

ELEKTROCHEMIE

Elektrochemie se zabývá systémy, v nichž je alespoň jedna složka přítomna ve formě iontů.

Soustavy obsahující ionty jsou vodiče.

Vodiče

- I. třídy = kovy - přenos elektřiny je zajišťován výhradně elektrony,
- II. třídy = elektrolyty - přenos elektřiny je zprostředkován ionty.

1. CHOVÁNÍ IONTŮ V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ

1.1. Základní pojmy a veličiny

Ionty vznikají v roztocích tzv. elektrolytickou disociací.

Elektrolyty

- **silné** - jsou úplně disociovány na ionty,
- **slabé** - v roztoku se ustavuje rovnováha mezi neutrálními molekulami a příslušnými ionty.

Solvatace (hydratace)

Ionty jsou v roztoku obklopeny molekulami polárního rozpouštědla.

Primární solvatační (hydratační) vrstva - molekuly rozpouštědla (vody) jsou k iontu vázány tak silně, že se v elektrickém poli pohybují současně s tímto iontem.

Sekundární solvatační (hydratační) vrstva - další molekuly rozpouštědla (vody) obklopují primární vrstvu, v elektrickém poli se s iontem zpravidla nepohybují.

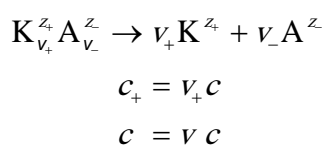
Solvatované kationty a anionty jsou při dostatečném zředění daleko od sebe, takže se svými elektrickými poli navzájem neovlivňují a pohybují se nezávisle na sobě. Při vyšších koncentracích se mezi ionty uplatňují coulombické interakce, které jsou dominantní příčinou odchylek od ideálního chování \Rightarrow při popisu roztoků elektrolytů, a to zejména silných, musíme pracovat s aktivity a nikoliv koncentracemi i v relativně zředěných roztocích.

Analytická koncentrace elektrolytu, koncentrace iontů

Analytická koncentrace = celková látková koncentrace, c , udává látkové množství dané látky rozpuštěné v 1 dm^3 roztoku.

Koncentrace i -tého druhu iontů, c_i , udává látkové množství tohoto druhu iontů v 1 dm^3 roztoku.

Silný elektrolyt $\text{K}_{v_+}^{z_+} \text{A}_{v_-}^{z_-}$ je v roztoku přítomen pouze ve formě iontů \Rightarrow



Slabý elektrolyt je v roztoku přítomen ve formě iontů a neutrálních molekul \Rightarrow vztah mezi analytickou koncentrací a koncentracemi iontů je dán stupněm disociace – viz slabé elektrolyty.

Podmínka elektroneutality

Roztok elektrolytů je z makroskopického hlediska vždy elektroneutrální, tedy obsahuje stejné množství kladných a záporných nábojů. Podmínku elektroneutality vyjadřuje vztah

$$\sum_i c_i z_i = 0 \quad ,$$

ve kterém c_i značí koncentraci i -tého druhu iontů a z_i jeho nábojové číslo.

Aktivita a aktivitní koeficient iontů

Pro aktivitu i -tého druhu iontů, a_i , platí

$$a_i = c_{i,\text{rel}} \gamma_i \quad ,$$

kde $c_{i,rel}$ je relativní koncentrace i -tého druhu iontů ($c_{i,rel} = c_i/c^\ominus$, $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) a γ_i je jeho aktivitní koeficient.

Aktivitní koeficient daného druhu iontů je experimentálně nedostupný. Experimentálně lze stanovit pouze průměrný příspěvek všech druhů iontů daného elektrolytu k neideálnímu chování tohoto elektrolytu v roztoku.

⇓

Střední aktivitní koeficient γ_\pm , střední aktivita a_\pm , střední koncentrace c_\pm

jsou definovány jako geometrické průměry příslušných iontových veličin. Definiční vztahy pro binární elektrolyt $K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$:

$$\gamma_{\pm, K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}}$$

$$a_{\pm, K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}$$

$$c_{\pm, K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-}}$$

Mezi těmito středními veličinami platí analogický vztah jako mezi veličinami iontovými

$$a_\pm = c_{\pm,rel} \gamma_\pm$$

Teorie silných elektrolytů - teoretické odvození vztahu pro aktivitní koeficient

Pro velmi zředěné roztoky byl experimentálně nalezen vztah

$$-\log \gamma_\pm = A |z_+ z_-| \sqrt{I},$$

ve kterém A je konstanta pro dané rozpouštědlo a teplotu a I představuje iontovou sílu roztoku definovanou vztahem

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Vztah pro aktivitní koeficient se později podařilo Debyeovi a Hückelovi odvodit teoreticky a proto se nazývá **Debyeův - Hückelův limitní zákon** (slovo limitní naznačuje, že platí pouze pro $c \rightarrow 0$).

Princip odvození

$$\begin{aligned}\mu_i^{\text{real}} &= \mu_i^{\circ} + RT \ln c_{\text{rel},i} + RT \ln \gamma_i \\ \mu_i^{\text{real}} &= \mu_i^{\text{id}} + RT \ln \gamma_i \\ \underbrace{\mu_i^{\text{real}} - \mu_i^{\text{id}}}_{\Delta \mu_i} &= RT \ln \gamma_i \\ \Delta \mu_i &= \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p} \\ \Delta G_{T,p} &= W_{\text{rev}}^*\end{aligned}$$

⇓

Výraz $(RT \ln \gamma_i)$ představuje práci spojenou s reverzibilním převedením jednotkového látkového množství i -tého druhu iontů z ideálního do reálného roztoku o téže koncentrace \Rightarrow určit γ_i tedy znamená vypočítat tuto práci.

Postup odvození

Zjednodušující předpoklad: mezi ionty v roztoku působí pouze coulombické interakce \Rightarrow člen $(RT \ln \gamma_i)$ tedy představuje elektrickou práci.

Přímý výpočet této práce není možný, ale protože se jedná o výpočet změny stavové veličiny $(\Delta G_{T,p})$, lze celý děj rozložit na sled dějů dílčích a pro ně elektrickou práci vypočítat. Výsledná elektrická práce je pak dána součtem těchto dílčích příspěvků.

Dílčí děje:

- 1) V ideálním roztoku se ionty vybijí \rightarrow vypočte se práce spojená s vybíjením bodových nábojů.
- 2) Přenos do reálného roztoku se uskuteční s nenabitými částicemi \Rightarrow tento krok není spojen s žádnou elektrickou prací.
- 3) V reálném roztoku se vynaložením elektrické práce částice opět nabijí. V reálném roztoku se ionty svými elektrickými poli navzájem ovlivňují. To vyžaduje zavedení určité představy o rozložení nábojů v roztoku \rightarrow **iontová atmosféra** = zhuštění protiiontů okolo centrálního

iontu. Vliv iontové atmosféry na potenciál centrálního iontu lze nahradit působením náboje o opačném znaménku, ale stejné velikosti jako má centrální ion, rozprostřeného na kulové ploše. Poloměr této kulové plochy – iontové atmosféry – je závislý na teplotě, iontové síle roztoku a permitivitě rozpouštědla.

Výsledek odvození pro aktivitní koeficient i -tého druhu iontů

$$-\log \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I}$$

Odtud pro střední aktivitní koeficient dostaneme

$$-\log \gamma_{\pm} = A|z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Konstanta A má pro vodné roztoky při teplotě 25°C hodnotu $0,509 (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2}$.

Debyeův- Hückelův limitní zákon je hrubou aproximací, lze jej použít přibližně do iontových sil $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Přesnější výpočty vedou na Debyeův- Hückelův rozšířený vztah

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}},$$

ve kterém B je konstanta, která má pro vodu a teplotu 25°C hodnotu $3,29 (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$, a představuje efektivní průměr iontu (střední vzdálenost, na kterou se ke středu centrálního iontu mohou přiblížit středy protiiontů). Vzhledem k průměrné hodnotě veličiny $a \approx 0,5 \text{ nm}$ se velmi často používá vztah

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$$

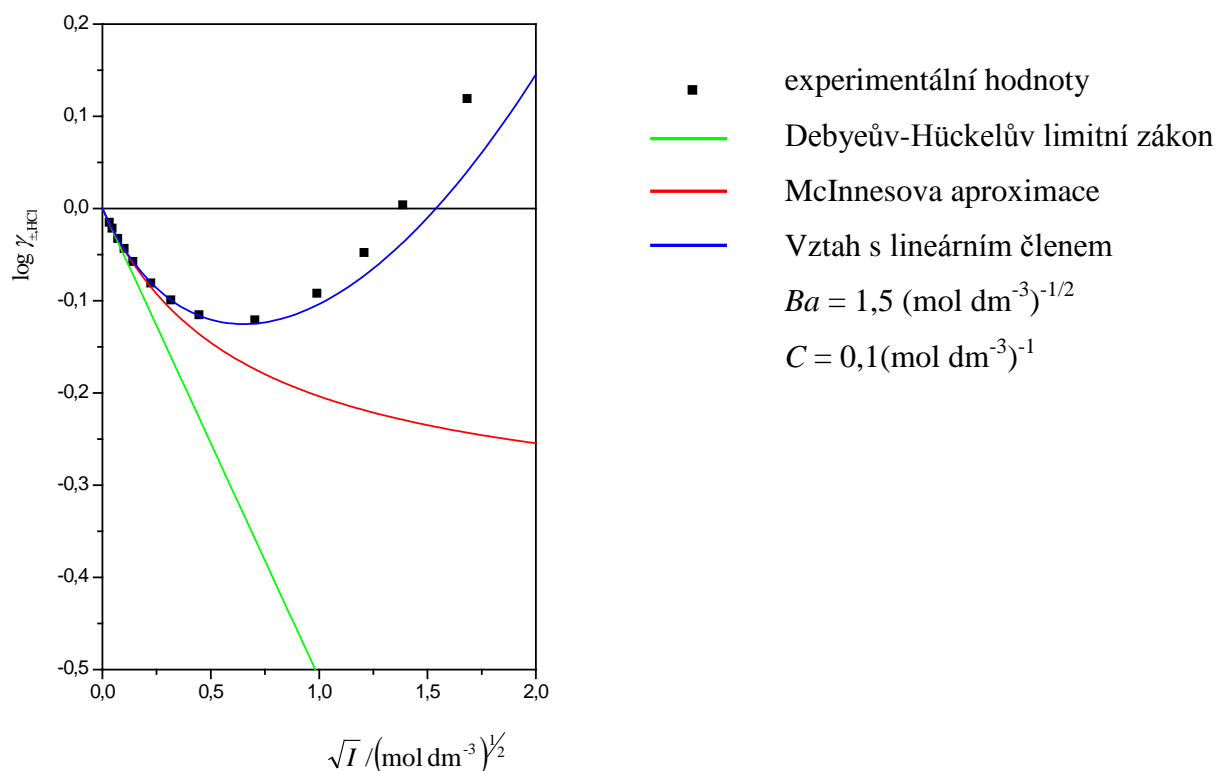
označovaný jako **McInnesova aproximace**. Použitelnost tohoto vztahu je přibližně do iontových sil $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Další zpřesnění → Debyeův- Hückelův rozšířený vztah s lineárním členem

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - CI$$

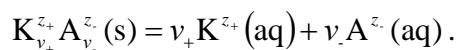
Jedná se o semiempirický vztah, parametry a a C je nutno zjistit experimentálně.

