

**MUNI**  
PHARM

# **Elektrochemie II**

**Fyzikální chemie**

# Electrochemie

```
graph TD; A[Electrochemie] --> B[Electrodové děje (Redoxní reakce)]; A --> C[Vodivost (měření elektrických vlastností roztoků)]; B --> D[Elektrochemickým článkem neprochází proud]; B --> E[Elektrochemickým článkem prochází proud]; D --> F[Potenciometrie]; E --> G["Galvanický článek (baterie)  
Electrolytický článek (electrolysis)  
Polarografie, Elektrogravimetrie"];
```

**Electrodové děje**  
(Redoxní reakce)

**Vodivost**  
(měření elektrických  
vlastností roztoků)

Elektrochemickým  
článkem neprochází proud

Elektrochemickým  
článkem prochází proud

**Potenciometrie**

**Galvanický článek (baterie)**  
**Electrolytický článek (electrolysis)**  
**Polarografie, Elektrogravimetrie**

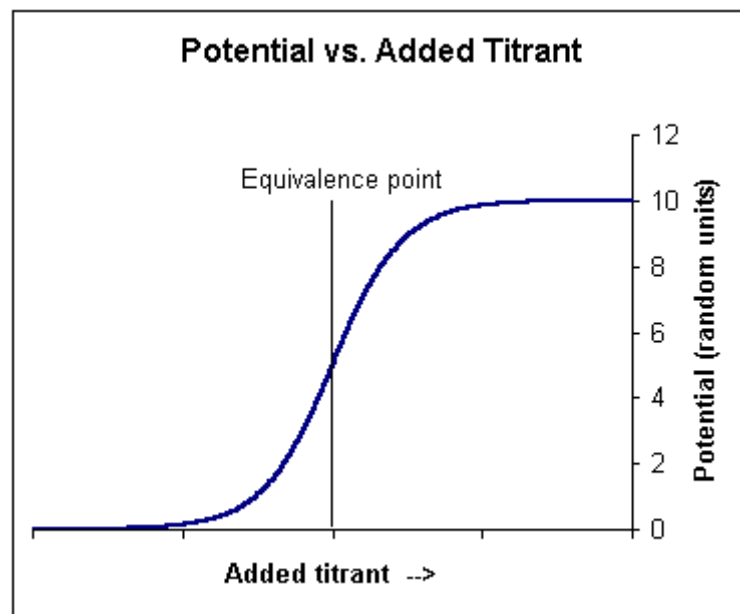
# Potenciometrie

Měříme rovnovážné napětí galvanického článku sestaveného z měrné (**indikační**) a srovnávací (**referenční**) elektrody.

Potenciál měrné elektrody je závislý na koncentraci sledovaného iontu, potenciál srovnávací elektrody je konstantní – využití ve **farmaceutické analýze**.

**Přímá potenciometrie** – ze změřeného napětí článku určíme přímo obsah stanovované složky (např. měření pH).

**Nepřímá potenciometrie** – sledujeme závislost napětí článku na objemu přidávaného titračního činidla a z takto naměřené titrační křivky vyhodnocujeme bod ekvivalence – **potenciometrická titrace**.



# Elektrody I. druhu

Elektrody I. druhu tvoří prvek a jeho ion obsažený v roztoku. Rozlišujeme kationtové a aniontové elektrody I. druhu.

Kovové elektrody: kovový plíšek v roztoku obsahujícím kation kovu (jeho aktivita určuje výsledný potenciál – Nernstova rovnice).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

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

Vodíková elektroda:  **$E = 0,059 \text{ pH}$**

Aniontové elektrody: málo používané. Příklad: Chlorová elektroda – platinová čerň sycená plynným chlorem v roztoku obsahujícím chloridové anionty.

# Elektrody II. druhu

Elektrody II. druhu tvoří kov pokrytý vrstvou své málo rozpustné soli ponořený do roztoku obsahující anion této soli – používané jako **referenční elektrody**.

## Argentochloridová elektroda:

Ag pokryté AgCl v roztoku KCl.

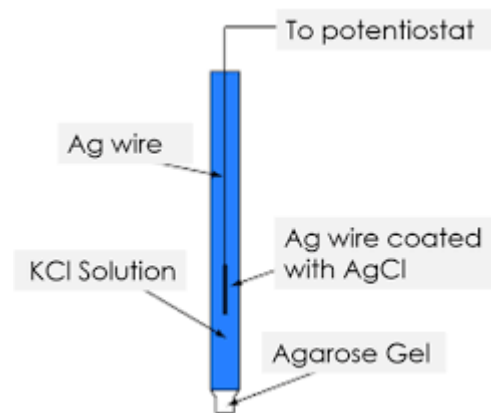
$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+} + 0,059 \log a_{\text{Ag}^+}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = K_s / a_{\text{Cl}^-}$$

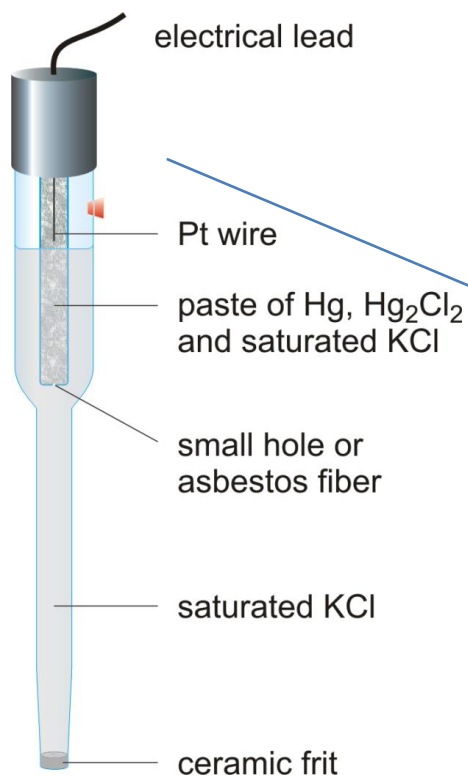
$$E = (E^{\circ}_{\text{Ag}^+} + 0,059 \log K_s) - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

