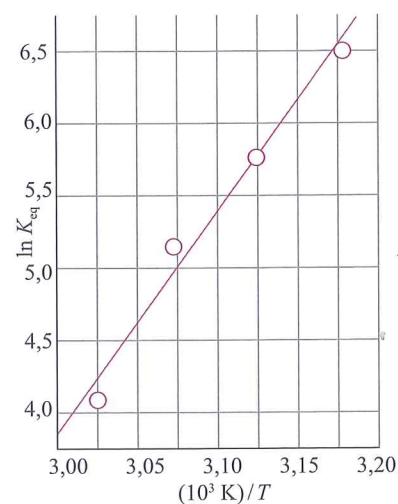


Obr. 6.11: Benesiův-Hildebrandův graf intenzity fluorescence inkluzního komplexu DMATP/β-CD při 543 nm a různých teplotách jako funkce koncentrace β-cyklohextrinu



Obr. 6.12: Van't Hoffův graf pro rovnováhu DMATP/β-CD

kde I_f je intenzita fluorescence při 543 nm při dané koncentraci cyklohextrinu c_{CD} , I_f^0 je intenzita fluorescence při této vlnové délce v nepřítomnosti molekuly hostitele (cyklohextrinu) a I_f^∞ je intenzita fluorescenční emise, když jsou všechny molekuly DMATP při dané koncentraci zabudovány do komplexů s hostitelem. Rovnovážná konstanta systému DMATP/β-CD klesá s rostoucí teplotou (Obr. 6.11): $K_{eq} = 682, 326, 170$ a 59 při $25, 35, 45$ a 55 °C. Van't Hoffův graf $\ln K$ proti $1/T$ poskytuje přímku (Obr. 6.12), ze které lze zjistit, že standardní entalpie a entropie tvorby komplexu jsou $-64,7$ kJ mol $^{-1}$ a $-162,3$ J K $^{-1}$ mol $^{-1}$. Vysoce exotermický proces vazby komplexu je v souladu s afinitou hydrofobní molekuly DMATP k dutině cyklohextrinu. Jako důsledek omezeného pohybu molekuly hosta uvnitř dutiny lze pro proces zapouzdření molekuly hosta očekávat zápornou změnu entropie. Vypuzení molekul vody z dutiny cyklohextrinu molekulou DMATP sice odpovídá kladný entropický příspěvek, ale značně menší než pokles entropie DMATP. Nicméně celková změna entropie při tvorbě komplexu 1 : 1 je zápornější, než bylo často pozorováno u systémů s cyklohextrinu, což naznačuje, že tvorba komplexu omezí i pohyb hostitele, CD. Rozbor tvorby komplexu pomocí van't Hoffovy rovnice poskytuje nejenom typické termodynamické parametry, ale dovoluje i pohled na molekulové úrovni.

6.3 Rovnovážná elektrochemie

Doposud byla naše diskuse obecná a platila pro všechny reakce. Velmi speciálním případem, který má mimořádný význam základní, technologický i ekonomický, jsou ale reakce probíhající v elektrochemických člancích. Protože umíme velmi přesně měřit potenciálové rozdíly (napětí), můžeme využít elektrochemické metody pro určování termodynamických vlastností, které jsou neměřitelné jinými metodami.

Elektrochemický článek sestává ze dvou **elektrod**, kovových vodičů (přesněji vodičů prvního druhu, látek s elektronovou vodivostí), které jsou v kontaktu s elektrolytem, iontovým vodičem (přesněji vodičem druhého druhu, látky s iontovou vodivostí; může to být roztok, kapalina nebo pevná látka). Elektroda a její elektrolyt zaujímají elektrodový prostor a tvoří **poločlánek**; obě elektrody mohou sdílet jeden elektrolyt. Rozdíl potenciálů na mezifázi elektroda/elektrolyt se nazývá **elektrodový potenciál** (viz odst. 22.4.2). Ten je však experimentálně nepřístupný, měřit můžeme pouze rozdíl potenciálu dvou elektrod, tj. napětí článku, který je tvořen dvěma poločlánky. Různé typy elektrod jsou přehledně uvedeny v Tab. 6.1. Inertní kov uvedený ve schématu přivádí nebo odvádí elektrony, ale reakce se neúčastní (pokud nepůsobí jako katalyzátor). Elektrolyty poločlánků mohou být propojeny solným můstkem, což je trubice naplněná koncentrovaným roztokem elektrolytu (např. chloridu draselného v agarovém gelu), který vodivě uzavírá elektrický obvod a tím umožňuje funkci článku. **Galvanický článek** vy-