Závislost středního aktivitního koeficientu HCl na iontové síle roztoku



Málo rozpustné silné elektrolyty

V nasyceném roztoku se ustavuje rovnováha mezi nerozpuštěným elektrolytem a jeho ionty v roztoku



Tuto rovnováhu lze popsat rovnovážnou termodynamickou konstantou, která se označuje jako produkt (součin) rozpustnosti, P ,

$$P = a_+^{v_+} a_-^{v_-} .$$

Míru rozpustnosti dané látky můžeme také charakterizovat molární rozpustností, s , která vyjadřuje celkovou látkovou molární koncentraci daného elektrolytu v nasyceném roztoku.

Jaký je vztah mezi rozpustností a produktem rozpustnosti?

Za předpokladu ideálního chování iontů v nasyceném roztoku platí

$$P = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = c_{\text{rel},+}^{v_+} c_{\text{rel},-}^{v_-} = (v_+ s_{\text{rel}})^{v_+} (v_- s_{\text{rel}})^{v_-} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} s_{\text{rel}}^{v_+ + v_-},$$

kde $s_{\text{rel}} = s/c^\ominus$.

Jak lze ovlivnit rozpustnost málo rozpustného elektrolytu?

- 1) Teplotou – produkt rozpustnosti je funkcí teploty - vliv teploty závisí na hodnotě rozpouštěcí entalpie – viz Termodynamika, Ovlivňování rovnovážného složení.
- 2) Přídavkem elektrolytu se společným iontem - viz Termodynamika, Ovlivňování rovnovážného složení.
- 3) Přídavkem indiferentního elektrolytu (elektrolytu, který nemá žádný společný ion s daným málo rozpustným elektrolytem) → dojde ke zvýšení iontové síly roztoku a tím ke snížení hodnot aktivitních koeficientů.

1.2. Rovnováhy v roztocích slabých elektrolytů

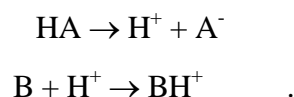
= rovnováhy v roztocích slabých kyselin a zásad

Teorie kyselin a zásad

jsou teorie, které definují, co je kyselina a co je zásada. Ve fyzikální chemii používáme Brönstedovu teorii.

Brönstedova teorie

Kyselina je látka odštěpující v roztoku proton, zásadou je látka schopná vázat proton:



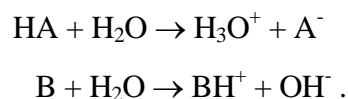
Anion kyseliny A^- je zásadou konjugovanou k dané kyselině HA , protonizovaná báze BH^+ je kyselinou konjugovanou k dané bázi B .

Proton neexistuje samostatně v roztoku \Rightarrow reakce se tedy musí účastnit dva konjugované páry

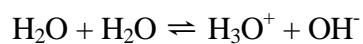


Protolytické reakce mohou proběhnout mezi kyselinou resp. bází a polárním rozpouštědlem.

Ve vodných roztocích probíhají reakce:



Rozpouštědlo, které je schopno přijímat i odštěpovat proton, se nazývá amfiprotní a podléhá tzv. autoprotolýze:



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1 \text{ a je prakticky konstantní}$$

$$K_v = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

K_v – iontový součin vody

Roztoky, ve kterých platí:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} > a_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} < a_{\text{OH}^-}$$

se nazývají:

neutrální,

kyselé,

zásadité.

Aktivita oxoniových iontů se pohybuje v rozmezí mnoha řádů \Rightarrow bylo nadefinováno pH

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Slabé kyseliny a zásady

Slabé kyseliny	Slabé zásady	
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$	$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$
$K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$	$K_B = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$	$K_A = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{BH}^+}}$
	$K_A K_B = K_v$ $\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_v$	
$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$	$c = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$	
$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c}$	$\alpha = \frac{[\text{BH}^+]}{c}$	
1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$	1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$	1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$
$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}} [\text{A}^-]_{\text{rel}}}{[\text{HA}]_{\text{rel}}}$	$K_B = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{rel}} [\text{OH}^-]_{\text{rel}}}{[\text{B}]_{\text{rel}}}$	$K_A = \frac{[\text{B}]_{\text{rel}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}}{[\text{BH}^+]_{\text{rel}}}$
$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}} \alpha}{1 - \alpha}$ viz graf α vers. pH	$K_B = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{rel}} \alpha}{1 - \alpha}$	$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}} (1 - \alpha)}{\alpha}$
2. předpoklad: $[\text{H}_3\text{O}^+] \equiv [\text{A}^-]$	2. předpoklad: $[\text{BH}^+] \equiv [\text{OH}^-]$	prakticky nelze předpokládat $[\text{B}] \equiv [\text{H}_3\text{O}^+]$
$K_A = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha}$ viz graf α vers. c_{rel}	$K_B = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha}$	
3. předpoklad: $\alpha \ll 1$	3. předpoklad: $\alpha \ll 1$	
$K_A \doteq c_{\text{rel}} \alpha^2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}^2}{c_{\text{rel}}}$	$K_B \doteq c_{\text{rel}} \alpha^2 = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{rel}}^2}{c_{\text{rel}}}$	
$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log c_{\text{rel}})$	$\text{pH} = \text{p}K_v - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \log c_{\text{rel}})$	

K_A – aciditní disociační konstanta, u slabých bází K_A představuje aciditní disociační konstantu kyseliny konjugované k dané bázi

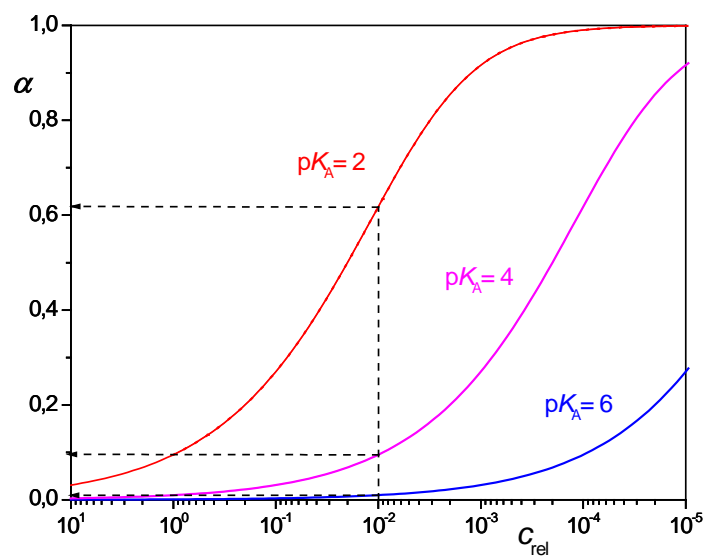
K_B – bazická disociační konstanta

Závislost stupně disociace slabých jednosytných kyselin HA na jejich analytické koncentraci

Zjednodušující předpoklady: $\forall i: \nu_i = 1$, $[A^-] = [H_3O^+]$

$$K_A = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A c_{\text{rel}}}}{2c_{\text{rel}}}$$



$$c_{\text{rel}} = 0,01 K_A \quad \alpha = 0,99$$

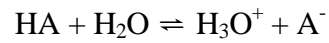
prakticky úplně disociovaný elektrolyt

$$c_{\text{rel}} = 10^4 K_A \quad \alpha = 0,01$$

prakticky nedisociovaný elektrolyt

S klesající koncentrací se zvyšuje disociace, u velmi slabých elektrolytů však úplné disociace nelze dosáhnout pouze zředěním.

Závislost stupně disociace slabé kyseliny na pH roztoku - ovlivňování disociačních rovnováh

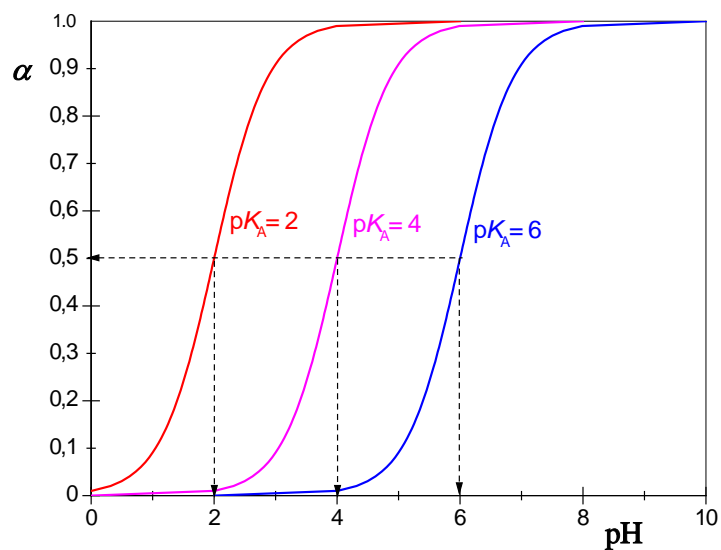


Odčerpáním H_3O^+ další neutrální molekuly HA rozdisociují, přidáním H_3O^+ je naopak disociace kyseliny potlačena $\Rightarrow \alpha$ závisí na pH roztoku.

Zjednodušující předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}} \alpha}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{K_A}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_A \rightarrow \alpha = 0,5$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - 1 \rightarrow \alpha \approx 0,1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - 2 \rightarrow \alpha \approx 0,01$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + 1 \rightarrow \alpha \approx 0,9$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + 2 \rightarrow \alpha \approx 0,99$$

Hydrolyza solí

Hydrolyze podléhají soli, jejichž kation přísluší slabé bázi a/nebo anion slabé kyseliny.

