

## 4. OD ELEKTROCHEMICKÝCH REAKCÍ K ELEKTROCHEMICKÉMU ČLÁNKU

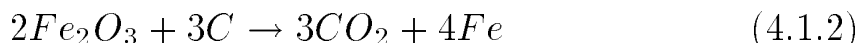
### 4.1. VYSVĚTLENÍ A ROZŠÍŘENÍ ZÁKLADNÍCH POJMŮ

#### 4.1.1. OXIDACE A REDUKCE

Elektrochemické reakce se vždy vyznačují přenosem elektronů z jednoho atomu či molekuly na druhou. Přítomnost elektronů se v rovnicích popisujících příslušné reakce může projevit explicitně či implicitně. Tak například v reakci



se jedná o první případ, zatímco v reakci



o druhý případ (i zde však dochází k přenosu elektronů). V obou případech jde o reakce, během nichž atomy železa v oxidačním stupni III přijímají elektrony a stávají se neutrálními.

Existují tři základní typy elektrochemických reakcí, které se liší změnou oxidačního stupně. Nazývají se po řadě oxidační, redukční a redoxní. Během oxidační reakce atomy zkoumaného prvku elektrony ztrácejí, během redukční získávají a redoxní reakce se vyznačuje tím, že během ní dochází k oxidaci i redukci, přičemž elektrony odevzdané během oxidace jednoho prvku přijímá jiný prvek, který tak redukuje. Zatímco v rovnicích popisujících oxidační a redukční reakce se elektrony objevují explicitně (rovnice (4.1.1) popisující redukci železa), v redoxních rovnicích vystupují pouze implicitně (4.1.2).

#### 4.1.2. ELEKTROLYTY, ELEKTRODY A ELEKTROCHEMICKÝ ČLÁNEK

Pojem elektrolyt poprvé použil švédský chemik Svante Arrhenius, když popisoval soli, které ve vodném roztoku disociovaly na ionty. Nyní se elektrolytickým roztokem či elektrolytem rozumí jakýkoli roztok obsahující ionty. Takový roztok je schopen vést díky pohybujícím se iontům elektrický proud. Elektrolyt je iontovým vodičem a odlišuje se tak od kovového vodiče, v němž je náboj přenášen pohybujícími se elektrony. Dále se setkáváme s pojmem "solný můstek", což je elektrolytický vodič sloužící k oddělení dvou elektrolytických roztoků, který umožňuje průchod iontů, ale zabraňuje promísení těchto elektrolytů.

Všech oxidačních a redukčních procesů se podle předchozího odstavce zúčastňují volné elektrony. Ty se musí odněkud přivádět či odvádět.

To lze zajistit například kovovými vodiči. Kovové vodiče, které se stýkají s elektrolytem, se nazývají elektrody. Dvě nebo více elektrod spolu s elektrolytem pak vytváří elektrochemický článek, který je prostřednictvím dvou vnějších vodičů připojen ke spotřebiči. Během činnosti článku probíhá na jedné elektrodě oxidační reakce a na druhé redukční. Globální popis dějů v článku lze popsat reakcí redoxní.

Elektrochemické reakce na elektrodách, v jejichž popisu explicitně vystupují elektrony, se nazývají elektrodové reakce. Poněvadž článek je tvořen dvěma elektrodami, říká se těmto reakcím také reakce poloviční. Vyvážená poloviční reakce je taková reakce, při níž atomy vystupující na jedné straně jsou v rovnováze s atomy na druhé straně jak co do typu, tak do množství. Celkový náboj na jedné straně se musí rovnat celkovému náboji na straně druhé.

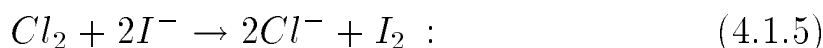
Poloviční reakce mohou probíhat výlučně na elektrodách, které představují zdroje elektronů, nebo jsou schopny elektrony odebírat. Pokud na elektrodě probíhá oxidace, nazýváme ji anodou, v případě redukce katodou. Tak například reakce



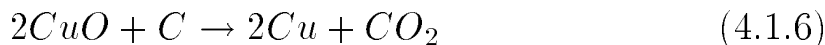
je reakce katodová (jedná se o redukci, tedy přijímání elektronů). Naopak,



je typická reakce anodová (oxidace). Podívejme se nyní na redoxní reakci



zde představuje chlor oxidační činidlo a sám během reakce redukuje z oxidačního stupně 0 na stupeň -I. Iodové ionty představují naopak redukční činidlo a samy oxidují ze stupně -I na stupeň 0. V jiné redoxní reakci



je uhlík redukčním činidlem (sám oxiduje ze stupně 0 na stupeň IV), zatímco oxid měďnatý je oxidačním činidlem (měď redukuje ze stupně II na stupeň 0).

### 4.1.3. KVANTITATIVNÍ POPIS ELEKTROCHEMICKÝCH DĚJŮ

Předpokládejme následující redukční (katodovou) reakci



kteřá probíhá např. při postříbřování kovových materiálů. Aby tímto způsobem mohl reagovat 1 mol stříbra, je zapotřebí jeden mol elektronů, což je množství dané Avogadrovým číslem. Celkový náboj jednoho molu elektronů se označuje jako 1 Faraday (zkratka 1 F) a jeho velikost se určí jako

$$1F = 1.6027733 \times 10^{-19} \text{ (C/elektron)} \times 6.0221367 \times 10^{23} \text{ (elektronů/mol)} = 96485.309 \text{ (C/mol)}. \quad (4.1.8)$$

Tuto veličinu stanovil Faraday, který se však ve svých původních výpočtech omezil jen na čisté prvky. Později byly tyto výpočty rozšířeny na elektrochemické reakce obsahující i složité sloučeniny nebo ionty. Celkový náboj potřebný k oxidaci či redukci jednoho molu látky se v takovém případě určí jednoduchou rovnicí

$$Q = zF, \quad (4.1.9)$$

kde  $z$  je počet elektronů, který se zúčastňuje poloviční reakce. Tyto vztahy, z nichž vyplývá závislost vyloučeného množství na prošlém náboji, se nazývají Faradayovými zákony.

Mnoho elektrochemických reakcí probíhá za podmínek, kdy je po určité dobu náboj  $q$  spojitě přiváděn či odváděn. Tento náboj lze charakterizovat proudem

$$i = \frac{dq}{dt}, \quad (4.1.10)$$

který může být konstantní nebo proměnný. Množství prošlého náboje se měří přístroji zvanými coulometry.