Tabulka 6.1: Druhy elektrod a příklady odpovídajících redoxních párů (M označuje kov a X halogen)

Typ elektrody	Označení	Oxidačně-redukční pár	Poloreakce
kov / ion kovu	M(s) M ⁺ (aq)	M ⁺ /M	M ⁺ (aq) + e ⁻ → M(s)
plynová	Pt(s) X ₂ (g) X ⁺ (aq)	X ⁺ /X ₂	X ⁺ (aq) + e ⁻ → ½ X ₂ (g)
	Pt(s) X ₂ (g) X ⁻ (aq)	X ₂ /X ⁻	½ X ₂ (g) + e ⁻ → X ⁻ (aq)
kov / nerozpustná sůl / anion soli *)	M(s) MX(s) X ⁻ (aq)	MX/M, X ⁻	MX(s) + e ⁻ → M(s) + X ⁻ (aq)
redoxní	Pt(s) M ⁺ (aq), M ²⁺ (aq)	M ²⁺ /M ⁺	M ²⁺ (aq) + e ⁻ → M ⁺ (aq)

*) Elektrodám tohoto typu se někdy říká elektrody druhého druhu, zatímco elektrody typů uvedených výše elektrody prvního druhu (pozn. překl.).

volává elektrický proud (působí jako „pumpa“ elektronů, pozn. překl.) jako výsledek samovolné reakce, která v článku probíhá. V **elektrolytickém článku** neprobíhá reakce samovolně, ale je vynucena napětím vloženým z vnějšího zdroje.

6.3.1 Poloreakce a elektrody

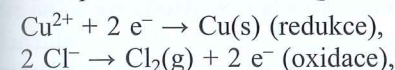
Důležité pojmy:

Oxidačně-redukční (redoxní) reakce je vyjádřena jako rozdíl mezi dvěma redukčními poloreakcemi; každá z nich definuje oxidačně-redukční (redoxní) pár.

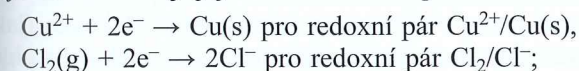
Jak známo oxidace je odebrání elektronů z částic daného druhu, redukce přidání elektronů částicím daného druhu a oxidačně-redukční (redoxní) reakce je přenos elektronů z částic jednoho druhu na částice jiného druhu. Přenos elektronů může být doprovázen dalšími jevy, např. přenosem atomů nebo iontů, ale základem elektrochemické reakce je přenos elektronů, a tudíž změna oxidačního čísla prvku. Redukční činidlo je dárce (donor) elektronů, oxidační činidlo je příjemce (akceptor) elektronů. Každá redoxní reakce může být vyjádřena jako rozdíl dvou redukčních poloreakcí, což jsou myšlené reakce popisující přenos elektronů. Redukované a oxidované částice vystupující v poloreakci tvoří oxidačně-redukční (redoxní) pár. Obecně píšeme Ox/Red a tomu odpovídající redukční poloreakci jako



Názorný příklad: Oxidačně-redukční reakci $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Cl}_2(\text{g})$ lze rozepsat na dílčí reakce (poloreakce) pro jednotlivé redoxní páry:

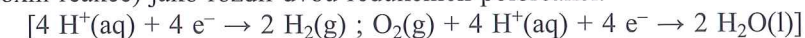


výsledná reakce je jejich součtem. Obě poloreakce lze ovšem psát jako redukce:



výsledná reakce je pak jejich rozdílem. (Pozn. překl.)