Hydrolyza soli je reakce soli s vodou za vzniku neutrálních molekul příslušného slabého elektrolytu. Důsledkem hydrolyzy soli slabé kyseliny a silné zásady (např. octan sodný) je alkalický roztok



naopak roztok soli silné kyseliny a slabé zásady (např. chlorid amonný) vykazuje kyselou reakci



<u>Sůl slabé kyseliny HA a silné zásady</u>	<u>Sůl silné kyseliny a slabé zásady B</u>
$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$	$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$
$K_{\text{H}} = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-}}$ $K_{\text{H}} = \frac{K_{\text{v}}}{K_{\text{A}}(\text{HA})}$	$K_{\text{H}} = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{BH}^+}}$ $K_{\text{H}} \equiv K_{\text{A}}(\text{BH}^+)$
$c = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$	$c = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$
$\gamma = \frac{[\text{HA}]}{c}$	$\gamma = \frac{[\text{B}]}{c}$
1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$	1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$
$K_{\text{H}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{rel}} [\text{OH}^-]_{\text{rel}}}{[\text{A}^-]_{\text{rel}}}$	$K_{\text{H}} = \frac{[\text{B}]_{\text{rel}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}}{[\text{BH}^+]_{\text{rel}}}$
2. předpoklad: $[\text{HA}] \equiv [\text{OH}^-]$	2. předpoklad: $[\text{B}] \equiv [\text{H}_3\text{O}^+]$
$K_{\text{H}} = \frac{c_{\text{rel}} \gamma^2}{1 - \gamma}$	$K_{\text{H}} = \frac{c_{\text{rel}} \gamma^2}{1 - \gamma}$
3. předpoklad: $\gamma \ll 1$	3. předpoklad: $\gamma \ll 1$
$K_{\text{H}} = c_{\text{rel}} \gamma^2 = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{rel}}^2}{c_{\text{rel}}}$	$K_{\text{H}} = c_{\text{rel}} \gamma^2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}^2}{c_{\text{rel}}}$
$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{\text{v}} + \text{p}K_{\text{A}}(\text{HA}) + \log c_{\text{rel}}]$	$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{\text{A}}(\text{BH}^+) - \log c_{\text{rel}}]$

<u>Sůl slabé kyseliny HA a slabé zásady B</u>
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$
$pH \doteq \frac{1}{2} [pK_A(HA) + pK_A(BH^+)]$

K_H – rovnovážná konstanta hydrolýzy, γ - stupeň hydrolýzy, c – analytická koncentrace soli

Splnění 1. a 2. zjednodušujícího předpokladu nelze obecně očekávat \Rightarrow výsledné vztahy pro výpočet pH je nutno brát pouze jako přibližné.

Hydrolýzu solí musíme vzít v úvahu při acidobazických titracích, indikujeme-li bod ekvivalence acidobazickým indikátorem.

Pufry

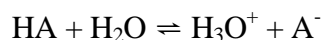
nebo-li tlumivé roztoky, jsou roztoky, které jsou schopny tlumit výkyvy pH při přidavku oxoniových či hydroxidových iontů.

Tuto vlastnost vykazují roztoky

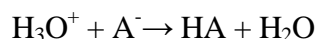
- slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou – tzv. kyselé pufry,
- slabé báze a její soli se silnou kyselinou – tzv. bazické pufry.

Pufrační mechanismus je založen na ovlivňování rovnovážného složení příslušného slabého elektrolytu přidavkem či odčerpáním oxoniových iontů.

Př. pro kyselý pufr

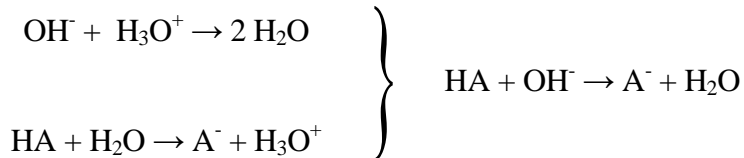


- přidavek H_3O^+ iontů poruší rovnováhu - vyvolá reakci



- přidavek OH^- iontů odčerpá oxoniové kationty

a vyvolá reakci



⇓

Přidané oxoniové resp. hydroxidové ionty nezůstanou v roztoku v původním množství, ale z větší části se spotřebují uvedenými reakcemi \Rightarrow pH roztoku se změní jen málo. V roztoku ovšem musí být dostatečná zásoba jak neutrálních molekul HA, tak aniontů A^- .

Výpočet pH pufru:

<u>Kyselý pufr</u>	<u>Bazický pufr</u>
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$	$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$
$K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$	$K_A = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{BH}^+}}$
$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_A \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_A \frac{a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}}}$
1. předpoklad: $a_{\text{HA}} \equiv [\text{HA}]_{\text{rel}}, a_{\text{A}^-} \equiv [\text{A}^-]_{\text{rel}}$	1. předpoklad: $a_{\text{B}} \equiv [\text{B}]_{\text{rel}}, a_{\text{BH}^+} \equiv [\text{BH}^+]_{\text{rel}}$
$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$
2. předpoklad: $\alpha \ll 1, \gamma \ll 1$	2. předpoklad: $\alpha \ll 1, \gamma \ll 1$
Příprava pufru:	Příprava pufru:
<ul style="list-style-type: none"> ze slabé kyseliny a její soli <p>c_A – analytická koncentrace slabé kyseliny c_S – analytická koncentrace soli</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_S}{c_A}$	<ul style="list-style-type: none"> ze slabé báze a její soli <p>c_B – analytická koncentrace slabé báze c_S – analytická koncentrace soli</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_S}$
<ul style="list-style-type: none"> ze slabé kyseliny a silné báze <p>c_A – analytická koncentrace slabé kyseliny c_B – analytická koncentrace silné báze</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A - c_B}$	<ul style="list-style-type: none"> ze slabé báze a silné kyseliny <p>c_B – analytická koncentrace slabé báze c_A – analytická koncentrace silné kyseliny</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B - c_A}{c_A}$

Hendersonovy-Hasselbalchovy

Míru schopnosti pufru tlumit výkyvy pH vyjadřuje **pufrační kapacita, β** , definovaná

pro kyselý pufr

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH}$$

pro bazický pufr

$$\beta = -\frac{dc_A}{dpH}$$

Závislost β na složení pufru

Př.: pro kyselý pufr

$$\begin{aligned} pH &= pK_A + \log \frac{c_B}{c_A - c_B} \\ \frac{1}{\beta} &= \frac{dpH}{dc_B} = \frac{1}{\ln 10} \frac{c_A}{c_B} \frac{1}{c_A - c_B} \\ \beta &= \ln 10 c_B \left(1 - \frac{c_B}{c_A} \right) \end{aligned}$$

⇓

Pufrační kapacita závisí nejen na poměru koncentrací $\frac{c_B}{c_A}$, ale i na hodnotě koncentrace c_B .

Kdy má pufr maximální pufrační kapacitu?

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dc_B} &= 0 \\ 2c_B &= c_A \end{aligned}$$

⇓

Kyselina je právě z poloviny ztitrována silnou bází (v pufru je kyselina a její sůl v poměru 1:1).

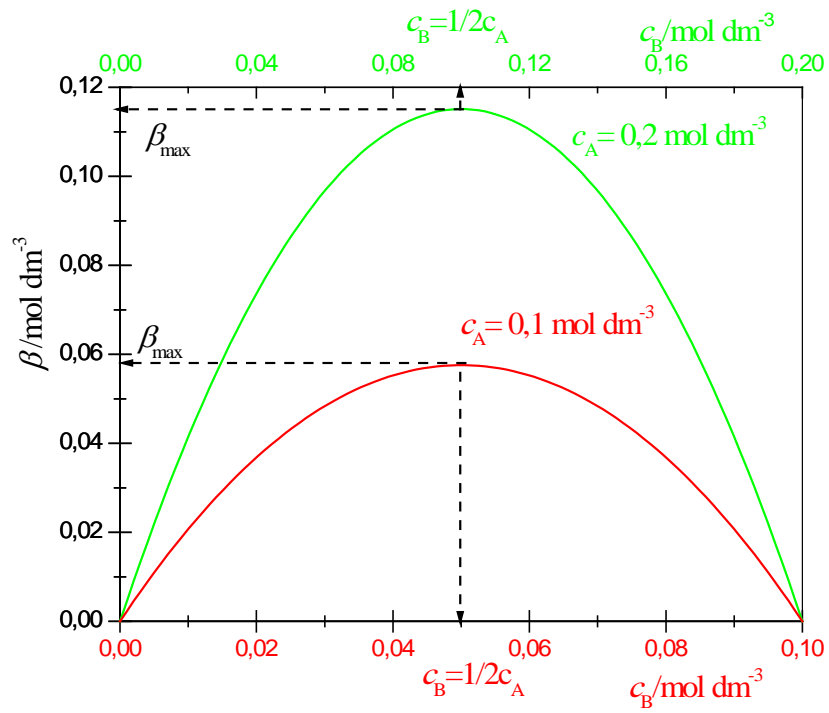
⇓

$$\begin{aligned} pH &= pK_A + \log \frac{c_B}{2c_B - c_B} \\ pH &= pK_A \end{aligned}$$

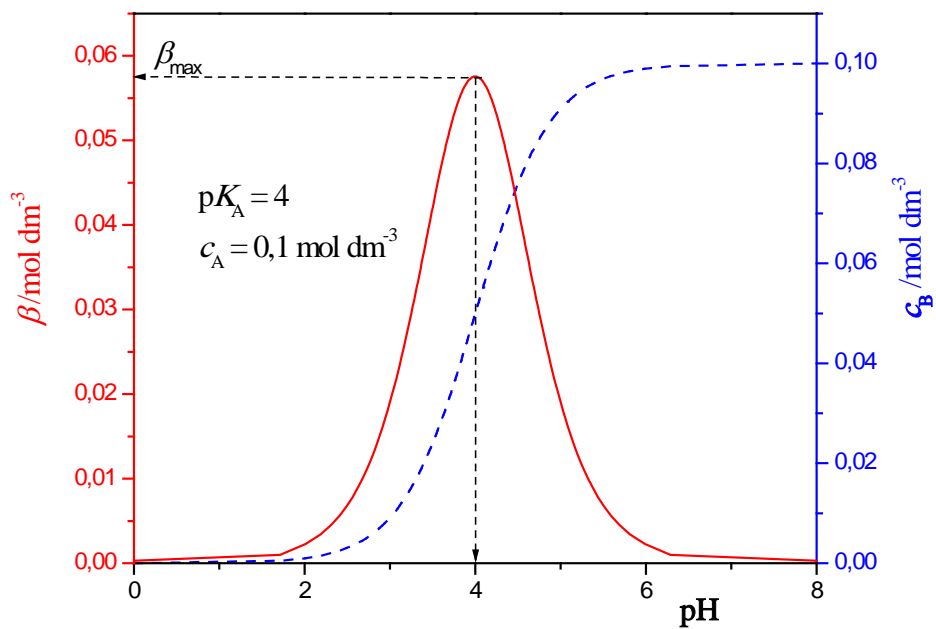
↓

kritérium pro výběr vhodného pufru (použitelnost pufru: $pH \approx pK_A \pm 1/2$)

Grafické znázornění závislosti pufrací kapacity na složení pufru



Grafické znázornění závislosti pufrací kapacity na pH pufru



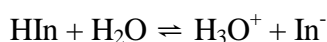
Acidobazické indikátory

jsou látky, které mění zabarvení v závislosti na hodnotě pH roztoku, ve kterém jsou rozpuštěny.