**Poznámka:**  $\log a/b = \log a - \log b$

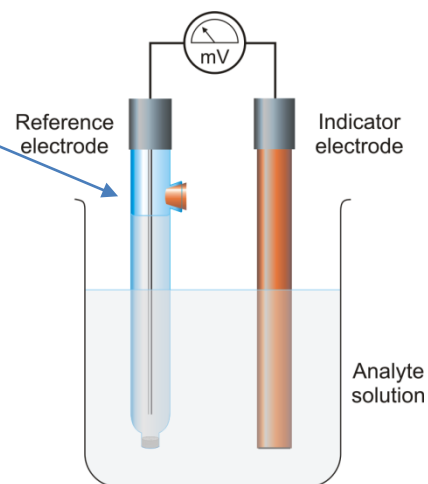


# Elektrody II. druhu

## Kalomelová elektroda:



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

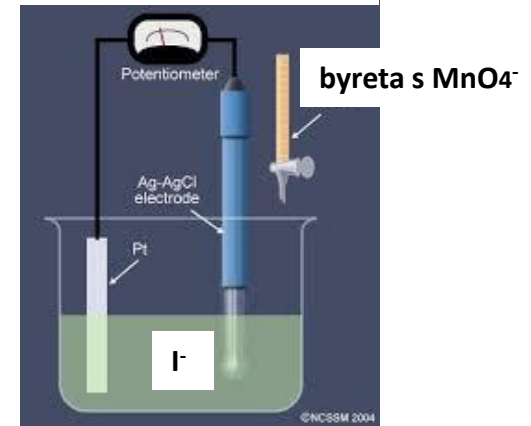


Jako referenční elektrody se nejčastěji používají argentochloridová elektroda nebo kalomelová elektroda.

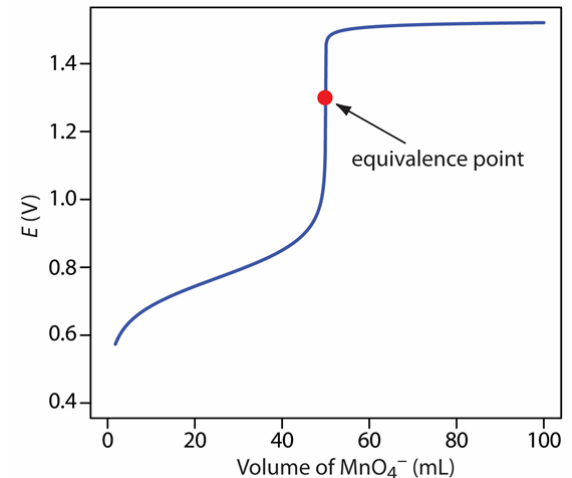
# Elektrody oxidačně-redukční (redoxní)

Redoxní elektrody jsou tvořeny ušlechtilým kovem (např. Pt nebo Au) ponořeným do roztoku obsahujícího dvě rozpustné formy téže látky o různém oxidačním stupni. Kov se reakce **neúčastní** (slouží pouze jako zprostředkovatel výměny elektronů).

Titrace I<sup>-</sup> pomocí MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>



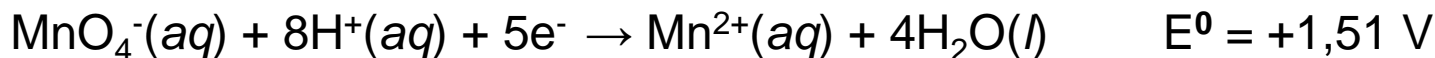
$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$



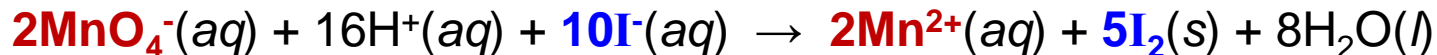
Oxidační reakce



Redukční reakce

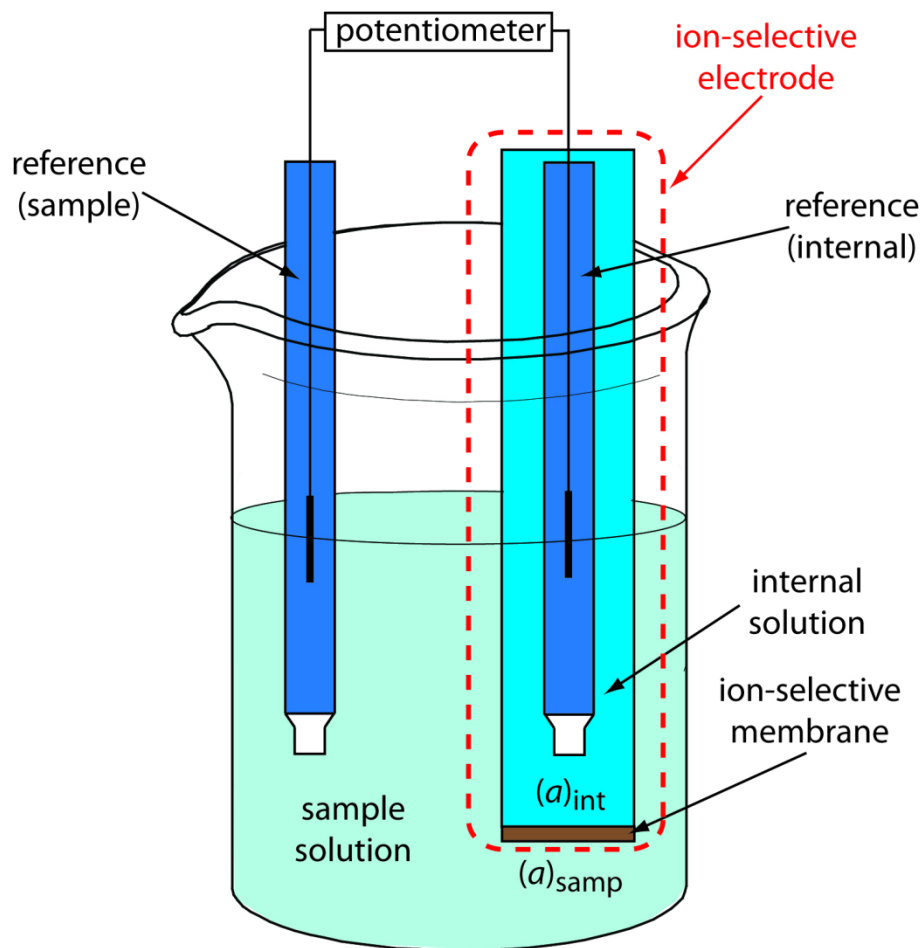


Celková reakce



# Membránové indikační elektrody

Membránové elektrody využívají vzniku membránového potenciálu na membráně, která je nestejně propustná pro různé ionty (ISE – iontově selektivní elektroda).