Vyzkoušejte se sami 6.7: Vyjádřete tvorbu H₂O z H₂ a O₂ v kyselém roztoku (redoxní reakce) jako rozdíl dvou redukčních poloreakcí.



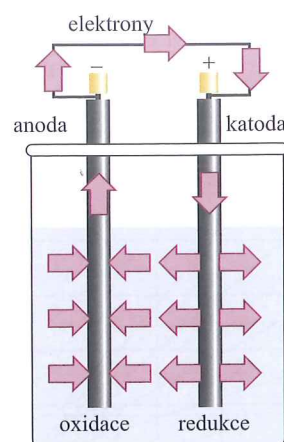
Často bývá užitečné vyjádřit složení elektrolytu v elektrodovém prostoru pomocí reakčního kvocientu, Q , pro danou poloreakci. Tento kvocient je definován stejně jako kvocient celkové reakce, přičemž elektrony jsou ignorovány (v celkové reakci se vyruší, nejsou to ani výchozí látky, ani produkty reakce; pozn. překl.).

Názorný příklad: Reakční kvocient redukce O₂ na H₂O v kyselém roztoku, $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, je

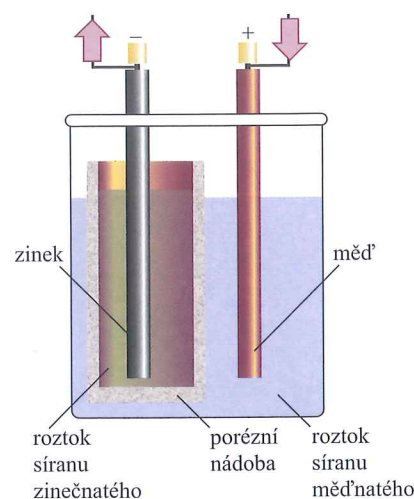
$$Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{O}_2}} \approx \frac{p^\ominus}{a_{\text{H}^+}^4 p_{\text{O}_2}}$$

Druhá část rovnice vychází z aproximace, že aktivita vody je 1 (protože jde o zředěný roztok) a že kyslík se chová jako ideální plyn, takže $a_{\text{O}_2} \approx p_{\text{O}_2}/p^\ominus$.

Vyzkoušejte se sami 6.8: Napište poloreakci a reakční kvocient pro chlorovou plynovou elektrodu. $[\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}), Q = a_{\text{Cl}^-}^2 p^\ominus / p_{\text{Cl}_2}]$



Obr. 6.13: Probíhá-li v galvanickém článku samovolná reakce, jsou elektrony na jedné elektrodě ukládány (místo, kde probíhá oxidace, anoda) a z druhé elektrody odebírány (místo, kde probíhá redukce, katoda). Vzniká tudíž elektrický proud, který lze využít pro konání práce. Pověšimněte si, že znaménko + na katodě může být interpretováno jako označení elektrody, kde elektrony vstupují do článku, znaménko – na anodě pak místo, kde elektrony článek opouštějí



Obr. 6.14: Jedna z podob Daniellova článku. Měděná elektroda je katoda, zinková elektroda je anoda. Elektrony opouštějí článek na zinkové elektrodě a vstupují do něj elektrodou měděnou

Redukční a oxidační procesy, které v úhrnu vytvářejí celkovou reakci, jsou prostorově odděleny: oxidace probíhá na jedné elektrodě a redukce na druhé. V průběhu reakce elektrony uvolněné oxidací $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + \nu e^-$ na jedné elektrodě putují vnějším okruhem a vstupují do článku druhou elektrodou. Tam způsobí redukci $\text{Ox}_2 + \nu e^- \rightarrow \text{Red}_2$. Elektroda, na které probíhá oxidace, se nazývá **anoda**; elektroda, na které probíhá redukce, se nazývá **katoda**. V galvanickém článku má katoda vyšší potenciál než anoda: částice podléhající redukci, Ox_2 , odejmou ze své elektrody (katody, **Obr. 6.13**) elektrony a ponechají na elektrodě kladný náboj (odpovídající vyššímu potenciálu). Na anodě vede oxidace k převodu elektronů na elektrodu, takže elektroda získává záporný náboj (odpovídající nízkému potenciálu).