Ostwaldova teorie

Indikátory jsou slabé kyseliny či báze, u nichž se disociovaná a nedisociovaná forma liší zabarvením.

Př.: indikátorem je slabá kyselina



$$K_A(\text{HIn}) = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{In}^-}}{a_{\text{HIn}}}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_A(\text{HIn}) \frac{a_{\text{HIn}}}{a_{\text{In}^-}}$$

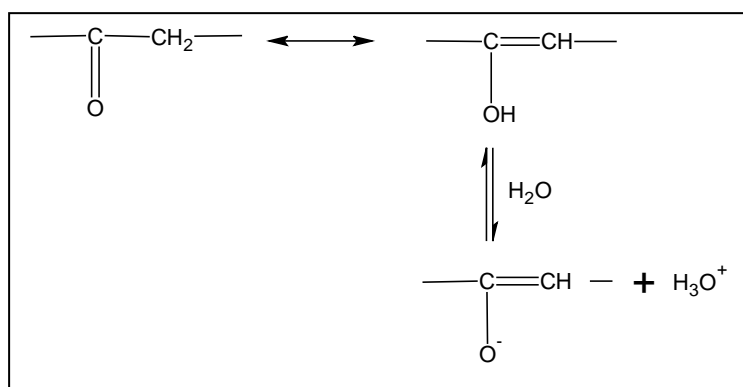
$$\text{pH} \doteq \text{p}K_A(\text{HIn}) + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Lidské oko je schopno vnímat barevnou změnu přibližně v rozmezí poměru koncentrací barevně odlišných forem 10:1 - 1:10, tedy v rozmezí $\text{pH} \cong \text{p}K_A(\text{HIn}) \pm 1$ – tzv. interval barevného přechodu indikátoru.

Hantzschova teorie

Indikátorem je látka se dvěma tautomerními formami, z nichž alespoň jedna forma je slabým elektrolytem. Barevně se odlišují tautomerní formy, přičemž ionty a neutrální molekuly téže formy se zabarvením neliší.

Př.: keto- a enol- tautomerie



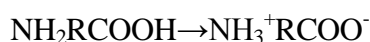
Amfolyty

jsou elektrolyty, které mohou vystupovat buď jako kyseliny nebo jako zásady v závislosti na pH prostředí, ve kterém jsou rozpuštěny.

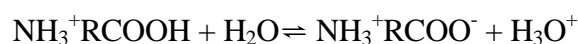
Př. aminokyseliny

NH_2RCOOH – obecný vzorec aminokyseliny s jednou amino skupinou a jednou karboxylovou skupinou

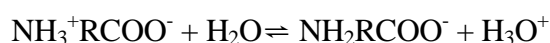
Ve vodných roztocích jsou téměř úplně vnitřně ionizovány v tzv. amfionty (obojetné ionty, zwitterionty)



Ve vodných roztocích se pak ustavují rovnováhy typu



$$K'_{A,1} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]_{\text{rel}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]_{\text{rel}}}$$
$$\alpha_1 = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]}{c}$$



$$K'_{A,2} = \frac{[\text{NH}_2\text{RCOO}^-]_{\text{rel}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}}{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]_{\text{rel}}}$$
$$\alpha_2 = \frac{[\text{NH}_2\text{RCOO}^-]}{c}$$

$K'_{A,1}$ - zdánlivá disociační konstanta charakterizující kyselost skupiny -COOH

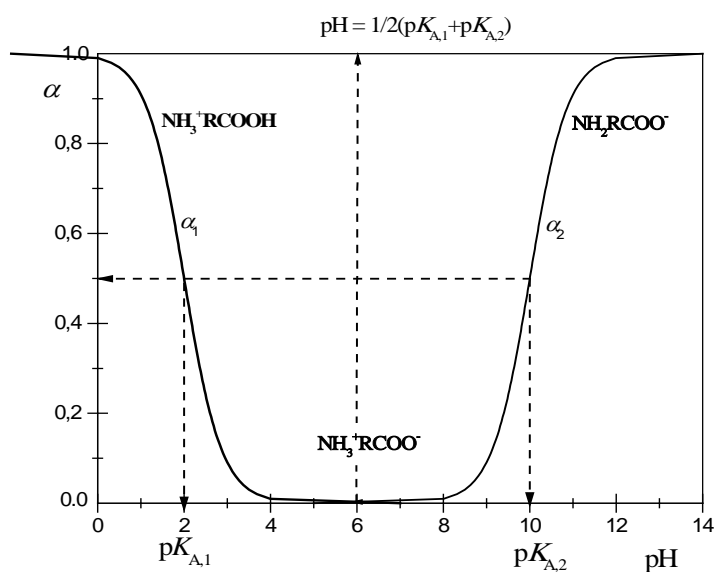
$K'_{A,2}$ - zdánlivá disociační konstanta charakterizující kyselost skupiny - NH_3^+

α_1 udává, jaká část z celkového množství aminokyseliny je přítomna ve formě kationtu

α_2 udává, jaká část z celkového množství aminokyseliny je přítomna ve formě aniontu

Grafické znázornění závislosti stupňů disociace α_1 a α_2 na pH

pro aminokyselinu o $pK_{A,1} = 2$ a $pK_{A,2} = 10$



Izoelektrický bod pI je definován jako pH, při kterém se daný amfolyt nepohybuje v elektrickém poli.

Aminokyselina NH_2RCOOH se prakticky nebude pohybovat v elektrickém poli při

$$pH = 1/2(pK_{A,1} + pK_{A,2}),$$

neboť při tomto pH bude v roztoku přítomna téměř jen ve formě amfiontů, koncentrace kationtů a aniontů bude zanedbatelná a navíc totožná.

1.3. Transport iontů v elektrickém poli

Ionty se v roztoku vystaveném působení elektrického pole pohybují – kationty směrem ke katodě, anionty k anodě. Tento pohyb iontů se označuje jako migrace. Roztoky elektrolytů vedou elektrický proud.

Vodivost

vodivost = konduktance, G

$$G = \frac{1}{R} \quad [G] = S \equiv \Omega^{-1}$$

odpor vodiče, R

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad [R] = \Omega$$

l – délka vodiče, s – průřez vodiče, ρ ($[\rho] = \Omega \text{ m}$) – specifický odpor vodiče

specifická (měrná) vodivost = konduktivita, κ

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad [\kappa] = S \text{ m}^{-1}$$

Specifický odpor je pro vodič I. třídy (kov) charakteristickou konstantou závislou pouze na teplotě – s rostoucí teplotou vzrůstá.

Specifická vodivost roztoku elektrolytu/ů se s rostoucí teplotou zvyšuje (opačná závislost než u kovů) a závisí na koncentraci elektrolytu/ů.

⇓

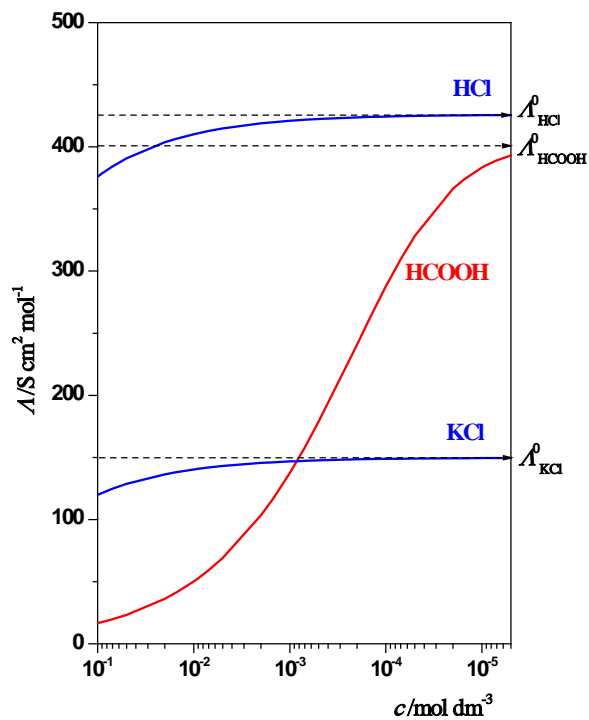
Byla nadefinována molární vodivost elektrolytu, Λ

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad [\Lambda] = S \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Pozor na jednotky!

I molární vodivost elektrolytu na jeho koncentraci závisí!

Grafické znázornění závislosti molární vodivosti na analytické koncentraci pro tři elektrolyty



Λ^0 – limitní molární vodivost elektrolytu
= molární vodivost elektrolytu při nekonečném zředění (u slabých elektrolytů musí být zajištěna úplná disociace)

Slabé elektrolyty

Arrheniův vztah

$$\alpha \doteq \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

přibližný – nezahrnuje vliv vzájemných interakcí iontů

Silné elektrolyty

- **Kohlrauschův zákon** pro uni-univalentní elektrolyty

$$\Lambda = \Lambda^0 - K\sqrt{c}$$

K – Kohlrauschova konstanta, empirický vztah, platí pouze při nízkých koncentracích

- Kohlrauschův zákon nezávislého putování iontů

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

λ_+^0 a λ_-^0 označují limitní molární vodivosti kationtů a aniontů elektrolytu $K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$

Z grafu závislosti Λ na c je patrné, že

$$\Lambda^0(\text{HCl}) > \Lambda^0(\text{HCOOH}) \gg \Lambda^0(\text{KCl})$$

a na základě Kohlrauschova zákona nezávislého putování iontů je možné soudit:

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \gg \lambda_{\text{Cl}^-}^0 > \lambda_{\text{HCOO}^-}^0.$$

($\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \cong 350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 \cong 76 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{HCOO}^-}^0 \cong 55 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{K}^+}^0 \cong 74 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

Pohyblivost iontů

Ideální roztok

Ionty v roztoku vystaveném působení elektrického pole migrují. Hnací silou je síla elektrická, F_e , pro jejíž velikost platí

$$F_e = |z_i| e E,$$

kde z_i je nábojové číslo i -tého iontu, e je elementární náboj a E intenzita elektrického pole.

Tato síla, udílející iontu zrychlení, je kompenzována opačně orientovanou viskozitní silou, F' , která vzniká jako důsledek pohybu iontu. Pro viskozitní sílu působící na kulovou částici o poloměru a , která se pohybuje rychlostí v v prostředí o viskozitním koeficientu η , platí **Stokesův vztah**

$$F' = 6\pi\eta a v$$

V ustáleném stavu platí

$$F_e = F'$$
$$\Downarrow$$
$$v_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta a_i} E,$$

kde a_i je tzv. hydrodynamický poloměr i -tého iontu, tj. poloměr iontu včetně jeho solvátového obalu.