## 4.2. ELEKTROCHEMICKÉ REAKCE A JEJICH KVANTIFIKACE

### 4.2.1. VYVÁŽENOST OXIDAČNÍCH A REDUKČNÍCH REAKCÍ

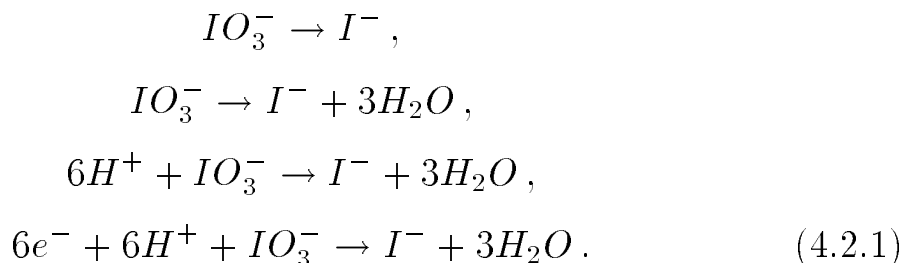
V jakékoli poloviční reakci je náboj na obou stranách vyvážen. Vyvážené rovnice poskytují poměr molů elektronů k počtu molů jiných látek a množství molů lze snadno převést pomocí rovnice (4.1.9) na množství coulombů, tedy na celkový náboj. Měřítkem reakce může být i proud protékající po danou dobu článkem. Má-li reakce nerušeně probíhat, musí se jednat o proud stejnosměrný (který ovšem nemusí být v čase konstantní). Střídavý proud nelze pro udržení elektrodových reakcí použít (střední hodnota prošlého náboje je nulová).

Vyváženost jednoduchých oxidačních a redukčních reakcí lze zapsat snadno. Složitější situace nastává během reakcí, jichž se účastňují právě

vodné roztoky. V kyselých vodných roztocích se při hledání tvaru vyvážených reakcí podnikají následující kroky:

- provede se vyvážení všech prvků s výjimkou vodíku a kyslíku,
- vyváží se kyslík přidáním nezbytného množství vody,
- vyváží se vodík přidáním vodíkových iontů,
- vyváží se náboj přidáním elektronů; jejich počet je určen číslem  $z$ , viz rovnice (4.1.9).

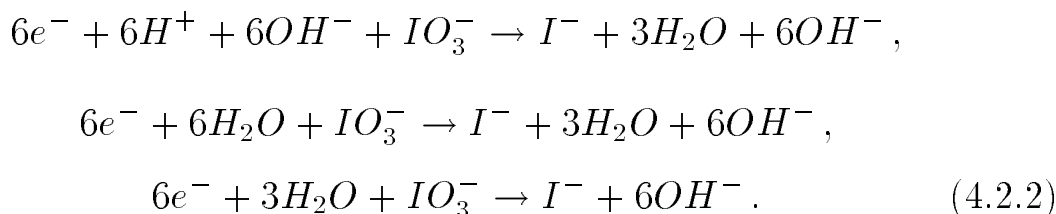
Jako příklad si uvedeme redukci iontů  $IO_3^-$  na ionty  $I^-$ . Podle předchozího návodu lze psát



Pokud reakce probíhá v zásaditém prostředí, nejsou v roztoku obvykle přítomné protony vodíku. Formálně však lze vyjít ze závěrečného vztahu (4.2.1) doplněného o následující kroky:

- k oběma stranám rovnice se přidá stejný počet hydroxylových aniontů  $OH^-$ , jako je vodíkových kationtů,
- hydroxylové anionty spolu s ionty  $H^+$  se formálně sloučí na vodu,
- molekuly vody se tam, kde je to možné, od sebe odečtou.

Z předchozího příkladu tedy máme



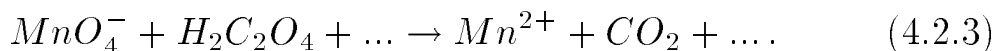
Zde je však třeba dodat, že ačkoli takto získaný zápis poloviční reakce v zásaditém prostředí je formálně správný, skutečnost vypadá poněkud jinak. Některé ionty či sloučeniny jsou v takovém prostředí nestabilní, rozpadají se, nebo jsou náchylné k dalším reakcím.

#### 4.2.2. VYVÁŽENOST REDOXNÍCH REAKCÍ

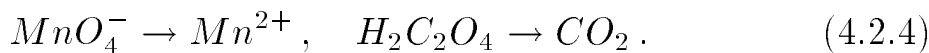
Ačkoli elektrochemické reakce nejsou zdaleka omezeny jen na vodné roztoky (mezi elektrolyty nalezneme organické polymery, soli apod.), omezíme nyní diskuzi pouze na ně. Vodné roztoky většinou bývají silně kyselé a pokud jsou neutrální, probíhají v nich elektrochemické reakce

často podobným způsobem. Pro zásadité roztoky je vhodné postupovat tak, jak bylo naznačeno v předchozím odstavci. Nejjednodušší postup, jak vyvážit celkové redoxní reakce, sestává ze dvou kroků; první krok je chemický, druhý výpočtový. Chemický krok spočívá v rozdělení redoxní reakce na dvě poloviční reakce, přičemž se musí příslušný prvek vždy objevit na obou stranách reakce, výpočtový v postupu naznačeném v předchozím odstavci.

Jako příklad zkompletujeme a vyvažme následující reakci v kyselém vodném roztoku, během níž vznikají z určitých sloučenin a iontů jiné sloučeniny a ionty:



V prvním kroku zřejmě usoudíme, že mangan ve druhém oxidačním stupni na pravé straně pochází z iontu  $MnO_4^-$  na straně levé, podobně oxid uhličitý  $CO_2$  pochází z  $H_2C_2O_4$ . Tyto skutečnosti lze zapsat jako

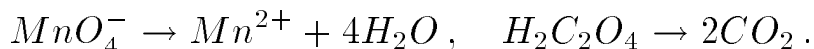


Výpočtový krok spočívá v následujících bodech:

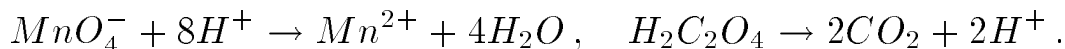
1. V obou dílčích reakcích vyvážíme všechny prvky s výjimkou vodíku a kyslíku:



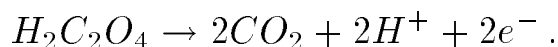
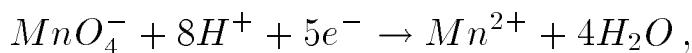
2. Vyrovnáme kyslík přidáním  $H_2O$  podle potřeby:



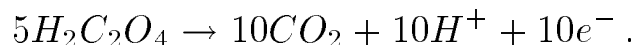
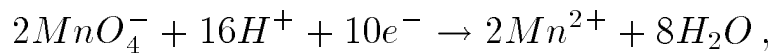
3. Vyrovnáme vodík přidáním  $H^+$  podle potřeby:



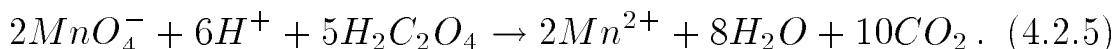
4. Vyrovnáme náboj přidáním  $e^-$  podle potřeby:



5. Obě elektrodové reakce jsou nyní vyvážené odděleně a v dalším kroku je musíme proto zkombinovat; abychom toho dosáhli musíme každou z rovnic vynásobit počtem přidaných elektronů v druhé rovnici:

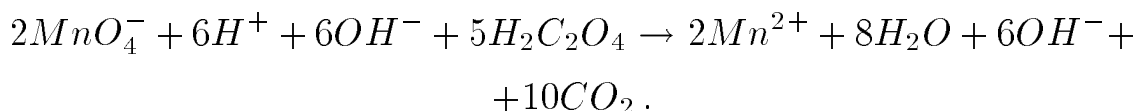


6. Nyní obě rovnice sečteme a vyrušíme na obou stranách vše, co je možné:

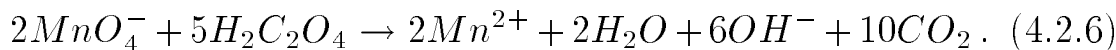


V tomto okamžiku je redoxní rovnice vyvážená; neobsahuje žádné volné elektrony. Rovněž ji nelze více zjednodušit vydělením celým kladným číslem větším než 1. Pokud by reakce nastávala v zásaditém prostředí, budeme pokračovat způsobem naznačeným v druhé části předchozí kapitoly.

7. Přidáme k oběma stranám tolik hydroxylových aniontů, kolik je na některé straně kladných vodíkových kationtů:



8. Hydroxylové anionty se sloučí s kationty vodíku za vzniku vody, která se pak podle potřeby na obou stranách rovnice vyruší:

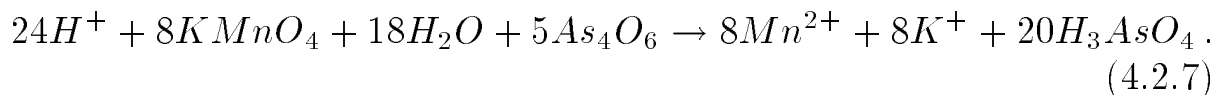


Na tomto místě je nutno dodat, že reakce v zásaditém prostředí je sice formálně správná, avšak výsledky reakce neodpovídají skutečnosti:  $MnO_4^-$  je v zásaditém roztoku nestabilní a rovněž by se zde ionizovala kyselina  $H_2C_2O_4$ .

### 4.2.3. STECHIOMETRIE REDOXNÍCH REAKCÍ

Stechiometrické výpočty v redoxních reakcích vycházejí vždy z jejich vyvážení. Jakmile je známá vyvážená redoxní reakce, molární poměry již vždy poskytnou požadovanou stechiometrickou informaci.

Spočtěme hmotnost manganistanu draselného  $KMnO_4$  potřebného k oxidaci 15 g oxidu arsenitého  $As_2O_3$  v kyselém roztoku. Produkty reakce jsou  $Mn^{2+}$  a kyselina arseničná  $H_3AsO_4$ . Vyvážená redoxní rovnice, kterou bychom získali předchozím postupem má tvar



Molární hmotnost  $KMnO_4$  představuje 158.04 g/mol, ve vyvážené reakci vystupuje  $8 \times 158.04 = 1264.32$ , molární hmotnost  $As_4O_6$  činí 395.6 g/mol, ve vyvážené reakci vystupuje  $5 \times 395.6 = 1978$ . Jestliže tedy k oxidaci 1978 g  $As_4O_6$  je zapotřebí 1264.32 g  $KMnO_4$ , je k oxidaci 15 g  $As_4O_6$  třeba  $15 \times 1264.32/1978 = 9.59$  g  $KMnO_4$ .

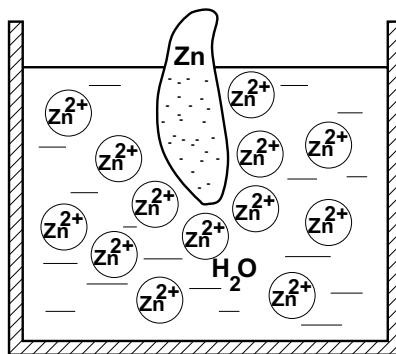
### 4.3. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

#### 4.3.1. VZNIK POLOČLÁNKU

Ponořme kus zinku do čisté vody. Z kovu se začnou (v malém množství) uvolňovat podle reakce



kationty  $Zn^{2+}$ , které se rozpouštějí ve vodě (obr. 4.3.1).



Obr. 4.3.1: Reakce mezi vodou a ponořeným zinkem

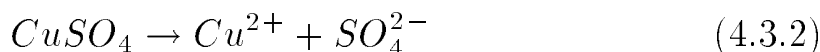
Zbylé elektrony vytvářejí v zinku záporný náboj. Jak tento proces pokračuje, uvolňování kladných iontů postupuje v důsledku hromadění záporného náboje čím dál pomaleji (působí zde čím dál větší elektrostatické síly), až dojde k jeho zastavení. Podobně působí přebytek kladného náboje ve vodě. Koncentrace kationtů zinku ve vodě po ukončení procesu je ve skutečnosti tak nízká, že lze stále ještě vodu pokládat za čistou.

Záporný náboj v kovu se nevytvoří jen tehdy, vzniknou-li podmínky pro jeho spojitě odvádění. To je možno zajistit jednak vnějším obvodem, nebo přiváděním média schopného volně elektrony přijímat. Takovým médiem je obvykle dobré oxidační činidlo a jako příklad lze uvést vodíkové ionty (tato jejich vlastnost je příčinou, proč jsou mnohé kyseliny schopné kovy narušovat). V případě chemicky velmi aktivních kovů jako je sodík, je dobrým příjemcem elektronů již samotná voda.

Nerovnováha náboje vyvolává na rozhraní obou prostředí rozdíl elektrického potenciálu. Jedná se v podstatě o důsledek termodynamické práce potřebné k oddělení opačných nábojů. Ačkoli potenciální rozdíly jsou

spíše malé a dosahují nanejvýš několika voltů, intenzita vzniklého pole může být vysoká. Vzdálenost obou prostředí je totiž dána tloušťkou vrstvy molekul roztoku a iontů těsně přiléhajících k povrchu elektrody (obvykle několikanásobek průměru atomu).

Jediný způsob, jak dosáhnout dalšího pokračování reakce (4.3.1) bez přítomnosti vnějšího obvodu, je spojit ji s jiným procesem, který v obou fázích udrží elektroneutralitu. To lze uskutečnit v případě, že zinek se neponoří do vody, ale do elektrolytu obsahujícího síran měďnatý. Pokus by ukázal, že se zinková elektroda brzy pokryje jemným černým povlakem z mědi. Probíhající reakce představuje redoxní proces. V roztoku dochází k disociaci molekul  $CuSO_4$



a přitom se zinek rozpouští podle (4.3.1). Dvojmocné kationty mědi pak na povrchu kovového zinku přijímají přebytečné elektrony a neutralizují se, zatímco roztok zůstává elektricky neutrální (obsahuje ve vyváženém poměru ionty  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  a  $SO_4^{2-}$ ).