6.3.2 Druhy článků

Důležité pojmy:

- Galvanické články se dělí na články chemické a koncentrační. Koncentrační články pak dále na koncentrační elektrolytové a koncentrační elektrodové.
- Kapalinový potenciál vzniká na styku dvou roztoků elektrolytů.
- Zápis článku specifikuje jeho strukturu.

V chemickém článku probíhá chemická reakce v pravém slova smyslu (nicméně vždy s přenosem náboje) a elektrody článku jsou kvalitativně odlišné. V koncentračním článku jsou obě elektrody kvalitativně totožné a liší se pouze koncentrací. V koncentračním elektrolytovém článku se elektrodové prostory liší koncentrací elektrolytů. V koncentračním elektrodovém článku mají elektrody samotné různé koncentrace: např. elektrody plynové pracující pod různými tlaky příslušného plynu nebo elektrody amalgamové (roztoky kovů ve rtuti) s různými koncentracemi rozpuštěného kovu.

Nejjednodušší typ článku má jediný elektrolyt společný pro obě elektrody (jako na **Obr. 6.13**). Příkladem může být chemický článek složený z vodíkové a chlorové elektrody, ve kterém probíhá reakce $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$; elektrolytem společným pro obě elektrody je roztok kyseliny chlorovodíkové. Někdy je však nutné ponořit elektrody do různých elektrolytů – např. v Daniellově článku, ve kterém je na jedné elektrodě oxidačně-redukční pár Cu^{2+}/Cu a na druhé Zn^{2+}/Zn (**Obr. 6.14**). Tento článek je článek chemický, reakci probíhající v článku lze psát jako $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}(\text{s})$. Příkladem elektrolytového koncentračního článku může být článek složený ze dvou elektrod s redoxními páry $\text{Ag}^+(c_1)/\text{Ag}$ a $\text{Ag}^+(c_2)/\text{Ag}$ („reakce“ $\text{Ag}^+(c_1) \rightarrow \text{Ag}^+(c_2)$). Článek sestavený ze dvou vodíkových elektrod, z nichž každá je sycena pod jiným tlakem vodíku – redoxní páry $\text{H}^+/\text{H}_2(p_1)$ a $\text{H}^+/\text{H}_2(p_2)$ – a společným elektrolytem je roztok obsahující vodíkové ionty, je příkladem koncentračního elektrodového článku – „reakce“ $\text{H}_2(p_1) \rightarrow \text{H}_2(p_2)$.

6.3.2.1 Kapalinový potenciál

Jsou-li v článku v kontaktu dva různé roztoky elektrolytů, jak tomu bylo v Daniellově článku, vytvoří se na jejich rozhraní dodatečný potenciál. Nazývá se **kapalinový potenciál**, difuzní potenciál nebo potenciál kapalinového spoje a je působen různými rychlostmi transportu iontů. Vzniká i na rozhraní dvou různě koncentrovaných roztoků těžé látky, např. kyseliny chlorovodíkové. Ionty H^+ na rozhraní difundují do zředěnějšího roztoku, mnohem rozměrnější ionty Cl^- difundují rovněž, avšak zpočátku pomaleji, což vede k vytvoření potenciálového rozdílu na rozhraní roztoků elektrolytů. Po krátké počáteční etapě se potenciál ustálí a ionty difundují se stejnými rychlostmi. V chemických člancích, kde elektrody nemají společný elektrolyt, a v elektrolytových koncentračních člancích se vždy vyskytuje kapalinový potenciál, v elektrodových koncentračních člancích nikoliv.