ISE elektroda tvořena membránou, která odděluje vnější měřený a vnitřní roztok. Ve vnitřním roztoku je ponořena vnitřní srovnávací elektroda. Potenciál membrány závisí na koncentraci sledovaného iontu (nebo i jiných iontů v roztoku – nežádoucí).

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{ref(int)}} - E_{\text{ref(samp)}}}_{\text{konstantní}} + E_{\text{membrane}}$$

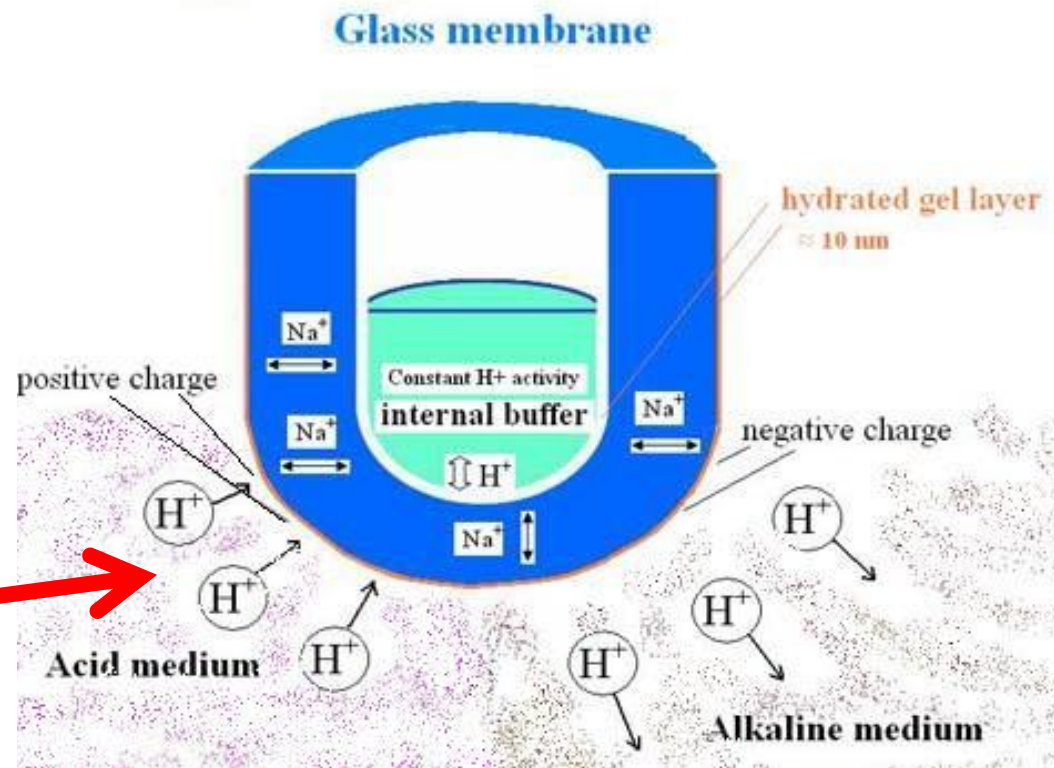
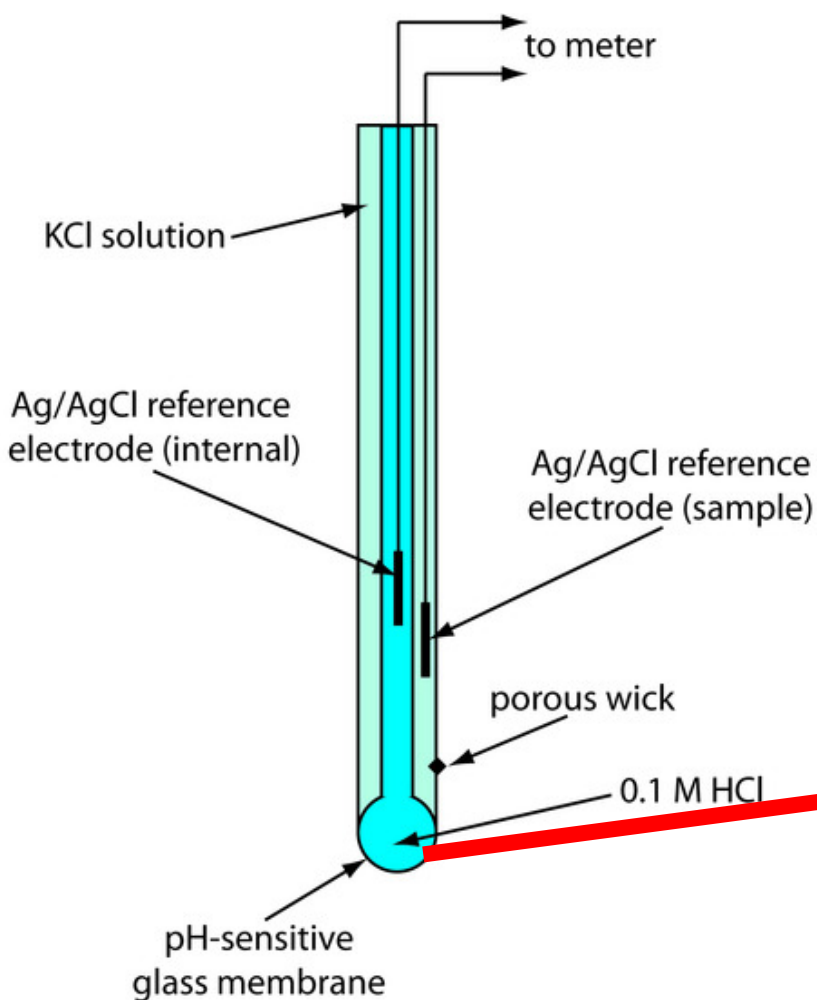
$$E_{\text{membrane}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$