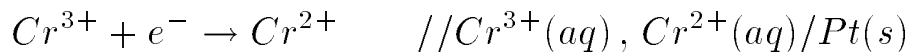
Uspořádání s jednou elektrodou a vhodným elektrolytem se nazývá elektrochemický poločlánek.

#### 4.3.2. POPIS CHEMICKÝCH DĚJŮ V POLOČLÁNKU

Při popisu chemických reakcí v poločlánku se často setkáváme i se specifikací fyzického stavu všech látek, které se reakce zúčastňují. K tomu se užívají zkratky  $s$  (pevná fáze),  $l$  (tekutá fáze),  $g$  (plynná fáze),  $aq$  (rozpuštěn ve vodě) apod. Fázové rozhraní se vyjadřuje symbolem  $/$ , elektrolytický můstek symbolem  $//$ , přičemž obsah můstku nebývá uváděn. Jako příklady označování elektrochemických polovičních reakcí lze uvést



(atom železa v oxidačním stupni II přijme dva elektrony a redukuje na železné elektrodě na neutrální atom),

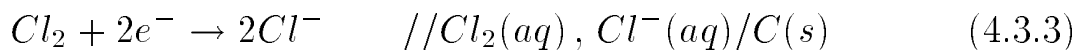


(atom chromu v oxidačním stupni III přijme na platinové elektrodě elektron a stane se z něj atom chromu v oxidačním stupni II),





(molekula chloridu stříbrného přijme na záporné elektrodě jeden elektron a rozpadne se na aniont chloru, který je pohlcen vodným roztokem a na neutrální atom stříbra),

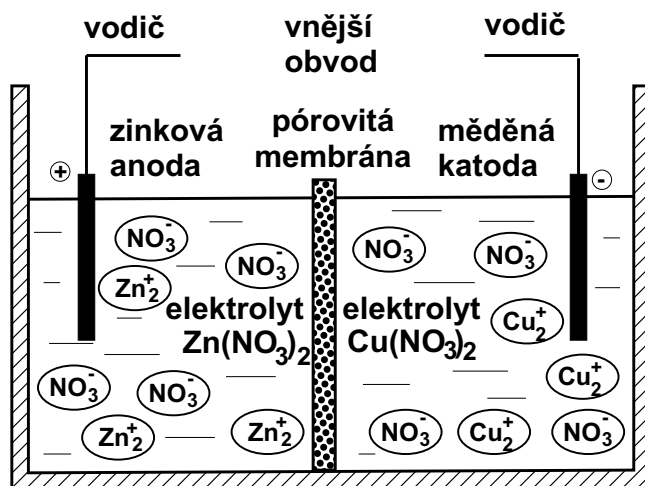


(molekula chloru rozpuštěného v roztoku přijme na uhlíkové elektrodě dva elektrony a rozpadne se na dva anionty chloru, které jsou znovu pohlceny vodným roztokem).

Při tomto způsobu zápisu polovičních reakcí je třeba dodržovat určité konvence. Od roku 1958 se popisují vždy ve směru redukce. Pouze při zápisu celé redoxní reakce lze použít oba styly (od oxidace k redukci nebo od redukce k oxidaci).

#### 4.3.3. VZNIK ELEKTROCHEMICKÉHO ČLÁNKU

Poloviční reakce, při níž dochází k transportu iontů z povrchu elektrody do roztoku, se odehrává v tak malém prostoru, že neexistuje způsob, jak měřit příslušné veličiny, nebo řídit její rychlost. Jestliže však máme k dispozici dvě rozhraní typu kov-roztok, lze jednoduše měřit potenciální rozdíl mezi nimi. Takovému uspořádání říkáme elektrochemický článek. Typický článek může sestávat ze dvou elektrod vyrobených např. ze zinku a mědi, z nichž každá je ponořena do roztoku obsahujícího sůl (např. dusičnan) téhož kovu (obr. 4.3.2). Oba roztoky jsou odděleny pórovitou bariérou nebo solným můstkem, který zabraňuje jejich rychlému smísení, ale dovoluje difúzi jednotlivých iontů. Na obou rozhraních probíhají poloviční reakce: zinková elektroda se rozpouští podle rovnice (4.3.1) a na měděné elektrodě lze pozorovat jev podobný.



Obr. 4.3.2: Elektrochemický článek

Pokud by naznačená soustava nebyla ovlivňována zvenčí, obě polo-

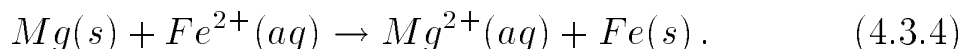
viční reakce by probíhaly jen v malém měřítku a po krátké době by se zastavily. Jestliže však spojíme obě elektrody vnějším vodičem, nadbytečné elektrony, které vznikají při rozpouštění zinku, se tímto vodičem přemístí k měděné elektrodě, kde jsou v blízkosti povrchu přijímány kationty  $Cu^{2+}$ ; ty se po jejich přijetí mění na neutrální atomy.

Elektrochemický článek může působit jako zdroj elektrické energie a napájet vnější spotřebič, nebo naopak může sám spotřebič představovat (je napájen z vnějšího zdroje). Jestliže elektromotorická síla vnějšího zdroje je vyšší než elektromotorická síla článku, je takový článek nazýván elektrolytický, je-li naopak vyšší elektromotorická síla článku, jedná se o článek galvanický. V elektrolytických člancích neprobíhají reakce spontánně a jsou vynuceny dodáním elektrické energie z vnějšího zdroje. V galvanických člancích probíhají naopak reakce spontánně a jejich výsledkem je produkce elektřiny.

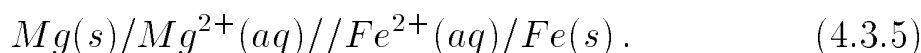
Reakce uvnitř článku se ve všech případech řídí příslušnou stechiometrií a Faradayovými zákony uvedenými v kapitole 4.1. Elektromotorická síla článku se také označuje jako reverzibilní potenciální rozdíl.

Elektrochemický článek již může být dobře řízen. Je-li vnější obvod přerušen, reakce prakticky ustává. Vložíme-li do vnějšího obvodu proměnný rezistor, lze reakci řídit i jeho změnou. Připojíme-li článek k baterii, lze reakci buď zesilovat, nebo změnit její směr.

Rozeberme si nyní z hlediska probíhajících reakcí příklad článku, v němž ve vodném roztoku probíhá na elektrodách spontánní děj



Tuto reakci lze zapsat ve tvaru



Železo ve druhém oxidačním stupni na katodě redukuje, takže tato reakce se zapisuje vpravo. Elektrony se pohybují vnějším obvodem zleva doprava, anionty postupují v elektrolytu zprava doleva a kationty zleva doprava. V dalším textu se budeme zabývat pohybem iontů v elektrolytu.