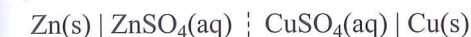
Kapalinový potenciál může být snížen (na asi 1 až 2 mV) již zmíněným spojením elektrodových prostorů solným můstkem (**Obr. 6.15**) obsahujícím koncentrovaný roztok silného elektrolytu, jehož oba ionty mají podobné pohyblivosti (pohyblivost iontu je jeho rychlost v elektrickém poli o jednotkové intenzitě – viz **odst. 20.2.3**; pozn. překl.). Funkce solného můstku spočívá v tom, že náboje jsou v obou směrech přenášeny podobnými rychlostmi, kapalinové potenciály na obou koncích můstku se vzájemně téměř vyruší a jsou velmi málo závislé na koncentracích elektrolytů v elektrodových prostorech.

6.3.2.2 Zápis článků

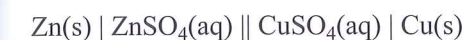
Svislá čára v zápisech článků označuje fázové rozhraní, např.



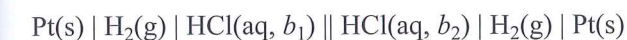
Kapalinový potenciál je označován symbolem \parallel , takže Daniellov článek se zapisuje



Dvojitá svislá čára, $\parallel\parallel$, označuje rozhraní, pro které se předpokládá, že kapalinový potenciál byl eliminován. Článek na **Obr. 6.15** by byl zapsán



Příkladem elektrolytového koncentračního článku, v němž je kapalinový potenciál eliminován, je článek



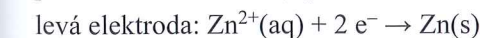
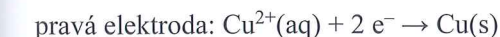
6.3.3 Napětí článku

Důležité pojmy:

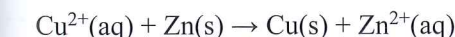
- Nernstova rovnice je vztah mezi potenciálem elektrody a složením reagující směsi v níž je elektroda ponořena.
- Standardní potenciál může být používán pro výpočet rovnovážné konstanty elektrodové reakce.

Samovolnou elektrochemickou reakcí probíhající v galvanickém článku vzniká elektrický proud. Reakce se zapisuje ve směru, který předpokládá, že pravá elektroda je katoda – samovolná reakce probíhající v katodovém prostoru je tedy redukce. Později dokážeme, že pravá elektroda je skutečně katoda, a pokud ano, že samovolná reakce probíhá ve směru zápisu. Jestliže by katodou byla levá elektroda, samovolná by byla reakce v opačném směru.

Abychom odvodili reakci odpovídající danému zápisu článku, napíšeme nejdříve poloreakci pravé elektrody jako redukci (o níž předpokládáme, že probíhá samovolně). Pak od ní odečteme poloreakci levé elektrody zapsanou rovněž jako redukce (samovolná reakce na levé elektrodě je ale oxidace, proto tuto poloreakci zapsanou jako redukci odečítáme). Elektrody a poloreakce článku $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu}(\text{s})$ tedy jsou

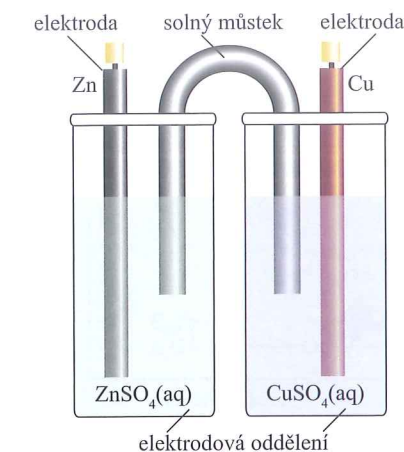


a celková reakce je jejich rozdílem



6.3.3.1 Nernstova rovnice

Článek, ve kterém reakce ještě nedospěla do chemické rovnováhy, může konat elektrickou práci, při níž v důsledku probíhající reakce procházejí elektrony vnějším elektrickým okruhem. Práce vykonaná přenosem elektronů závisí na rozdílu



Obr. 6.15: Solný můstek: obrácená U-trubice naplněná koncentrovaným roztokem soli v gelu, vykazuje na svých koncích dva opačné kapalinové potenciály, které se navzájem téměř zruší

elektrodoých potenciálů: Je-li velký, pak množství elektronů putujících mezi elektrodami může vykonat značnou práci, je-li malý, pak totéž množství elektronů vykoná práci malou. Článek, ve kterém je celková reakce v rovnováze, nemůže konat žádnou práci a rozdíl elektrodoých potenciálů je nulový.