# Membránové indikační elektrody

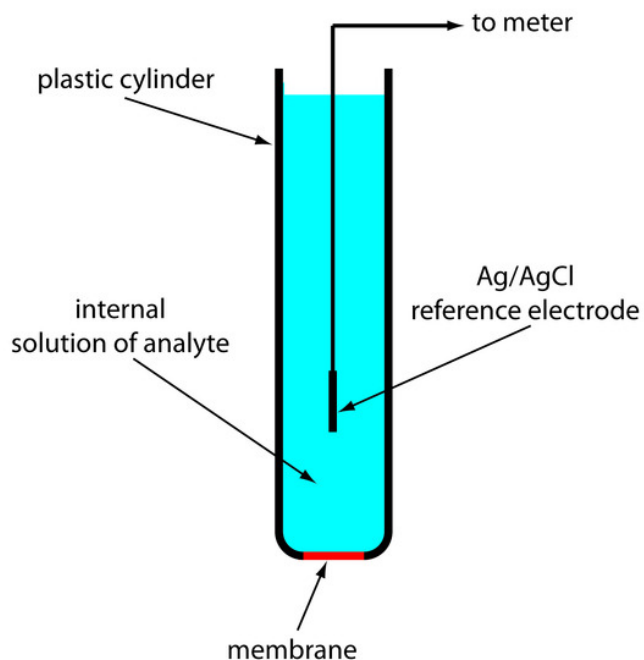
Měření pH – nejčastěji skleněná elektroda (přírůstek pH roztoku o 1 znamená pokles potenciálu o 0,059 V).

$$E = E^\circ + 0,059 \log [H^+]$$

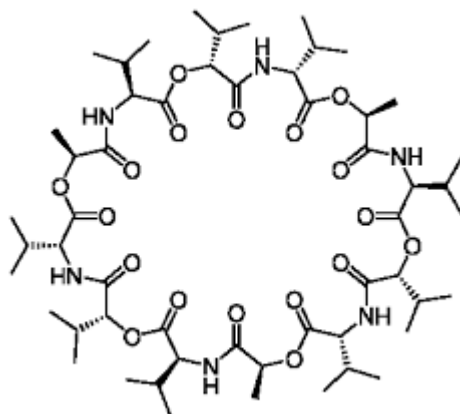
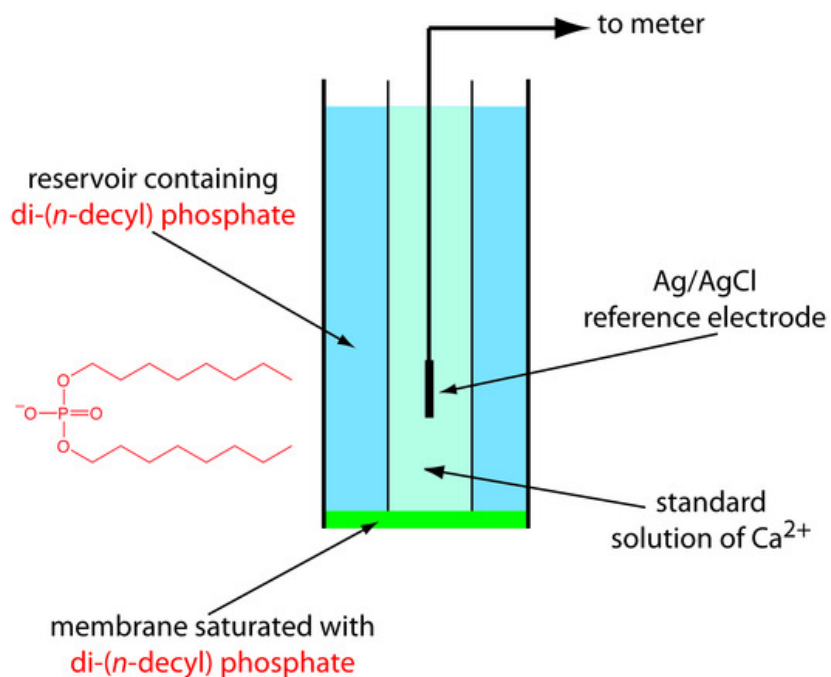


# Membránové indikační elektrody

Krystalické membrány  
(stanovení těžkých kovů)



Kapalné membrány (nosič např. PVC s obsahem aktivní komponenty)

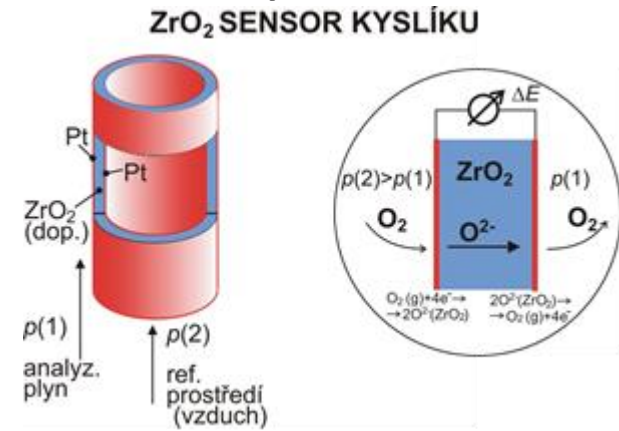


**Aktivní složka: iontoměniče nebo ionofory**  
Prostorové nebo rovinné uspořádání jednotlivých ligandů umožňuje pohlcení (inkluzi) iontu uvnitř molekuly ionoforu.

# Membránové indikační elektrody

Další typy:

Potenciometrické senzory plyných látek



**Potenciometrické biosenzory:** reakcí bioaktivní (např. enzym) a analyzované molekuly vznikne jiná molekula, která ovlivní potenciál indikační elektrody (např. stanovení močoviny, cukrů, penicilinu, oxalátu).

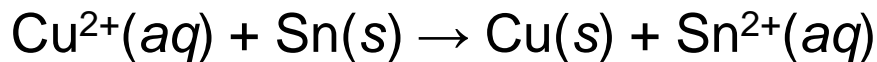
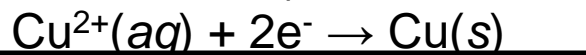
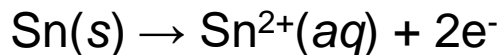
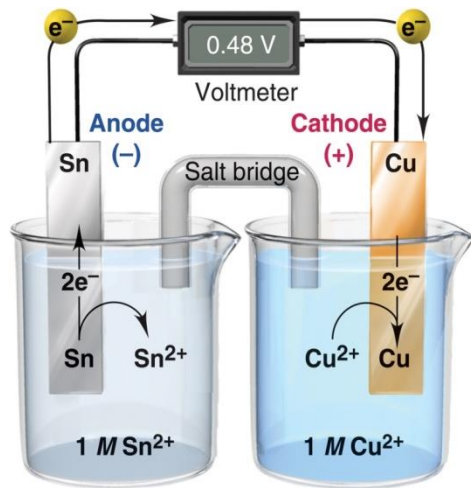
Příklady aplikačních oblastí ISE