#### 4.3.4. TRANSPORT NÁBOJE UVNITŘ ČLÁNKU

Jak již bylo naznačeno, článek podle obr. 4.3.2 pracuje za dvou podmínek. První je existence vnějšího obvodu, druhou kontakt obou elektrolytů. Nyní si podrobněji rozeberme, jaké děje vlastně v roztocích probíhají. Kladný náboj (ve formě kationtů  $Zn^{2+}$ ) je do elektrolytu přiváděn vlevo a odváděn (ve formě  $Cu^{2+}$ ) vpravo. Přebytké elektrony jsou

transportovány vnějším vodičem zleva doprava. Aby reakce probíhala spojitě, musí být kladné ionty uvnitř elektrolytu rovněž transportovány zleva doprava, tedy z levé půle článku do pravé. Je však třeba si uvědomit, že oba roztoky obsahují kromě kladných iontů  $Zn^{2+}$  a  $Cu^{2+}$  i záporné ionty  $NO_3^-$ . Přebytek kladných iontů  $Zn^{2+}$  v levé polovině může být tedy kompenzován jednak jejich proniknutím do pravé poloviny, ale také driftem záporných iontů  $NO_3^-$  do poloviny levé. Experimenty prokazují, že se tak děje oběma způsoby a relativní množství přepraveného náboje závisí na relativních pohyblivostech obou typů iontů. Relativní pohyblivost iontů je vlastně rychlost, kterou jsou ionty schopny pohybovat se v daném roztoku. Poněvadž záporné ionty většinou bývají větší než kladné, mívají nižší pohyblivost a množství přepraveného záporného náboje je tudíž menší.

## 4.4. ELEKTROCHEMICKÉ POTENCIÁLY

### 4.4.1. STANDARDNÍ ELEKTRODOVÉ POTENCIÁLY

Jednou z nejdůležitějších fyzikálních veličin, kterou je elektrochemický článek charakterizován, je jeho napětí naprázdno. Toto napětí je dáno rozdílem potenciálů obou elektrod a tedy rozdílem potenciálů obou poločlánků

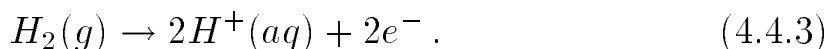
$$E = \Delta V = V_l - V_p, \quad (4.4.1)$$

kde  $V_l$  je potenciál levé elektrody a  $V_p$  potenciál pravé elektrody. Jestliže potenciál levého poločlánku označíme  $V_{lr}$  ( $V_{lr} = V_l - V_r$ , kde  $V_r$  je potenciál roztoku) a podobně potenciál pravého poločlánku  $V_{pr} = V_p - V_r$ , lze psát

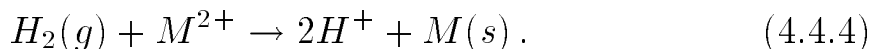
$$E = \Delta V = V_{lr} - V_{pr}. \quad (4.4.2)$$

Potenciály jednotlivých poločlánků nejsou přímo měřitelné. Kdybychom jeden vývod z voltmetru připojili ke kovové elektrodě a druhý ponořili do roztoku, vznikl by totiž další poločlánek z ponořeného kovového vodiče.

Skutečnost, že potenciál poločlánku není přímo měřitelný, nám však nezabraňuje, abychom jej nedefinovali a nepracovali s ním. Jestliže totiž nemůžeme stanovit jeho velikost, můžeme jej alespoň srovnávat s potenciály jiných poločlánků. Přijmeme-li předpoklad, že potenciál referenčního poločlánku je nulový a měříme-li potenciály jiných systémů vůči němu, měříme ve skutečnosti relativní poločlánekový potenciál. Jako referenční článek se užívá poločlánek charakterizovaný reakcí

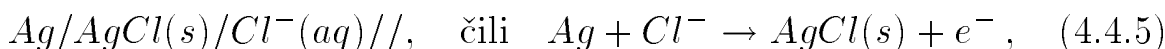


Jedná se o vodíkovou elektrodu, která se za standardních podmínek označuje zkratkou SVE (standardní vodíková elektroda). Pokud nyní chceme měřit relativní potenciál jiného poločlánku, např. typu  $M^{2+}/M$ , zkonstruujeme článek  $Pt/H_2(g)/H^+(aq)//M^{2+}(aq)/M(s)$ , v němž probíhá reakce

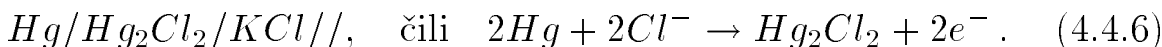


Vzhledem k tomu, že potenciál  $V_p = 0$ , je podle (4.4.2)  $E = V_l$ , což je přímo potenciál poločlánku  $//M^{2+}/M(s)$ . Pokud provedeme řadu měření na dalších uspořádáních, můžeme sestavit tabulku 4.1, v níž jsou vybrané poločlánkové potenciály seřazeny podle velikosti. Tyto potenciály se označují symbolem  $E^0$  a jsou uvedeny pro standardní podmínky ( $T = 25^0 \text{ C}$ ,  $p = 1 \text{ Pa}$ ), přičemž příslušné roztoky mají molární koncentraci.

V mnoha elektrochemických experimentech ovšem nelze SVE použít, např. z důvodů vysoké reaktivity vodíku. Pak se použije jiná elektroda, jejíž potenciál je přesně znám. Podmínkou je, aby její údržba byla co nejjednodušší a potenciál stabilní. Obvyklý je například již dříve zmíněný systém

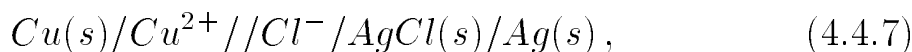


kde elektroda sestává ze stříbrného drátu potaženého chloridem stříbrným. Další referenční elektrodou může být kalomelová elektroda, na níž probíhá reakce

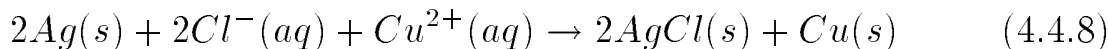


Potenciály obou těchto systémů byly vůči SVE stanoveny s velmi vysokou přesností (0.2221 a 0.2680 V).

Známe-li standardní potenciály dvou polovičních reakcí, můžeme snadno určit potenciální rozdíl odpovídajícího článku. Pro článek o schématu



kteřý je popsáný redoxní rovnicí



z tabulky dostáváme  $E = 0.337 - 0.222 = 0.115 \text{ V}$ . Poněvadž tento potenciál je kladný, probíhá reakce zleva doprava a elektrony putují od měděné elektrody k elektrodě stříbrné. Tímto způsobem se určuje napětí naprázdno všech systémů.