Z odst. 3.2.1.5 víme, že největší jiná než objemová práce, kterou může systém vykonat, je dána rov. (3.41b), $w_{\text{add,max}} = \Delta G$. V elektrochemii je jiná než objemová práce ztotožněna s prací elektrickou, systémem je článek a ΔG je reakční Gibbsova energie, $\Delta_r G$, reakce probíhající v článku. Největší práce je konána tehdy, kdy jsou změny prováděny vratně. Abychom tedy mohli dospět k termodynamickým závěrům na základě měření práce, kterou může článek vykonat, musíme zajistit, aby článek pracoval vratně. V odst. 6.1.1 jsme viděli, že reakční Gibbsova energie je vlastností vztaženou k určitému složení reagující směsi. Proto musíme zajistit, aby článek pracoval vratně při určitém konstantním složení. Obě tyto podmínky jsou splněny, je-li potenciálový rozdíl v článku vyrovnán přesně stejným napětím opačného znaménka, takže reakce v článku probíhá vratně, složení je konstantní a článkem neprochází žádný celkový proud. Změny složení systému jsou možné (průběhem samovolné reakce), ve skutečnosti ale k žádným změnám nedochází. Výsledný potenciálový rozdíl v tomto stavu se nazývá **rovnovážné napětí článku**.

Jak uvidíme v **Odůvodnění 6.3**, vztah mezi reakční Gibbsovou energií a napětím článku E_{cell} je

$$-vFE_{\text{cell}} = \Delta_r G \quad \text{rovnovážné napětí článku} \quad (6.25)$$

kde F je Faradayova konstanta, $F = eN_A$ a v je stechiometrické číslo elektronů v poloreakcích, na které může být reakce v článku rozdělena. Tato rovnice je klíčovým propojením mezi elektrickými měřeními na jedné straně a termodynamickými vlastnostmi na straně druhé. Je základem všeho, co nyní bude následovat.

Odůvodnění 6.3: Vztah mezi napětím článku a reakční Gibbsovou energií

Uvažujme změnu Gibbsovy energie, když reakce při určitém složení pokročí o infinitesimální množství $d\zeta$. Podle **Odůvodnění 6.1** můžeme psát (při konstantní teplotě a tlaku)

$$dG = \Delta_r G d\zeta$$

Maximum práce jiné než objemové (tj. elektrické), kterou může reakce vykonat při průběhu o $d\zeta$ a při konstantní teplotě a tlaku je tedy

$$dw_e = \Delta_r G d\zeta$$

Tato práce je infinitesimální a složení systému se prakticky nemění.

Pokud ale reakce postoupí o infinitesimální množství $d\zeta$, pak v $d\zeta$ molů elektronů musí projít od anody ke katodě. Celkový náboj přenesený mezi elektrodami při této změně je $-veN_A d\zeta$ (protože v $d\zeta$ je látkové množství elektronů a $-eN_A$ je náboj jednoho molu elektronů). Celkový přenesený náboj je $-vF d\zeta$, kde $eN_A = F$. Práce vykonaná při přechodu infinitesimálního náboje $-vF d\zeta$ z anody na katodu je rovna součinu náboje a napětí Φ (viz **Tab. 2.1**):

$$dw_e = -vF\Phi d\zeta$$

(Φ je zde totožné s E_{cell}). Když nyní porovnáme tuto rovnici s rovnicí $dw_e = \Delta_r G d\zeta$, hodnota $d\zeta$ se vykrátí a dostaneme rov. (6.25).