Biologie-medicína	Ca <sup>2+</sup> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>
Stomatologie	F <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> v zubních pastách
Produkce masa	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Galvanovny	F <sup>-</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup>
Rostlinné tkáňe	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>
Půda (zemědělství)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>
Papírenský průmysl	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Pitná voda	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Mořská voda	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>
Víno	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup>

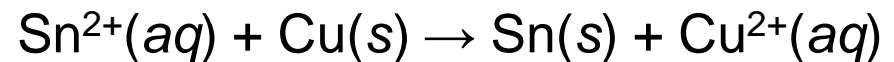
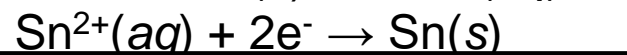
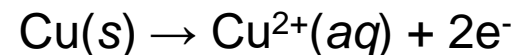
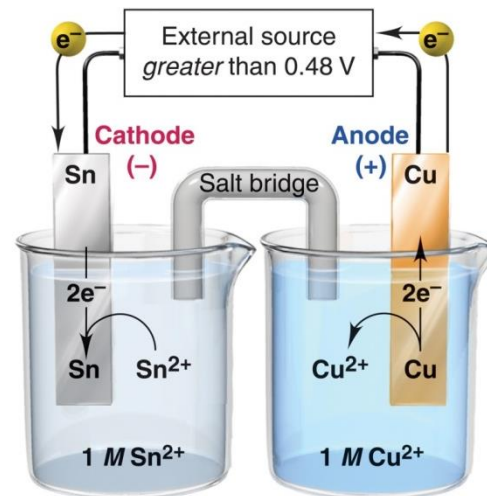
# Soustavy za průchodu elektrického proudu

## Galvanický a elektrolytický článek

Článek, na jehož elektrody je z vnějšího zdroje přiváděn proud, který v článku vyvolá nesamovolnou reakci – **elektrolýzu**.



**galvanický článek**



**elektrolytický článek**

# Elektrolytický článek

Pro výpočet množství elektrolyticky vyloučené látky na elektrodě platí

**Faradayův zákon:**

$$m = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF}$$

m – hmotnost (g)

Q – elektrický náboj

M – molární hmotnost látky (g mol<sup>-1</sup>)

z – počet elektronů vyměňovaných při elektrodovém ději

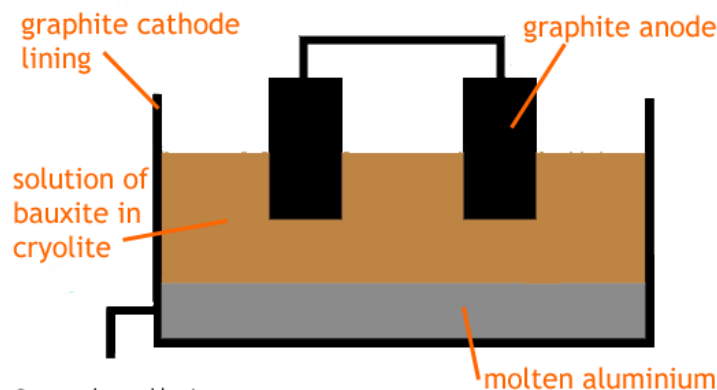
F – Faradayova konstanta (96500 C mol<sup>-1</sup>)

I – prošlý elektrický proud (A)

t – čas (s)

**Elektrogravimetrie:**

Metoda používaná ke kvantifikaci iontů kovů; určuje se hmotnost elektrody.



© www.science aid.net

**Průmyslová aplikace:** výroba hliníku elektrolýzou

## Rozdíly mezi galvanickým článkem a elektrolytickým článkem

### Galvanický článek

Galvanický článek přeměňuje chemickou energii na elektrickou energii.

Redoxní reakce je spontánní a je zodpovědná za výrobu elektrické energie.

Anoda záporná a katoda je kladná elektroda. Reakce probíhající na anodě je oxidace a reakce probíhající na katodě je redukce.

Elektrony jsou dodávány oxidovanými částmi systému a v elektrickém okruhu se pohybují se od anody ke katodě.

### Elektrolytický článek

Elektrolytický článek přeměňuje elektrickou energii na chemickou energii.

Redoxní reakce není spontánní a pro zahájení reakce musí být elektrická energie dodávána.

Anoda kladná a katoda je záporná elektroda. Reakce probíhající na anodě je oxidace a reakce probíhající na katodě je redukce.

Elektrony dodává externí baterie. Elektrony vstupují přes katodu a vycházejí přes anodu.

# Polarizace elektrod

- změna elektrického napětí poločlánku (dáno Nernstovou rovnicí) **způsobená průchodem proudem.**

## A. Koncentrační polarizace

limitující děj: transport iontů (reaktantů nebo produktů elektrodové reakce)

## B. Elektrochemická polarizace

limitující děj: přenos elektronů mezi ionty (vlastní elektrodová reakce)

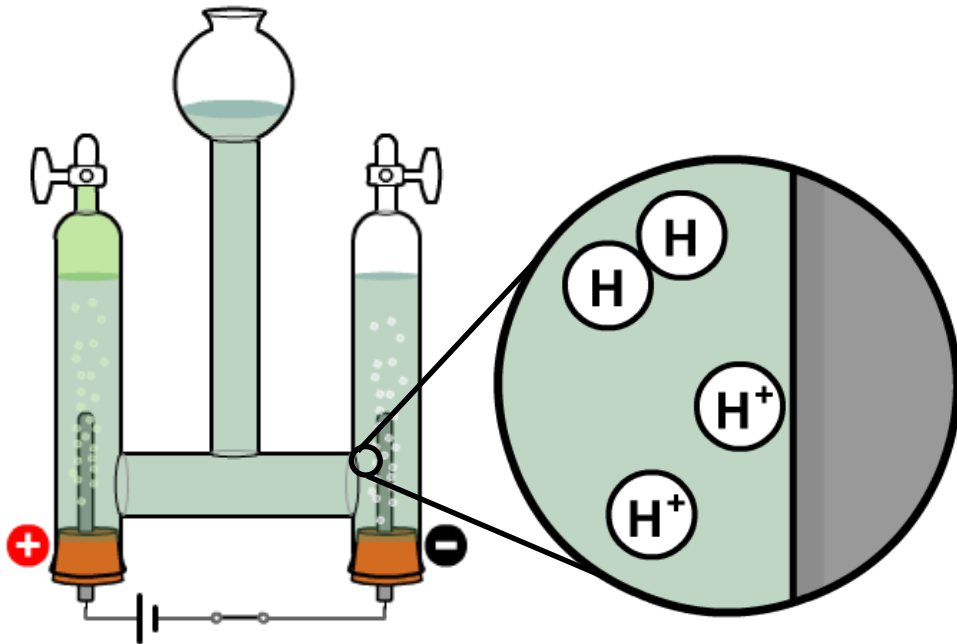
## C. Chemická polarizace

limitující děj: chemické reakce na elektrodě (např. vylučování plynů v průběhu elektrolýzy)