Tab. 4.1: Vybrané elektrodové potenciály za stand. podmínek

| Poloviční reakce  | $E^0$ (V) |
|---|-----------|
| $Na^+ + e^- \rightarrow Na(s)$  | -2.71     |
| $Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn(s)$                                    | -1.029    |
| $Fe(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Fe(s) + 2(OH)^-$                      | -0.877    |
| $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$                             | -0.828    |
| $Zn^{2+} + e^- \rightarrow Zn(s)$                                     | -0.763    |
| $Fe(OH)_3(s) + e^- \rightarrow Fe(OH)_2(s) + OH^-$                    | -0.56     |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$                                    | -0.44     |
| $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd(s)$                                    | -0.409    |
| $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$                                    | -0.126    |
| $Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$                                  | -0.10     |
| $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe(s)$                                    | -0.016    |
| $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$                                      | 0.000     |
| $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$                                      | 0.158     |
| $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(g)$                           | 0.222     |
| $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(g) + 2Hg(l)$                    | 0.268     |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$                                    | 0.337     |
| $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$                             | 0.401     |
| $I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(s)$                                   | 0.535     |
| $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu(s)$  | 0.552     |
| $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-$                 | 0.59      |
| $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$                           | 0.771     |
| $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$  | 0.799     |
| $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$                              | 1.229     |
| $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$                   | 1.23      |
| $Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(g)$                                 | 1.358     |
| $Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au(s)$                                    | 1.50      |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$                   | 1.51      |
| $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$                                   | 1.61      |
| $PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 6H_2O$ | 1.685     |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$                              | 1.776     |

#### 4.4.2. POTENCIÁL A VOLNÁ ENERGIE

Z předchozích úvah je zřejmé, že potenciální rozdíl mezi oběma elektrodami v článku je jakousi mírou náchylnosti k tomu, že zde začne probíhat příslušná reakce. Čím vyšší je kladný potenciál článku, tím vyšší je

tendence k tomu, že reakce probíhá zleva doprava. Přitom samozřejmě dochází ke změně volné energie soustavy. Tato změna se označuje  $\Delta G^0$  a s potenciálem  $E^0$  je svázána jednoduchým vztahem

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \quad (4.4.9)$$

kde  $z$  označuje počet molů náboje a  $F$  je Faradayova konstanta.

Záporné znaménko v rovnici (4.4.9) naznačuje, že kladný potenciál článku vyvolává záporné změny volné energie a průběh reakce je tedy zleva doprava. Při pohybu elektrického náboje  $q$  mezi místy s rozdílem potenciálů  $E^0$  je nutno vykonat práci o velikosti  $qE^0$ . Pravá strana rovnice (4.4.9) tedy určuje práci nutnou k přemístění  $z$  molů náboje mezi takovými místy.

Ilustrujme si nyní vztah (4.4.9) na příkladu. Jak dlouho může udržet článek  $Cu/Zn$  v provozu 60 W lampičku, jestliže předpokládáme, že se v článku přemění 1 mol výchozí látky a svorkové napětí článku je 90%  $E^0$ ?

Nejprve odečteme z tab. 4.1 hodnoty  $E^0(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) = 0.337$  V a  $E^0(Zn(s)/Zn^{2+}(aq)) = -0.76$  V; odtud  $E^0$  článku =  $0.337 - (-0.76) = 1.097$  V. Využitelné napětí článku je tudíž  $0.9 \times 1.097 = 0.9873$  V. Poněvadž reakce se zúčastní 1 mol látky (a tedy 2 moly elektronů), je celkový přemístěný náboj  $2 \times 96467 = 192934$  C. Volná energie využitelná pro napájení lampičky činí podle (4.4.9)  $2 \times 96467 \times 0.9873 = 190484$  J. 60 W lampička by tedy vydržela svítit  $190484/60 = 3175$  s = 53 minut.

#### 4.4.3. NERNSTOVA ROVNICE

Standardní potenciály, které byly diskutovány v předchozích kapitolách, se týkaly článků, v nichž se všechny rozpuštěné látky vyznačovaly efektivní koncentrací jednoho molu. Podobně tlak všech plynů, které se zúčastňovaly elektrodových reakcí, se předpokládá 1 Pa. Pokud dojde ke změně koncentrací, tlaků, teplot apod., potenciál článku  $E^0$  se bude určitým způsobem měnit. Tuto změnu jako první podchytil německý chemik Walther Nernst a popsal ji rovnicí

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(RED)}{a(OX)}, \quad (4.4.10)$$

kde  $R = 8.31451$  J/mol K je univerzální plynová konstanta,  $T$  je teplota v K,  $z$  je počet elementárních nábojů zúčastňujících se elektrodové reakce a  $F$  je Faradayova konstanta. Veličina  $a(RED)$  označuje souhrnnou

chemickou aktivitu všech látek které redukují a  $a(OX)$  stejnou aktivitu látek, které oxidují. Tyto aktivity u tuhých a kapalných látek jsou rovny přibližně jedné, u látek plyných se rovnají jejich parciálním tlakům. Při 25<sup>o</sup> C lze rovnici (4.4.10) přepsat do tvaru

$$E = E^0 - \frac{0.05915}{z} \log \frac{a(RED)}{a(OX)}. \quad (4.4.11)$$

Pro ilustraci použití Nernstovy rovnice jsou uvedeny dva příklady.

1. Pro elektrodovou reakci  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$  ( $E^0 = 0.768$  V) platí:

$$E = 0.768 - \frac{0.05915}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]},$$

kde hranaté závorky určují příslušné koncentrace.

2. Pro elektrodovou reakci  $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$  ( $E^0 = -0.4089$  V) platí:

$$E = -0.4089 - \frac{0.05915}{1} \log \frac{[Fe]}{[Fe^{2+}]};$$

vzhledem k tomu, že  $Fe$  je tuhá látka, je její koncentrace rovna jedné, takže

$$E = -0.4089 + 0.05915 \log [Fe^{2+}].$$

Snadno lze ukázat, že elektrodový potenciál je současně funkcí pH roztoku.

## 4.5. TYPY ELEKTROD A ELEKTRODOVÝCH REAKCÍ

Elektrody lze dělit podle řady hledisek. Jedno z nich bere v úvahu povahu látek, které na elektrodách reagují, jiné složitost reakcí, které na elektrodách probíhají a existují i některá další. Zde se však zaměříme pouze na první dvě zmíněná hlediska.