Rychlost migrace daného iontu je úměrná intenzitě elektrického pole a koeficientem úměrnosti je **pohyblivost iontu U_i** .

Definice pohyblivosti

$$U_i = \frac{v_i}{E} \quad [U] = \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Pro pohyblivost i -tého druhu iontů v ideálním roztoku platí

$$U_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta a_i}$$

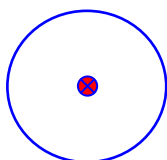
Reálný roztok

Pohyblivost iontu je též funkcí iontové síly roztoku. Konstantou charakteristickou pro daný ion a dané rozpouštědlo se stává až při nekonečném zředění - **limitní pohyblivost, U^0** .

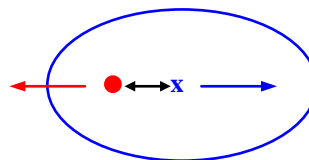
Debyeova - Hückelova - Onsagerova teorie závislosti pohyblivosti na iontové síle vychází z představy iontové atmosféry.

Schematické znázornění

kulově symetrické iontové atmosféry,
kdy se pozice jejího těžiště x shoduje
s pozicí centrálního iontu •



nesymetrické iontové atmosféry v roztoku
vystaveném působení vnějšího elektrického
pole



Relaxační efekt

V elektrickém poli se nestihá vytvářet (relaxovat) kulově symetrická atmosféra – nábojové těžiště iontové atmosféry se neshoduje s pozicí centrálního iontu \Rightarrow vzájemné brzdění pohybu iontů.

Elektroforetický efekt

Jedná se o umocnění viskozitního brzdění v důsledku pohybu iontové atmosféry v opačném směru – kromě chaoticky se pohybujících molekul vody (rozpouštědla) jsou v okolí centrálního iontu molekuly vody vázané v první hydratační (solvatační) vrstvě protiiontů, které se společně s nimi pohybují v opačném směru než centrální ion.

Relaxační a elektroforetický efekt snižují rychlost pohybu iontu a tím i jeho vodivost.

Onsagerův limitní vztah pro silný uni-univalentní elektrolyt má tvar

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} \quad ,$$

ve kterém B_1 a B_2 jsou konstanty zahrnující teplotu a charakteristiky rozpouštědla.

Vyjádření vztahu mezi vodivostí a pohyblivostí

Princip odvození

Ohmův zákon

$$U = RI,$$

kde U je vložené napětí a I procházející proud, lze upravit na tvar

$$E = \frac{j}{\kappa},$$

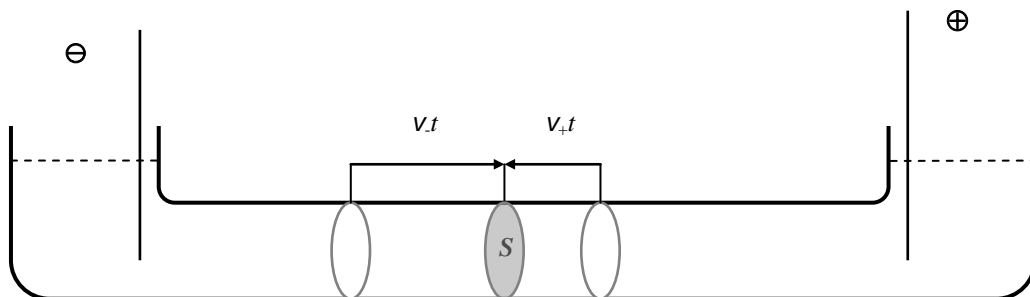
ve kterém j značí proudovou hustotu definovanou vztahem

$$j = \frac{I}{S},$$

kde S je průřez vodiče.

Vypočítá-li se náboj, který projde za jednotku času jednotkovou plochou, získá se hodnota proudové hustoty a poté z upraveného Ohmova zákona hodnota specifické vodivosti.

Roztok elektrolytu $K_{v+}^{z+} A_{v-}^{z-}$ o analytické koncentraci c , v trubici o průřezu S , je vystaven působení vnějšího elektrického pole o konstantní intenzitě E (viz obrázek).



Odvození

Náboj Q_+ , který přenesou kationty za čas t plochou S , je dán výrazem

$$Q_+ = z_+ e c_+ N_A v_+ t S.$$

Součin konstant e a N_A představuje Faradayovu konstantu, F

$$F = e N_A = 96485 \text{ C mol}^{-1}.$$

Pro náboj Q_- , který přenesou anionty v opačném směru, platí analogicky

$$Q_- = |z_-| c_- v_- t S F .$$

Celkový náboj je dán součtem Q_+ a Q_- . Pro proudovou hustotu pak platí

$$j = F(c_+ z_+ v_+ + c_- |z_-| v_-).$$

Z Ohmova zákona poté vyplývá vztah pro specifickou vodivost

$$\kappa = F(c_+ z_+ U_+ + c_- |z_-| U_-),$$

který lze zobecnit pro roztok obsahující více elektrolytů

$$\kappa = F \sum_i c_i |z_i| U_i .$$

Pro molární vodivost, Λ , elektrolytu $K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$ platí

$$\Lambda = \frac{F(c_+ z_+ U_+ + c_- |z_-| U_-)}{c} .$$

Je-li tento elektrolyt silný, je jeho molární vodivost dána výrazem

$$\Lambda = F(v_+ z_+ U_+ + v_- |z_-| U_-) .$$

Při nekonečném zředění platí

$$\Lambda^0 = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0 ,$$

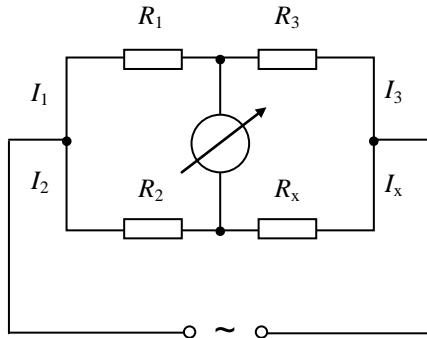
takže mezi limitní molární vodivostí iontu a jeho limitní pohyblivostí existuje velmi úzký vztah

$$\lambda_+^0 = z_+ F U_+^0 \quad \lambda_-^0 = |z_-| F U_-^0 .$$

Konduktometrie - měření vodivosti

Princip měření

Můstková metoda - Wheatstonův můstek



R_x – odpor vodivostní nádoby = celý naplněný měřeným roztokem, R_1 a R_2 odpory s konstantní hodnotou, R_3 odpor s nastavitelnou hodnotou.

Z kombinace Kirchhoffova zákona o větvení proudu a Ohmova zákona plyne

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{R_2}{R_1} \quad \frac{I_3}{I_x} = \frac{R_x}{R_3}.$$

Odpor R_3 se nastaví tak, aby střední větví neprotékal proud. Pak platí

$$I_1 = I_3 \quad I_2 = I_x$$

$$R_x = R_3 \frac{R_2}{R_1}.$$

Určení specifické vodivosti

$$\kappa_x = \frac{1}{R_x} \frac{l}{S}$$

parametry l a S u odporové nádoby nelze změřit \Rightarrow stanoví se jejich poměr – tzv. odporová konstanta (kapacita) nádoby, C

$$C = \frac{l}{S} \quad [C] = \text{m}^{-1}.$$

Změřením odporu dané nádoby naplněné roztokem o známé specifické vodivosti (zpravidla se používá roztok chloridu draselného) se provede tzv. kalibrace odporové nádoby

$$\underbrace{R_{\text{KCl}}}_{\text{změříme}} = \frac{1}{\underbrace{\kappa_{\text{KCl}}}_{\text{známe}}} \underbrace{C}_{\text{vypočítáme}}.$$

Využití konduktometrie

- vodivostní titrace (viz analytika)
- kontrola čistoty deionizované vody
- stanovení rozpustnosti a produktu rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů
- stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů

Stanovení rozpustnosti a produktu rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů

Pro molární rozpustnost, s , platí

$$s = \frac{\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\Lambda}$$
$$\Lambda \cong \Lambda^0$$

Ke stanovení rozpustnosti je třeba změřit konduktivitu nasyceného roztoku, κ , konduktivitu vody použité k přípravě roztoku, $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ a z tabelovaných hodnot limitních molárních vodivostí iontů určit limitní molární vodivost, Λ^0 , daného elektrolytu.

Ze zjištěné rozpustnosti můžeme dále vypočítat produkt rozpustnosti, P .

Stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů K

Za předpokladu ideálního chování lze aciditní disociační konstantu slabé kyseliny, K_A , i bazickou disociační konstantu slabé báze, K_B , napsat ve stejném tvaru

$$K = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Zavedením Arrheniova vztahu pro slabé elektrolyty

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0},$$

se získá vztah označovaný jako Ostwaldův zředovací zákon

$$K = \frac{c_{\text{rel}} \left(\frac{\Lambda}{\Lambda^0} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^0}},$$

který lze dále upravit na linearizovaný tvar

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K(\Lambda^0)^2} c_{\text{rel}} \Lambda + \frac{1}{\Lambda^0}.$$

⇓

Disociační konstanta se vypočítá ze směrnice přímky závislosti $1/\Lambda$ na $c_{\text{rel}}\Lambda$ s použitím tabelované hodnoty limitní molární vodivosti daného slabého elektrolytu.

Převodová čísla

Převodové číslo i -tého druhu iontů je definováno jako část z celkového náboje, který byl přenesen daným druhem iontů

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}$$

⇓

$$\sum_i t_i = 1$$

Je-li v roztoku pouze jeden binární elektrolyt, pak platí

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} \quad t_- = \frac{Q_-}{Q}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

Převodová čísla lze vyjádřit příspěvkem i -tého druhu iontů k celkovému proudu, k celkové proudové hustotě a specifické vodivosti roztoku:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{j_i}{j} = \frac{\kappa_i}{\kappa}$$

$$t_i = \frac{c_i |z_i| U_i}{\sum_j c_j |z_j| U_j}$$

Pro jeden binární silný elektrolyt

$$c_+ z_+ = c_- |z_-|$$

a

uni-univalentní slabý elektrolyt

$$c_+ = c_- = c\alpha$$

platí

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

2. ROVNOVÁŽNÉ ELEKTRODOVÉ DĚJE

(Elektrochemické články - termodynamické aspekty)

2.1. Základní pojmy

Elektrochemický článek = soustava dvou poločlánků nebo-li elektrod.