**Nejpomalejší děj určuje rychlost celého elektrodového procesu a tím i velikost procházejícího proudu.**

# Přepětí $\eta$

- udává míru polarizace
- rozdíl elektrického napětí poločlánku při proudovém zatížení ( $I \neq 0$ ) a napětí v bezproudovém stavu ( $I = 0$ )
- minimální vnější napětí, které je třeba vložit na elektrody, aby došlo k elektrolýze - **vnější rozkladné napětí**



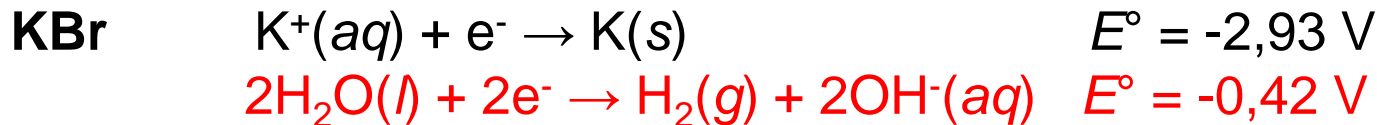
Přepětí je nutno brát v úvahu při předpovědi produktů elektrolýzy. U všech iontových sloučenin, které obsahují kov, který je více reaktivní než atom vodíku, bude elektrolýza roztoku této sloučeniny produkovat vodík místo vyredukování čistého kovu. **Přepětí pro  $H_2(g)$  nebo  $O_2(g)$  je 0,4 až 0,6 V.**



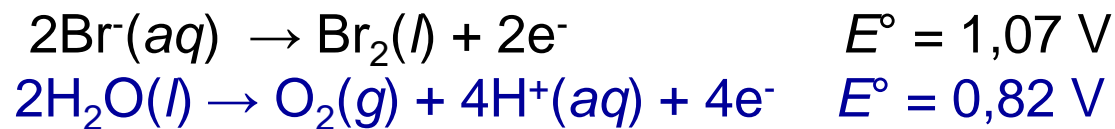
# Přepětí $\eta$

## Elektrolýza vodných roztoků solí:

Jaké produkty budou vznikat při elektrolýze vodného roztoku KBr?



Přepětí se obvykle pohybuje u vodných roztoků mezi 0,4 – 0,6 V. Potenciál pro redukci vody bude s přihlédnutím k přepětí -0,8 až -1,0 V => vodu je stále snadnější redukovat než  $K^+$ . **Na katodě bude vznikat  $H_2(g)$ .**



Potenciál pro oxidaci vody je vlivem přepětí 1,2 až 1,4 V. Roztok bromidů je snazší oxidovat než vodu. **Na anodě bude vznikat  $Br_2(g)$ .**



# Depolarizace

- proces, který odstraňuje příčiny polarizace

## Koncentrační polarizace

Depolarizace – míchání roztoku

– použití koncentrovaných roztoků

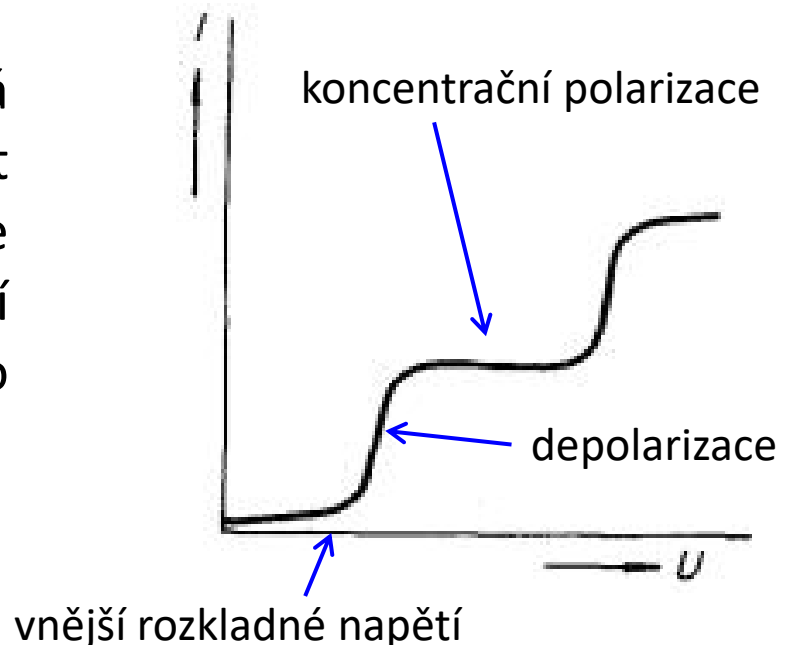
## Chemická polarizace

Depolarizace – chemická vazba látek, které způsobují polarizaci (např. odstranění produktů reakce)

Polarizace nemusí být vždy nežádoucí:

**Polarografie (voltametrie):** využívá polarizace elektrod; sleduje závislost procházejícího proudu na měnícím se vkládaném napětí. Poloha vlny souvisí s druhem iontu, výška vlny s jeho koncentrací.

Jaroslav Heyrovský: Nobelova  
cena za chemii (1959)



# Elektrochemické články

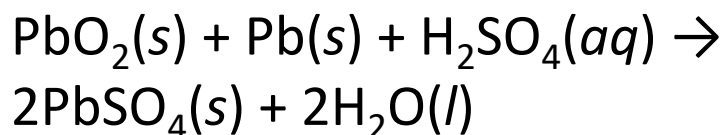
## A. Primární články

Probíhající děje jsou nevratné – po vybití (elektrochemická reakce dospěje do rovnováhy) jsou znehodnocené.