### 4.5.1. ROZDĚLENÍ PODLE POVAHY LÁTEK

#### 1. Elektrody typu kov-kovový iont

Jedná se o elektrody, na nichž probíhá reakce typu



nebo reakce opačná, přičemž  $k$  je celé číslo a  $M$  označuje kov. Typickým reprezentantem je zinková elektroda, na níž probíhá reakce



## 2. Elektrody typu iont-iont

Na mnoha elektrodách probíhají reakce, při nichž vstupní látkou i výstupním produktem jsou ionty. Tak například inertní platinovou elektrodu lze použít k redukci kationtů železa o oxidačním stupni III na kationty o oxidačním stupni II, tedy



kterou lze zapsat též jako

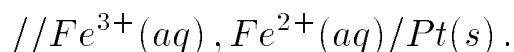
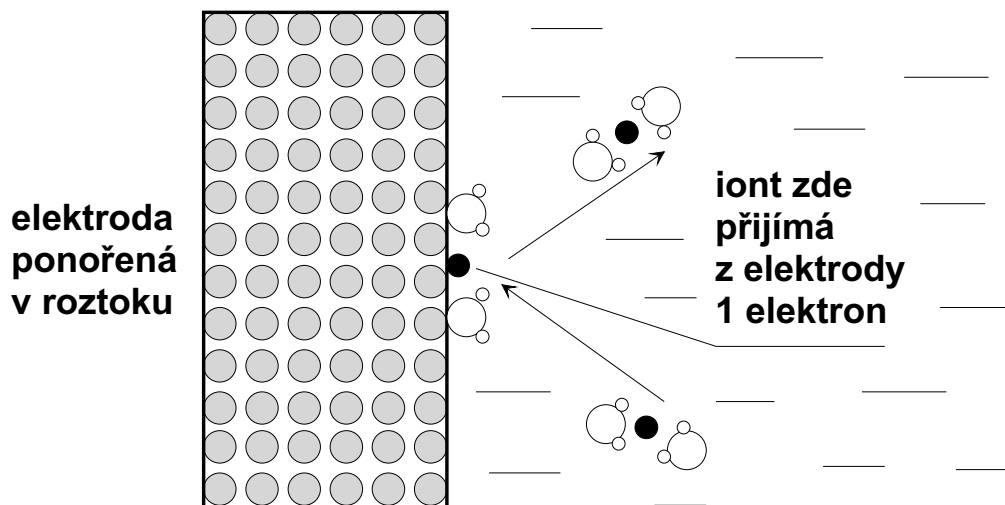


Schéma reakce plyne z obr. 4.5.1.



Obr. 4.5.1: Redukce kationtů železa na platinové elektrodě

Reakce probíhá na povrchu elektrody. Kationt  $Fe^{3+}$  je přitažen k povrchu elektrody elektrostatickými a van der Waalsovými silami. V tomto okamžiku jsou molekuly vody, které každý iont obklopují, dočasně odstraněny (což je proces, který spotřebovává určitou energii). Poté iont přijme z povrchu elektrody jeden elektron (což se děje tunelovým efektem), odtrhne se a znovu se obklopí molekulami vody. Čím větší energie je k ionizaci zapotřebí, tím probíhá proces pomaleji (iont se na povrchu elektrody neudrží dostatečně dlouho, aby zmíněný elektron stačil přijmout).

## 3. Elektrody typu plyn

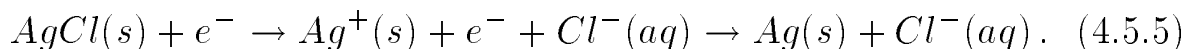
Některé elektrodové reakce zahrnují plynné složky jako např.  $O_2$ ,  $H_2$  nebo  $Cl_2$ . Taková reakce rovněž musí probíhat na povrchu inertního vodiče, jako je platina. Jednou z typických reakcí značné důležitosti je oxidace chlorových aniontů za vzniku molekulárního plynného chloru



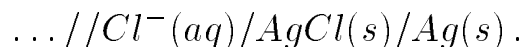


## 4. Elektrody typu nerozpustná sůl

Typickým zástupcem tohoto typu elektrody je stříbrný drát potažený tenkou vrstvou chloridu stříbrného  $AgCl$ , který je ve vodě nerozpustný. Elektrodová reakce spočívá v oxidaci a redukci stříbra



Poloviční článek s touto elektrodou lze tedy reprezentovat zápisem



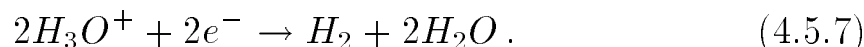
### 4.5.2. ROZDĚLENÍ PODLE SLOŽITOSTI REAKCÍ

#### 1. Elektrody prvního druhu

U elektrod prvního druhu se ustavuje rovnováha mezi kovovou elektrodou a roztokem kationtů kovu, nebo nekovem a příslušnými anionty v roztoku. Obecně lze říci, že děj na takové elektrodě lze popsat jedinou elementární reakcí. Příkladem takové elektrody je poločlánek



Kationtovou elektrodou je však i vodíková elektroda. Je to vratná plynová elektroda, na níž se ustavuje rovnováha mezi plynným vodíkem a oxoniovými ionty v roztoku. Tuto rovnováhu zprostředkuje platinová elektroda potažená platinovou černí. Na povrchu elektrody se ustavuje potenciál podle rovnice



Příkladem aniontové elektrody je elektroda chlorová, na níž probíhá reakce



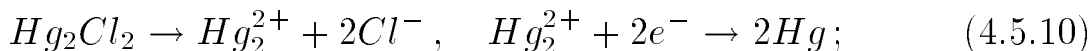
nebo kyslíková elektroda charakterizovaná dějem



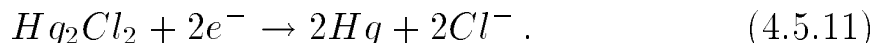
#### 2. Elektrody druhého druhu

Zde je možno úhrnný děj v poločlánku rozdělit na dvě elementární reakce. Nejznámějšími reprezentanty této skupiny jsou kalomelová elektroda a chloridostříbrná elektroda. Jde tedy o elektrody tvořené kovem

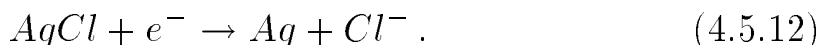
pokrytým některou z jeho málo rozpustných solí a ponořené do roztoku, který obsahuje stejné anionty, jako tato sůl. Příkladem je kalomelová elektroda v nasyceném roztoku  $KCl$ , jejíž potenciál je 0.242 V. Probíhají zde reakce:



úhrnný děj se tedy popíše rovnicí



Podobně na chloridstříbrné elektrodě probíhá úhrnná reakce



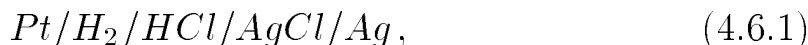
K elektrodám druhého druhu patří také elektrody typu kov—nerozpustný oxid. Příkladem je elektroda  $Sb/Sb_2O_3/OH^-$ . Antimonová tyčinka se pokryje tenkou vrstvou oxidu a ponoří se do roztoku obsahujícího ionty  $OH^-$ . Oxidaci probíhající na elektrodě lze vyjádřit ve tvaru



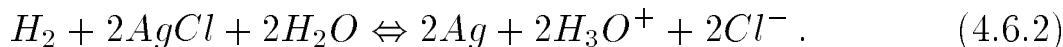
Existují i elektrody třetího druhu, jejichž stavba a příslušné reakce jsou popsány ve speciální literatuře.

