku povrchu předmětu s okolním prostředím.
  - *Pokovování* – povrch předmětu pokryjeme vrstvou kovu odolného vůči korozi, např. zinkem.

Literatura

- http://cs.wikipedia.org/
- http://en.wikipedia.org/
- http://www.corrosion-doctors.org/