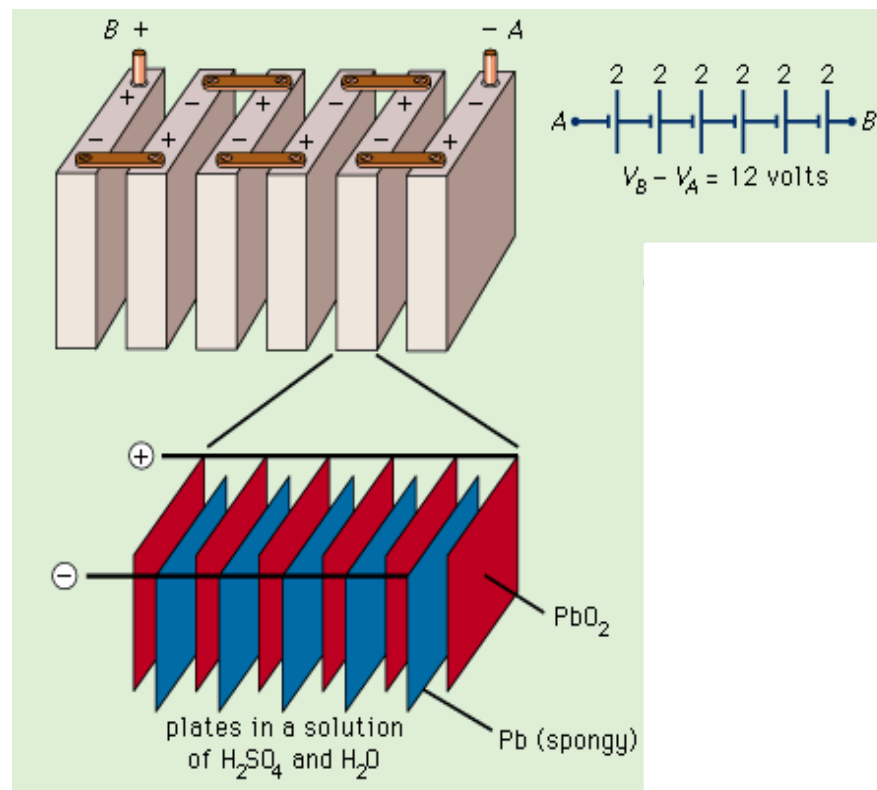
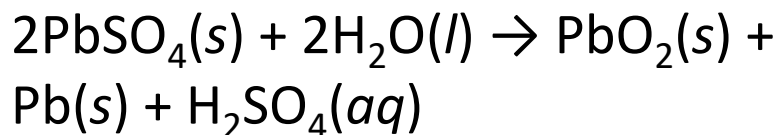
## B. Sekundární články (akumulátory)

Probíhající děje jsou vratné – dodáním elektrické energie je lze uvést do původního stavu a celý cyklus opakovat.

*Celková reakce (vybití):*



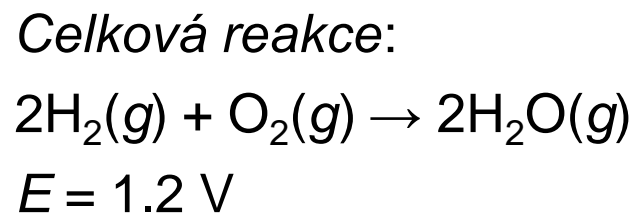
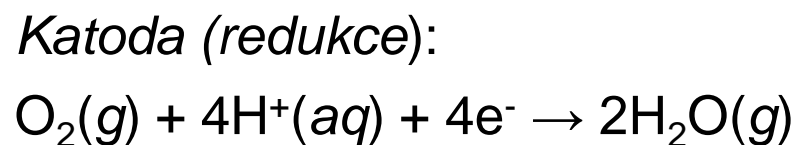
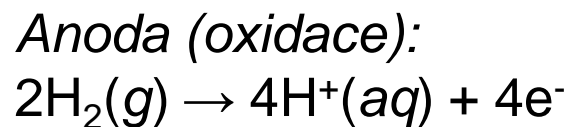
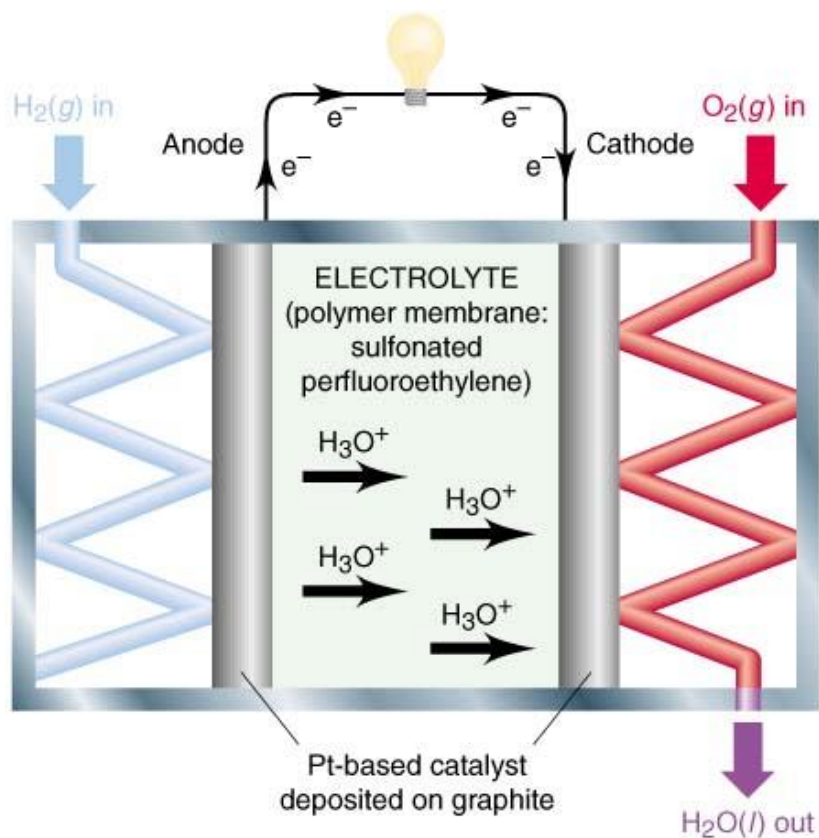
*Celková reakce (nabíjení):*



# Elektrochemické články

## C. Palivové články

Aktivní látky jsou kontinuálně přiváděny zvenčí – elektrochemická reakce probíhá nepřerušovaně a stále.



