

ELEKTROLYTICKÝ ČLÁNEK

Základní pojmy

Elektrolytický člunek – reakce probíhá opačným směrem než v galvanickém člunku
– proud protéká opačným směrem než v galvanickém člunku

Vnější (rozkladné) napětí: $U_v = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + IR$

Přepětí η – míra polarizace elektrod

– udává o kolik větší napětí, proti napětí rovnovážnému, musíme vložit na elektrody, aby došlo k přeměně galvanického člunku na elektrolytický

Rovnovážný potenciál poločlunku se vypočítá z Nernstovy rovnice

COULOMETRIE

Základní pojmy

Coulometrie – metoda, u níž se měří prošlý elektrický náboj (Q) v průběhu elektrolýzy

Faradayův zákon $n = \frac{Q}{z \cdot F}$ $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Coulometrie za konstantního napětí – procházející proud exponenciálně klesá z počáteční hodnoty I_0 tak, jak se snižuje koncentrace reagující látky

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

k – koeficient přenosu hmoty (s^{-1}); t – čas od počátku experimentu

$$Q = \int_0^t I_t dt$$

Coulometrická titrace – elektrolýza za konstantního proudu (mění se hodnota vloženého napětí)

$$Q = I \cdot t$$

VOLTAMETRIE

Základní pojmy

Voltametrie – měření založená na elektrolýze roztoku probíhající na povrchu velmi malé elektrody. Celková koncentrace látek v roztoku se nemění.
– zaznamenává se hodnota difúzního proudu v závislosti na lineárně se měnící hodnotě potenciálu elektrody, tzv. voltametrická vlna

Limitní difúzní proud $I_{d,lim} = k \cdot c$

Výška voltametrické vlny – místo $I_{d,lim}$ se dá odečítat z voltametrické vlny přímo její výška h

Polarografie – jako elektroda slouží kapka rtuti

Ilkovičova rovnice $I_d = k \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot c = \bar{k} \cdot c$

k – konstanta; z – počet vyměňovaných elektronů; F – Faradayova konstanta;
 D – difúzní koeficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), m – hmotnostní průtok rtuti ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$);
 τ – doba kapky (s); c – látková koncentrace analytu v roztoku