Elektroda = elektrochemický systém alespoň dvou fází, z nichž jedna je vodič I. třídy (kov), druhou fází je vodič II. třídy (elektrolyt), a mezi fázemi je umožněna výměna elektricky nabitých částic - iontů nebo elektronů.

Příkladem elektrody je měděný drát ponořený do roztoku měďnatých iontů. Mezi kovem a elektrolytem dochází k výměně Cu^{2+} iontů a vzniku potenciálového rozdílu. Tento potenciálový rozdíl není měřitelný. Potenciálový rozdíl vzniká i na styku jiných fází, mezi nimiž je umožněn přenos náboje (např. na styku dvou kovů, na styku dvou elektrolytů).

Elektrochemické články

- Elektrolytický článek (elektrolyzér) = článek, na jehož elektrody je z vnějšího zdroje přiváděn proud, který v článku vyvolá nesamovolnou reakci – elektrolýzu.

Faradayův zákon elektrolýzy

$$Q = nzF ,$$

kde n je látkové množství látky vyloučené či jinak přeměněné na elektrodě a z udává počet elektronů potřebných k vyloučení či přeměně 1 částice dané látky.

- Galvanický článek = článek, který je schopen produkovat elektrickou práci jako důsledek spontánní reakce probíhající v článku.

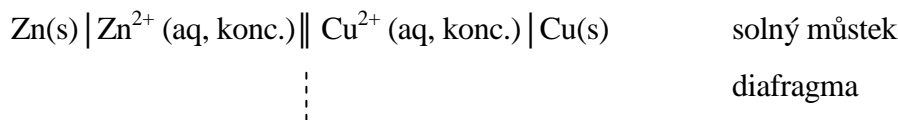
Galvanické články

- chemické - spontánní chemická reakce
- koncentrační - spontánní změna koncentrace

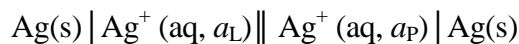
2.2. Galvanické články

Schéma článku

- chemický galvanický článek - př. Danielův článek

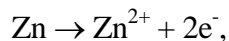


- koncentrační galvanický článek - př.

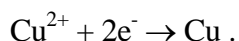


Jak vzniká elektrický proud v galvanickém článku?

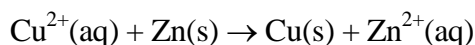
Např. v Danielově článku – jsou-li jeho elektrody propojeny vnějším okruhem, bude tímto okruhem procházet proud. V prostoru zinkové elektrody proběhne oxidace



uvolněné elektrony projdou vnějším okruhem a v prostoru měděné elektrody se zúčastní redukční reakce



Reakce probíhající v jednotlivých poločláncích se označují jako **poločlánkové reakce**, souhrnná **samovolná reakce**



představuje reakci **článkovou**.

Elektroda, na které probíhá **oxidace**, se nazývá **anoda**, elektroda, na které probíhá **redukce**, je **katoda**. V galvanickém článku je katoda kladným pólem a anoda záporným pólem, v elektrolytickém článku je tomu naopak.

Rovnovážné napětí článku E

(elektromotorické napětí, elektromotorická síla)

je napětí článku měřené za bezproudového stavu.

Proč právě E?

V galvanickém článku může reakce probíhat reverzibilně, je-li do jeho vnějšího okruhu zapojen zdroj napětí opačné polarity, jehož velikost se od napětí článku liší infinitesimálně. Musí však ještě být splněna tzv. látková a energetická reverzibilita.

Látková reverzibilita - vnější napětí namířené proti napětí článku musí vyvolat chemickou reakci probíhající podle téže rovnice, ale v opačném směru.

Energetická reverzibilita - při průběhu reakce v jednom směru je třeba dodat stejně velkou elektrickou práci, jaká se získá při reakci v opačném směru - tato podmínka bude splněna jen při průchodu zanedbatelného proudu.

K čemu je dobré, aby článek pracoval reverzibilně?

$$\Delta G_{T,p} = W_{\text{rev}}^*$$

Galvanický článek produkuje elektrickou práci na úkor spontánní reakce probíhající v článku.

Proběhne-li reakce v jednotkovém rozsahu, pak platí vztah

$$\Delta_r G = -nFE$$

ve kterém n je počet elektronů vyměněných při elementární článkové reakci. Znaménko mínus je důsledkem konvence.

Rovnovážné napětí článku je konvencí dáno jako rozdíl potenciálů: **potenciál pravé elektrody mínus potenciál levé elektrody**

$$E = \phi_P - \phi_L$$

Odvození formální článkové reakce

Formální článková reakce = reakce, jejíž směr reflektuje schéma článku.

Odvozuje se formálně tak, že se obě poločlánkové reakce zapíše jako **redukce**. Formální **článková reakce** se získá odečtením redukčních poločlánkových reakcí: **pravá poločlánková reakce mínus levá poločlánková reakce**.

Př. poločlánkové reakce v Danielově článku obě zapsané jako redukce:

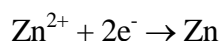
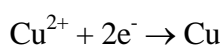
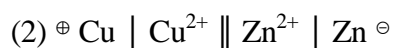
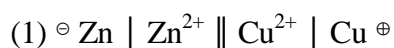
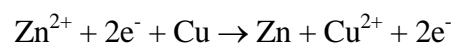
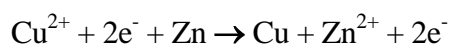


schéma článku

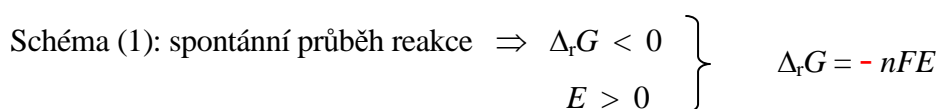


formální článková reakce



⇓

Napíšeme-li schéma článku tak, že formální článková reakce odpovídá směru spontánního průběhu, je rovnovážné napětí, E , kladné.



Nernstova rovnice

vyjadřuje závislost rovnovážného napětí článku na jeho složení.

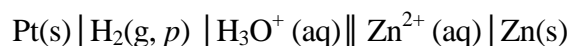
$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -nFE \\ \Delta_r G &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \\ E &= \underbrace{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{nF}}_{E^\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i}\end{aligned}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

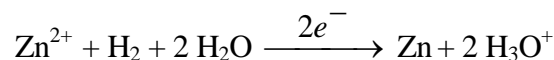
Nernstova rovnice

E^\ominus značí standardní rovnovážné napětí článku, tedy rovnovážné napětí článku, jehož všechny složky jsou ve svých standardních stavech.

Odvození Nernstovy rovnice pro konkrétní článek:



formální článková reakce:



$$\Delta_r G = \mu_{\text{Zn}} + 2\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} - \mu_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta_r G = \mu_{\text{Zn}}^\ominus + 2\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^\ominus + 2RT \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus - RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{H}_2}^\ominus - RT \ln p_{\text{rel,H}_2} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus$$

$$E = \underbrace{\frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus - \mu_{\text{Zn}}^\ominus}{2F} - \frac{2\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^\ominus - \mu_{\text{H}_2}^\ominus - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus}{2F}}_{E^\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}} p_{\text{rel,H}_2}}$$

$$E = \underbrace{\left(\frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus - \mu_{\text{Zn}}^\ominus}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right)}_{\text{zinková elektroda}} - \underbrace{\left(\frac{2\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^\ominus - \mu_{\text{H}_2}^\ominus - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{rel,H}_2}} \right)}_{\text{vodíková elektroda}}$$

K hodnotě rovnovážného napětí článku přispívají obě elektrody, tyto příspěvky ovšem nelze měřit ani vypočítat. Potenciál elektrody (potenciálový rozdíl mezi kovem a elektrolytem) lze měřit pouze vzhledem k potenciálu jiné elektrody \Rightarrow řešení: hodnota potenciálu jedné elektrody se zvolí.

Za nulový byl zvolen potenciál standardní vodíkové elektrody při jakékoliv teplotě.

Standardní vodíková elektroda je tvořena Pt plíškem (pokrytým platinovou černí) ponořeným do roztoku oxoniových iontů o jednotkové aktivitě a roztok je probubláván plynným vodíkem o standardním tlaku.

Elektrodový potenciál dané elektrody je definován jako rovnovážné napětí článku sestaveného z této elektrody a standardní vodíkové elektrody umístěné vlevo.

Používá se pro něj stejný symbol jako pro rovnovážné napětí, tedy E .

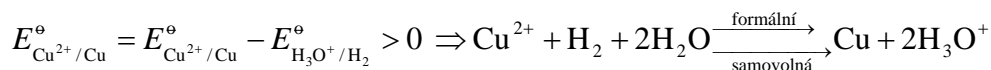
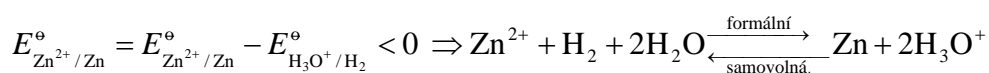
Rovnovážné napětí článku se pak z takto definovaných elektrodových potenciálů získá snadno jako jejich rozdíl

$$E = E_p - E_L$$

Standardní redukční potenciály některých kovů

Kov	Poločlánková reakce	E° / V
zlato	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,40
stříbro	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80
rtuť	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0,79
měď	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
(vodík	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0 konvenčně)
olovo	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
cín	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,141
nikl	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,230
železo	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
zinek	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
:	:	:
draslík	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92

Kovy se záporným standardním redukčním potenciálem vyredukuje vodík z roztoku obsahujícího oxonioné ionty, kovy s kladným redukčním potenciálem jsou naopak vyredukovány vodíkem z roztoku jejich soli.



Lze dále zobecnit – čím nižší je hodnota standardního redukčního potenciálu, tím silnějším redukčním činidlem je redukována složka dané poločlánkové reakce.

2.3. Klasifikace reverzibilních elektrod

Reverzibilní elektroda

je elektroda, na níž se ustavuje rovnováha příslušného zvratného procesu (př. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$) dostatečně rychle. Díky tomu elektroda nabude v krátké době svého definovaného rovnovážného potenciálu, který je při dané teplotě a tlaku jednoznačně dán složením elektrody.

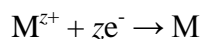
Mezi reverzibilní elektrody patří:

- elektrody I. druhu – kationtové – kovové
 - plynové
 - aniontové
- elektrody II. druhu
- redox elektrody
- iontově selektivní = membránové elektrody

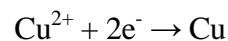
Elektrody I. druhu

– kationtové – kovové

redukční poločláneková reakce



př.