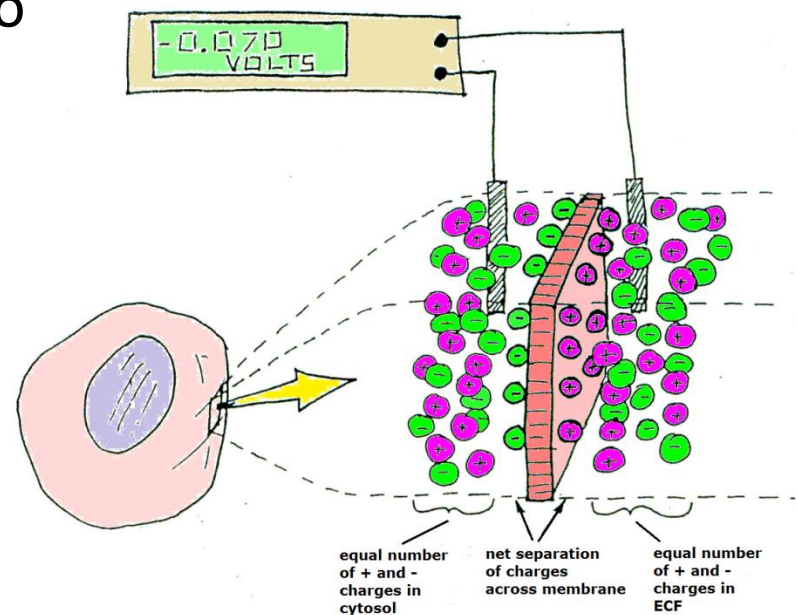
# Elektrochemické potenciály v živých organismech

**Membránový potenciál** (klidový nebo akční) je dán nerovnoměrným rozdělením iontů po obou stranách buněčné membrány.

Elektrické potenciály mají významnou úlohu např. při excitaci svalových buněk nebo při přenosu informace v nervových buňkách.

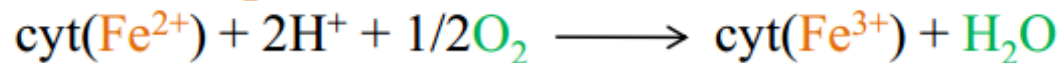
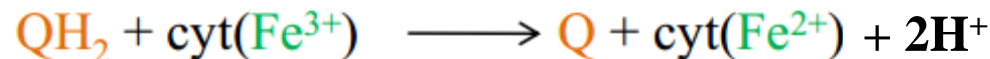
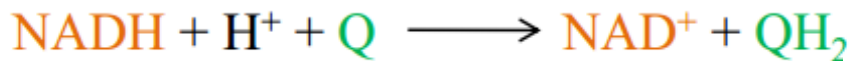
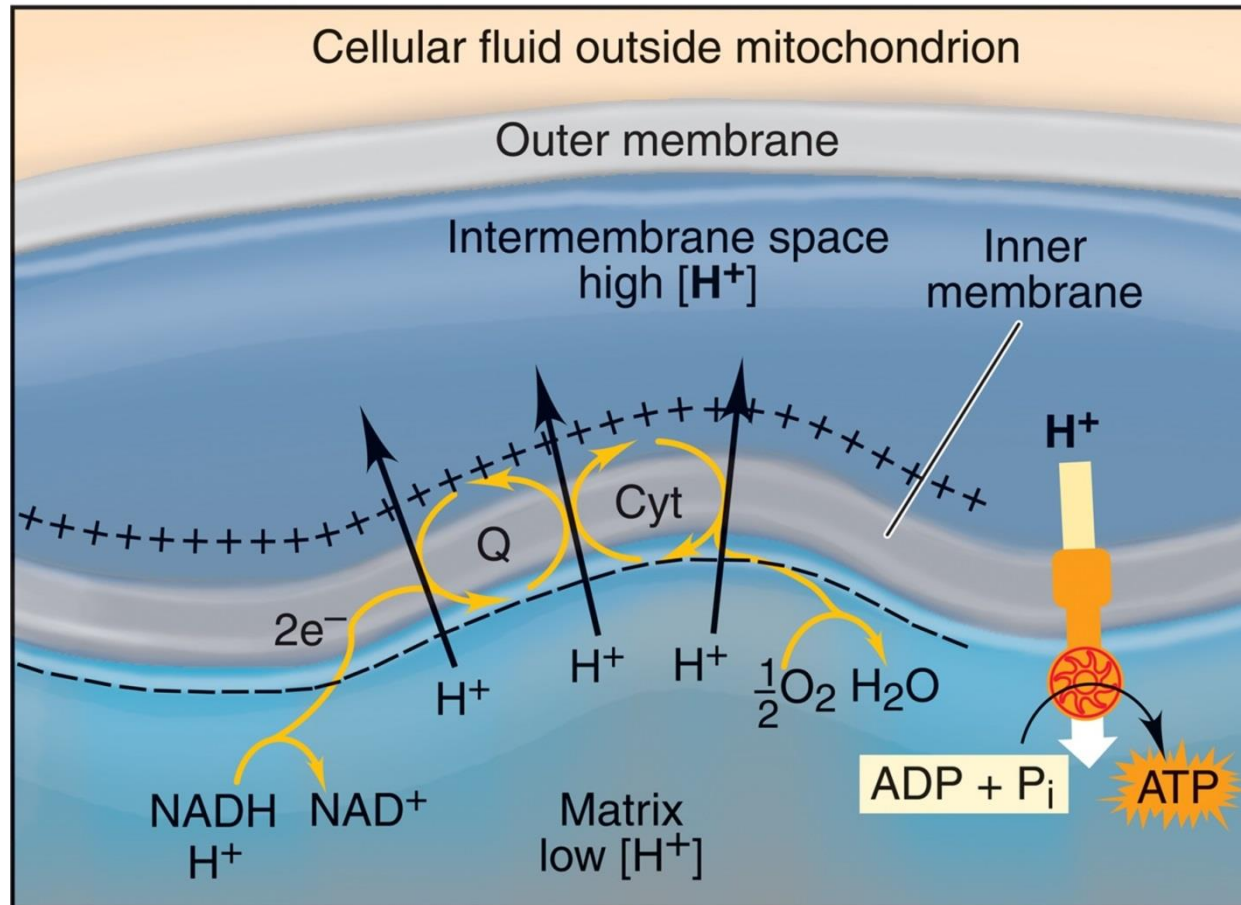
Velikost klidového membránového potenciálu je přibližně určena Nernstovou rovnicí:

$$E_K = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K^+]_e}{[K^+]_i}$$



# Elektrochemické potenciály v živých organismech

## Dýchací řetězec



elektrochemický gradient

=

protonový gradient



energie pro **syntézu ATP**