## 4.6. VRATNOST ELEKTROCHEMICKÝCH REAKCÍ

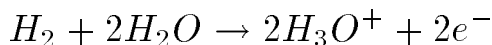
Některé elektrochemické články mohou pracovat vratně, děje v jiných jsou nevratné. Ve většině případů se reverzibilita článku musí vyšetřit experimentálně. Aby byl článek vratný, musí na obou jeho elektrodách probíhat vratné děje a rovněž v prostoru mezi elektrodami se nesmí vyskytovat žádné zdroje nevratných procesů. Příkladem vratného článku je soustava



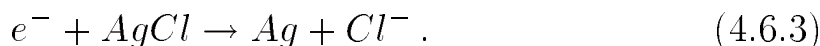
kde probíhá reakce



Na katodě dochází k uvolňování elektronů za současné oxidace vodíku na oxoniový iont

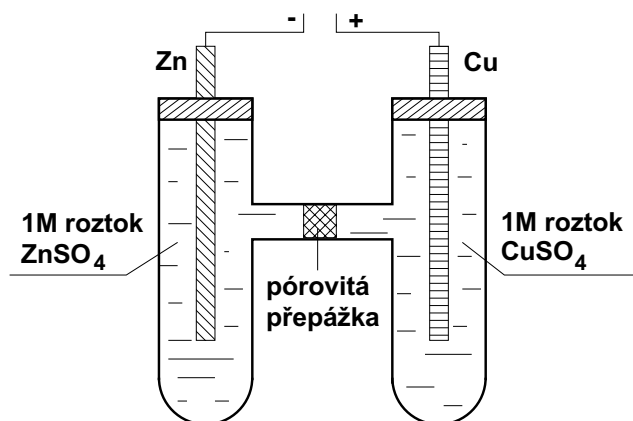


a elektrony uvolněné na katodě se spotřebují k redukci na anodě



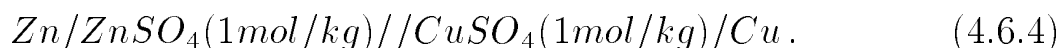
Elektromotorické napětí tohoto článku při 25<sup>0</sup> C a koncentraci 1 mmol  $HCl/dm^3$  je 0.5795 V. Reakce probíhá zleva doprava a článek produkuje elektrickou energii. Připojíme-li článek k vnějšímu zdroji napětí (jehož hodnota je vyšší než 0.5795 V a které má opačný směr), začne reakce probíhat zprava doleva. Podmínka vratnosti článku je dokonale splněna.

Vratné články se obvykle vyznačují tím, že mají společný elektrolyt pro obě elektrody. Naopak, řada nevratných článků se vyznačuje tím, že se v nich vyskytuje kapalinové rozhraní mezi elektrolyty (obr. 4.6.1).



Obr. 4.6.1: Schéma nevratného článku

Na obrázku je znázorněn článek Daniellův popsáný diagramem

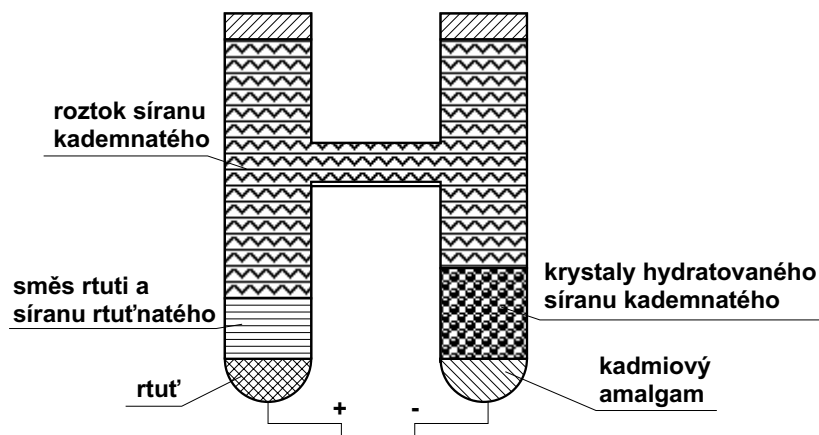


Fázové rozhraní mezi roztoky síranu zinečnatého a měďnatého se realizuje pórovitou překážkou, která sice umožňuje elektrický kontakt obou roztoků, ale zabraňuje jejich nadměrnému míšení difúzí. Necháme-li článkem protékat proud zleva doprava, jsou přes toto rozhraní přenášeny ionty  $Zn^{2+}$  a  $SO_4^{2-}$ . Pokud zvýšíme kompenzační napětí tak, že směr proudu obrátíme, budou přes rozhraní přenášeny ionty  $Cu^{2+}$  a  $SO_4^{2-}$ ; je zřejmé, že proces je nevratný.

## 4.7. ETALONOVÉ ČLÁNKY

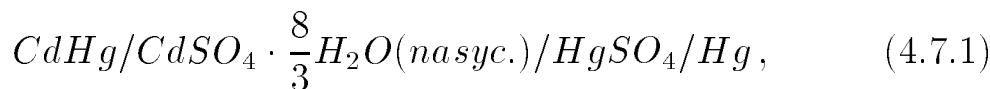
Standardním etalonem je článek Westonův, vyráběný podle mezinárodních předpisů, které byly stanoveny již na konferenci v Londýně v roce 1908. Používá se především tam, kde nejsou velké nároky na odběr proudu, tedy hlavně ke kompenzačním měřením. Rovněž se používá

jako normál pro přesné a stálé napětí při různých laboratorních měřeních. Jeho schéma je na obr. 4.7.1.



Obr. 4.7.1: Schéma Westonova článku

Kladnou elektrodou je čistá rtuť  $Hg$ , zápornou elektrodou je amalgam kadmia  $CdHg$ . Nad kladnou elektrodou je směs síranu rtuťnatého  $HgSO_4$ , nad zápornou jsou krystaly síranu kademnatého  $CdSO_4$ . Zbývající prostor je vyplněn nasyceným roztokem síranu kademnatého. Přívody ke kladné a záporné elektrodě jsou vyrobeny z platiny. Schéma článku lze zapsat jako



kde se v zápisu postupuje od záporné elektrody ke kladné; svislé čáry pak označují fázová rozhraní. Výhodou tohoto článku je skutečnost, že jeho elektromotorické napětí je jen velmi málo závislé na teplotě a je dáno vztahem

$$E_{\vartheta} = E_{20} - 0.000046(\vartheta - 20), \quad (4.7.2)$$

kde  $E_{20}$  označuje svorkové napětí při  $20^{\circ}C$ . Toto napětí bývá od 1.018–1.0198 V; vnitřní odpor je kolem  $500 \Omega$ . Podle odchylek napětí se Westonovy články dělí do tří jakostních tříd a práce s nimi podléhá přísným zásadám (zatěžovací proud do  $1 \mu A$ , provozní teplota od  $4-40^{\circ}C$  atd.). Každý musí mít průvodku s údaji o přesnosti, svorkovém napětí a dalších důležitých parametrech.