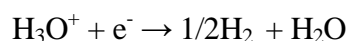
elektrodový potenciál

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

– kationtová plynová = vodíková elektroda

redukční poločláneková reakce

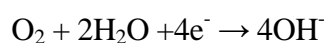
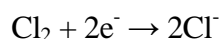


elektrodový potenciál (za předpokladu, že se vodík chová jako ideální plyn)

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{p_{\text{rel.H}_2}}}$$

– aniontové (pouze plynové) - př. chlorová a kyslíková elektroda

redukční poločlánekové reakce



elektrodové potenciály

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{f_{\text{rel,Cl}_2}}}$$

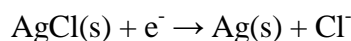
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{f_{\text{rel,O}_2}}$$

Elektrody II. druhu

jsou tvořeny kovem, pokrytým málo rozpustnou solí kationtu tohoto kovu, ponořeným do roztoku elektrolytu, který má s málo rozpustnou solí společný anion.

př. argentchloridová elektroda $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}, a)$

redukční poločlánekové reakce



elektrodový potenciál

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag,Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag,Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Ke stejnému výrazu se dospěje, bude-li tato elektroda považována za elektrodu stříbrnou, u které je aktivita stříbrných iontů v roztoku elektrolytu určena produktem rozpustnosti AgCl .

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag,Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$P_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag,Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln P - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$
$$\underbrace{\phantom{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln P}}_{E_{\text{AgCl}/\text{Ag,Cl}^-}^\ominus}$$

⇓

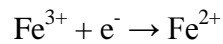
Ze známých standardních potenciálů stříbrné a argentchloridové elektrody lze určit P_{AgCl} .

Redox elektrody

jsou elektrody, u nichž jsou obě formy dané látky (oxidovaná a redukována) přítomny v roztoku a výměnu elektronů zprostředkovává inertní kov - většinou Pt.

Př. ferro-ferri elektroda

redukční poločláneková reakce



elektrodotový potenciál

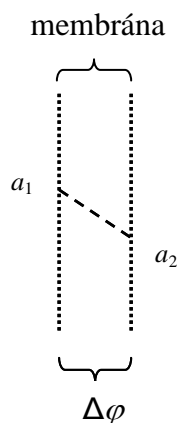
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

(Petersova rovnice

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}},$$

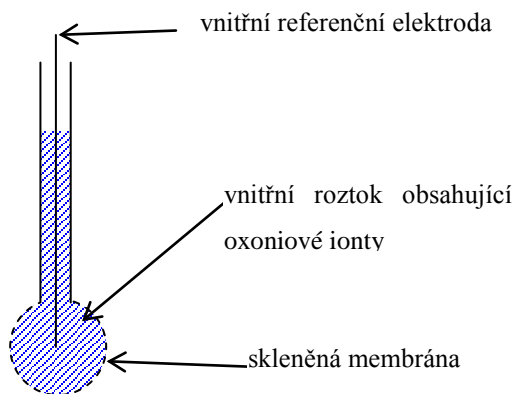
indexy ox a red označují oxidovanou a redukovanou formu složky v dané poločlánekové reakci.)

Iontově selektivní elektrody - nebo-li membránové elektrody



Potenciálový rozdíl vzniká mezi vnějšími povrchy semi-permeabilní membrány propustné pouze pro určitý druh iontů. Tato membrána odděluje roztoky o různé aktivitě právě tohoto druhu iontů. Nejvýznamnější membránovou elektrodou je skleněná elektroda, používaná pro měření pH roztoku.

Skleněná elektroda



Membrána je tvořena sklem, na obou površích skla je tenká hydratovaná vrstva, ve které dochází k výměně kationtů skla (Na^+ , Li^+) za oxoniové ionty roztoku. Uvnitř skla se vytváří koncentrační gradient kationtů skla a jemu odpovídající potenciálový gradient je zprostředkovaně dán aktivitou oxoniových iontů na obou stranách membrány.

Pro elektrodový potenciál skleněné elektrody platí

$$E = \textit{konstanta} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+},$$

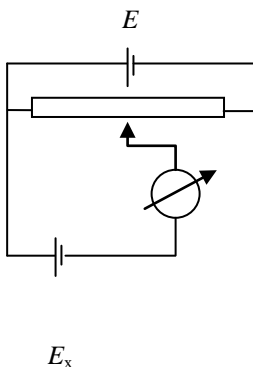
kde *konstanta* zahrnuje charakteristiky skla a charakteristiky vnitřní referenční elektrody.

2.4. Potenciometrie

= měření rovnovážného napětí článku.

Princip měření

- Poggendorfova kompenzační metoda



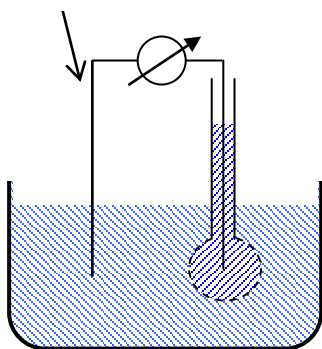
Měřené rovnovážné napětí, E_x , se kompenzuje stejně velkým vnějším napětím, E , opačné polaritou.

- Přímá metoda - voltmetrem o velkém vstupním odporu (digitální voltmetry) připojeným přímo k elektrodám článku.

Využití potenciometrie

- Měření pH

vnější referenční elektroda

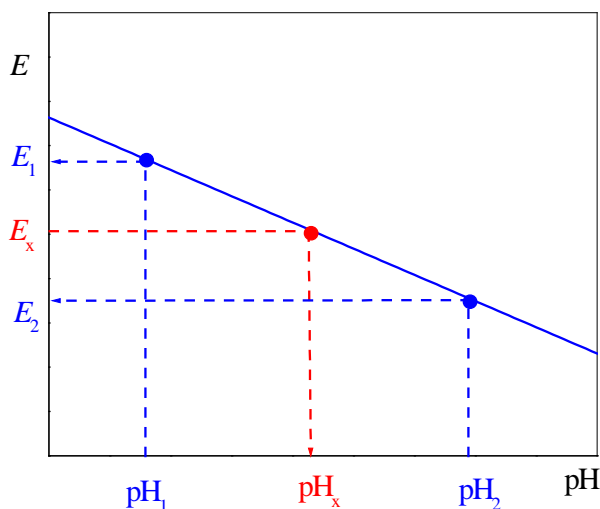


Článek = indikační elektroda (skleněná elektroda) – její potenciál závisí na pH
+ referenční elektroda (elektroda II. druhu), jejíž potenciál nesmí záviset na pH.

$$E = \text{konstanta} - \frac{\ln 10 RT}{F} \text{pH}$$

Konstanta v tomto vztahu zahrnuje konstantu skleněné elektrody a elektrodový potenciál vnější referenční elektrody.

Kalibrace pH-metru a vlastní měření pH



Změří se rovnovážné napětí daného článku pro dva pufrů o přesně známé hodnotě pH. Experimentálními body se proloží přímka.

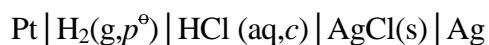
Změří se rovnovážné napětí pro stanovovaný roztok a jeho pH se určí ze získané lineární závislosti.

- Stanovení středního aktivitního koeficientu

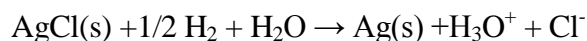
Je třeba sestavit článek tak, aby elektrolyt, jehož γ_{\pm} má být stanoven, byl společným elektrolytem obou elektrod.

Př.

Schéma článku



Formální článková reakce



Rovnovážné napětí článku

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{p_{\text{rel,H}_2}}}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{Cl}^-} = c_{\text{rel,H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{rel,Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-} = c_{\text{rel,HCl}}^2 \gamma_{\pm}^2$$
$$p_{\text{rel,H}_2} = 1$$

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{rel,HCl}}^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2$$

Změří se rovnovážné napětí článku, standardní elektrodový potenciál argentchloridové elektrody, je tabelován, roztok kyseliny chlorovodíkové je připraven o dané koncentraci a střední aktivitní koeficient této kyseliny o dané koncentraci zbývá jako jediná neznámá.

- Stanovení K a P

Princip stanovení produktu rozpustnosti málo rozpustné soli – viz elektrody II. druhu. Rovnovážnou konstantu reakce lze vypočítat ze standardního rovnovážného napětí článku, sestaveného tak, aby daná reakce odpovídala formální článkové reakci.

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K$$

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{nF}$$

Jak se experimentálně určí E^{\ominus} ?

Zjednodušený princip stanovení:

př. stanovení $E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\ominus}$ - viz předchozí galvanický článek

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{rel,HCl}}^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2$$

Změří se E pro nízkou koncentraci elektrolytu, střední aktivitní koeficient se vypočítá z teoretického vztahu a standardní elektrodový potenciál je pak již jedinou neznámou.

- Stanovení standardní reakční entropie $\Delta_r S^\ominus$ a standardní reakční entalpie $\Delta_r H^\ominus$

Standardní reakční entropii reakce (formální článkové reakce) lze stanovit ze závislosti standardního rovnovážného napětí článku na teplotě.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\frac{d\Delta_r G^\ominus}{dT} = -\Delta_r S^\ominus$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{nF}$$

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{nF}$$

Standardní reakční entalpie se následně určí ze vztahu

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus$$

- Potenciometrické titrace

Potenciometrie se využívá k určení bodu ekvivalence při titracích acidobazických a redoxních – viz analytická chemie.

3. NEROVNOVÁŽNÉ ELEKTRODOVÉ DĚJE

(Elektrochemické články – kinetické aspekty)

Nerovnovážné elektrodové děje jsou děje probíhající na elektrodách při průchodu proudem.

3.1. Polarizace

Pojem polarizace se používá ve dvou významech - polarizace elektrod a polarizační napětí, krátce polarizace.

Polarizace elektrod

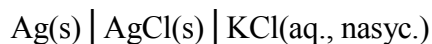
Každá elektroda je za bezproudového stavu charakterizována hodnotou rovnovážného napětí danou Nernstovou rovnicí. Prochází-li elektrodou proud, může její potenciál nabýt jiné než rovnovážné hodnoty - nerovnovážnou hodnotu budeme označovat E' . Tento jev se nazývá polarizace elektrod. Kvantitativní mírou polarizace je **přepětí η** :

$$\eta = E' - E .$$

Elektroda, která podléhá polarizaci, se nazývá **polarizovatelná** na rozdíl od elektrody **nepolarizovatelné**, která si zachovává svůj rovnovážný potenciál i při průchodu proudem. Mezi nepolarizovatelné elektrody patří nasycené elektrody II. druhu.

Proč jsou nasycené elektrody II. druhu nepolarizovatelné?

Např. nasycená argenticchloridová elektroda

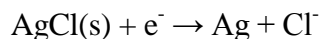


Rovnovážný potenciál této elektrody závisí na aktivitě chloridových iontů v roztoku

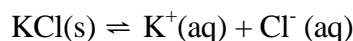
$$E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} ,$$

Je-li tato elektroda zapojena v elektrolytickém nebo pracujícím galvanickém článku

- jako katoda – probíhá na ní redukce



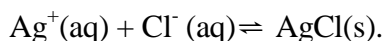
do roztoku tedy přecházejí chloridové anionty, jejich aktivita však bude udržována prakticky na konstantní hodnotě díky rovnováze



- jako anoda – probíhá na ní oxidace



stříbrné kationty reagují s chloridovými anionty z roztoku na tuhý chlorid stříbrný, tak aby zůstala zachována rovnováha



Úbytek chloridových aniontů je doplněn rozpuštěním KCl, neboť i rovnováha mezi tuhým KCl a jeho ionty v roztoku musí zůstat zachována.

Příčiny polarizace elektrod

Celkový elektrodový proces se skládá z několika následných dílčích dějů.

Příklady dílčích dějů:

- elektrodová reakce = vlastní výměna nabitých částic mezi kovem a roztokem – redukce či oxidace; látka, která se na elektrodě oxiduje či redukuje, se označuje jako elektroaktivní,
- transportní děje = transport elektroaktivní látky k elektrodě či transport produktu elektrodové reakce od elektrody - může se dít migrací, difúzí či konvekcí,
- chemická reakce - elektroaktivní látka může v roztoku vznikat chemickou reakcí, nebo produkt elektrodové reakce se může dále účastnit chemické reakce,
- adsorpce - elektroaktivní látka nebo produkt elektrodové reakce se adsorbuje na povrch elektrody.

Obecně je příčinou polarizace malá rychlost některého z dílčích dějů celkového elektrodového procesu. Nejpomalejší děj pak určuje rychlost celého elektrodového procesu, a tím i velikost procházejícího proudu.

Elektrochemická polarizace elektrod

je vyvolána malou rychlostí vlastní elektrodové reakce.

Mezním případem je stav, kdy rozhraním kov-elektrolyt neprochází elektricky nabitá částice. Takováto elektroda se označuje jako dokonale (ideálně) polarizovatelná. Je-li na elektrodu přiveden náboj z vnějšího zdroje, rozloží se tento náboj v povrchu kovu. V roztoku je kompenzován opačně nabitými ionty elektrolytu. Na rozhraní kov-elektrolyt se vytváří tzv. elektrická dvojvrstva. Takovéto elektrodě lze z vnějšího zdroje udělit jakýkoliv potenciál vůči referentní elektrodě.

Koncentrační polarizace

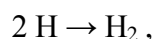
je vyvolána malou rychlostí transportního děje.

Ke koncentrační polarizaci dochází např. u stříbrné elektrody, u které je vlastní elektrodová reakce velmi rychlá. Je-li stříbrná elektroda katodou, Ag^+ ionty se u povrchu kovu rychle odčerpávají redukcí a další stříbrné ionty z roztoku připutovávají pomalu \Rightarrow u povrchu kovu klesne jejich koncentrace a tím i hodnota elektrodového potenciálu. Analogická situace nastane v případě, kdy stříbrná elektroda bude anodou.

Přepětí vodíku

Potenciál, při kterém se vylučuje vodík z roztoku oxoniových iontů, závisí na použitém kovu. Z hlediska termodynamiky by záměna kovu neměla způsobit žádnou změnu, neboť se jedná o inertní kov, který se vlastní elektrodové reakce neúčastní.

Příčinu je třeba opět hledat v kinetice elektrodového procesu. Nejpomalejší dějem je reakce



kteří brzdí celkový elektrodový proces. Vylučování H_2 např. na lesklé Pt, Hg či Pb probíhá při vyšším záporném potenciálu než na platině pokryté platinovou černí. Platinová čern (amorfni platina) díky svému velkému povrchu umožňuje adsorpci vodíku a dále katalyzuje rekombinaci atomárního vodíku na molekulární.

Přepětí vodíku je tedy rozdíl mezi vylučovacím potenciálem vodíku na daném kovu a rovnovážným potenciálem vodíkové elektrody.

Polarizační napětí = polarizace

je rovnovážné napětí galvanického článku, který vznikl v důsledku polarizace jedné či obou elektrod.

Polarizace

- koncentrační = rovnovážné napětí koncentračního galvanického článku,
- chemická = rovnovážné napětí chemického galvanického článku.

Př. koncentrační polarizace

Sestaví-li se článek ponořením dvou stříbrných drátků do společného roztoku AgNO_3 , bude za bezproudového stavu vykazovat nulové napětí. Po vložení vnějšího napětí na elektrody se u anody bude zvyšovat koncentrace Ag^+ , u katody se jejich koncentrace bude snižovat. Vytvoří se koncentrační článek, jehož rovnovážné napětí bude namířeno proti vnějšímu vloženému napětí.

Př. chemické polarizace

Po vložení vnějšího napětí na článek sestavený ze dvou počerněných platinových plíšků ponořených do roztoku HCl se na katodě začne vylučovat vodík - vznikne tak vodíková elektroda. Na anodě se bude vylučovat chlor - stane se z ní chlorová elektroda. Tak vznikne chemický galvanický článek, jehož rovnovážné napětí je namířeno proti vnějšímu vloženému napětí.

3.2. Polarografie

= analytická metoda, při které se sleduje závislost proudu na napětí vkládaném na článek, který je sestaven z jedné polarizovatelné a jedné nepolarizovatelné elektrody ponořené do analyzovaného roztoku.

Jako polarizovatelná elektroda slouží rtuťová kapková elektroda = rtuť vykapávající ze skleněné kapiláry.

Výhody této elektrody

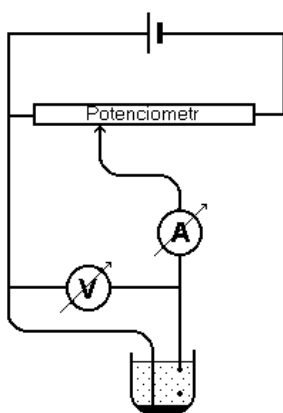
- malý povrch → náboj na ni přivedený jí udělí velký potenciál,
→ při elektrodových reakcích se přemění velmi malé množství látky ⇒
koncentrace analyzované látky se prakticky nezmění,
- povrch elektrody se neustále obnovuje, není ovlivněn předchozí elektrodovou reakcí,

- na rtuti je velké přepětí vodíku, což umožňuje provádět analýzu i v kyselých roztocích, aniž by se vylučoval vodík.

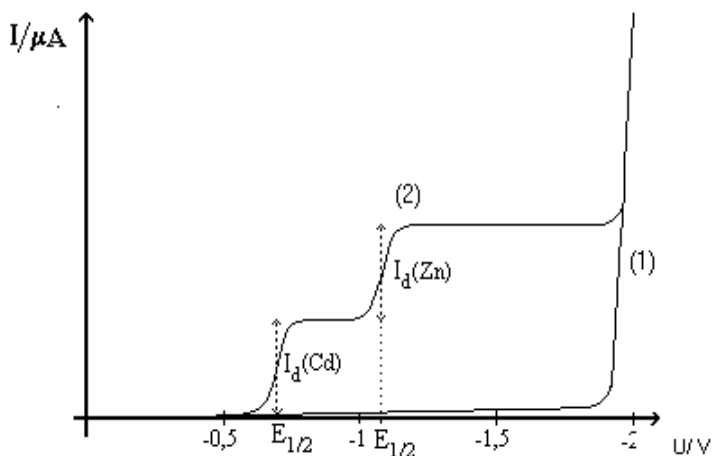
Jako nepolarizovatelné elektrody se používá buď elektroda II. druhu, nebo tzv. rtuťové dno = velkoplošná Hg elektroda (Hg nalitá na dno nádoby), která je nepolarizovatelná díky svému velkému povrchu.

Na článek takto vytvořený se vkládá napětí z vnějšího zdroje zpravidla tak, že rtuťová kapková elektroda je katodou.

Schéma zapojení:



Grafickým znázorněním závislosti I na U je tzv. polarografická křivka.



Křivka (1)

Elektrolyzovaný roztok obsahuje pouze KCl o vysoké koncentraci. Hg-kapková elektroda se v daném roztoku chová jako dokonale polarizovatelná elektroda až do napětí přibližně $-1,8$ V, neboť na ní nedochází k žádné elektrodové reakci. Systémem prochází pouze kapacitní (nabíjecí, kondenzátorový) proud, který se zvyšujícím se vkládaným napětím téměř lineárně

vzrůstá. Při napětí $-1,8$ V začne probíhat elektrodová reakce: $K^+ + e^- \rightarrow K \Rightarrow$ systémem začne procházet elektrolytický proud, který při malé změně napětí prudce vzrůstá. Hg-kapka přestane

být polarizovatelnou. Elektrodová reakce tedy ruší elektrochemickou polarizaci a příslušná elektroaktivní látka (K^+) se proto označuje jako depolarizátor.

Křivka (2)

Analyzovaný roztok obsahuje kromě KCl také zinečnaté a kademnaté ionty o koncentraci řádově stokrát nižší. Až do napětí - 0,6 V, je průběh stejný jako v předchozím případě. Při napětí - 0,6 V proud začne vzrůstat v důsledku elektrodové reakce: $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$. Proud však vzrůstá pouze do určité hodnoty, pak je konstantní. Na rtuťové kapkové elektrodě dochází ke koncentrační polarizaci. Příslušnou elektrodovou reakcí se v blízkosti elektrody odčerpávají Cd^{2+} ionty. Vzhledem k nadbytku KCl (tzv. indiferentní elektrolyt), připutovávají další Cd^{2+} ionty z roztoku pouze pomalou difúzí. Dokud je dostatek kademnatých iontů v blízkosti elektrody, proud se vzrůstajícím napětím prudce vzrůstá. Při určitém napětí jsou v daném okamžiku odčerpány rychlou elektrodovou reakcí všechny Cd^{2+} ionty, které k ní připutovaly pomalou difúzí. V těsném okolí elektrody je koncentrace Cd^{2+} iontů nulová. S dalším vzrůstem napětí proud nevzrůstá, neboť rychlost difúze závisí na koncentračním spádu a nikoliv na potenciálovém spádu. Proud dosáhne limitní hodnoty - nazývá se limitním difúzním proudem. Jeho hodnota je přímo úměrná koncentraci depolarizátoru v roztoku, je tedy jeho kvantitativní charakteristikou. Při napětí cca - 1,05 V začne proud opět vzrůstat. Na elektrodě dochází k další elektrodové reakci: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$.

Potenciál odpovídající poloviční hodnotě limitního difúzního proudu se označuje jako půlvlnový potenciál, $E_{1/2}$ a je kvalitativní charakteristikou daného depolarizátoru.