Z rov. (6.25) plyne, že ze znalosti reakční Gibbsovy energie při určitém složení můžeme získat napětí článku při tomto složení. Povšimněte si, že záporná reakční Gibbsova energie odpovídající samovolnému průběhu reakce v článku vede ke kladnému napětí. Při jiném pohledu na rov. (6.25) vidíme, že hnací síla reakce probíhající v článku (tj. jeho napětí) je úměrná směrnici Gibbsovy energie

Správné použití: Napětí článku měřené za bezproudového stavu se též nazývá elektromotorické napětí článku (symbol EMN nebo emn, anglicky *electromotive force*, emf). Doporučení IUPAC však dává přednost termínu *cell potential* – potenciál článku, neboť potenciálový rozdíl není síla (jak implikuje anglický název). Podle českých zvyklostí se zachovává terminologie tak, jak je v českém překladu uvedeno, tj. napětí článku je chápáno jako rozdíl potenciálů (redukčních) elektrod. (Pozn. překl.)

vzhledem k rozsahu reakce. Je přirozené, že reakce, která je daleko od rovnováhy, má silnou tendenci prohnět elektrony vnějším obvodem (**Obr. 6.16**). Blíží-li se směrnice nule (reakce je blízko rovnováhy), je napětí článku malé.

Názorný příklad: Rovnice (6.25) umožňuje měřit reakční Gibbsovu energii elektrochemicky při jakémkoli složení reagující směsi: jednoduše změříme napětí článku a převedeme jej na $\Delta_r G$. Opačně můžeme předpovědět napětí článku, známe-li hodnotu $\Delta_r G$ při určitém složení. Je-li např. $\Delta_r G = -1 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $v = 1$, pak

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G}{vF} = -\frac{(-1 \cdot 10^5 \text{ J mol})}{1 \cdot (9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1})} = 1,04 \text{ V}$$

kde jsme použili $1 \text{ J} = 1 \text{ C V}$.

Nyní můžeme přistoupit k vyjádření napětí článku pomocí aktivit látek účastnících se reakce. Víme, že vztah mezi reakční Gibbsovou energií a složením udává rov. (6.10), $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$; vydělením obou stran rovnice součinem $-vF$ dostaneme

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{vF} - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

První člen na pravé straně je

$$E_{\text{cell}}^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{vF}$$

definice standardního napětí článku [6.26]

a nazývá se **standardní napětí článku**. Je tedy standardní reakční Gibbsovou energií vyjádřenou jako potenciálový rozdíl (ve voltch). Pro napětí článku plyne

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad \text{Nernstova rovnice} \quad (6.27)$$

Tato rovnice pro napětí článku vyjádřené pomocí složení odpovídajícího roztoku se nazývá **Nernstova rovnice** a závislosti, které tato rovnice popisuje, jsou shrnuty na **Obr. 6.17**. Jedna z důležitých aplikací Nernstovy rovnice je určování pH roztoků a při vhodném výběru elektrod i koncentrací jiných iontů (viz **část I-6.3**). Z rov. (6.27) vidíme, že standardní napětí článku může být interpretováno jako napětí, při kterém jsou všechny výchozí látky a produkty ve svých standardních stavech, tzn. jejich aktivity jsou jednotkové, a tudíž $Q = 1$ a $\ln Q = 0$. Vždy však musíme mít na paměti, že standardní napětí je pouze „zamaskovaná forma“ standardní reakční Gibbsovy energie, rov. (6.27), což je rovněž podkladem pro všechny jeho aplikace, které si nyní ukážeme.

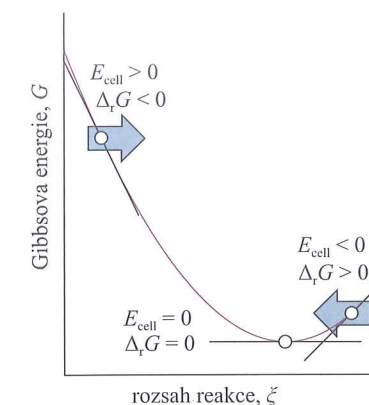
Názorný příklad: Protože při 25°C platí $RT/F = 25,7 \text{ mV}$, praktický tvar Nernstovy rovnice pro tuto teplotu je po převedení přirozeného logaritmu na dekadický

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus - \frac{59,2 \text{ mV}}{v} \log Q$$

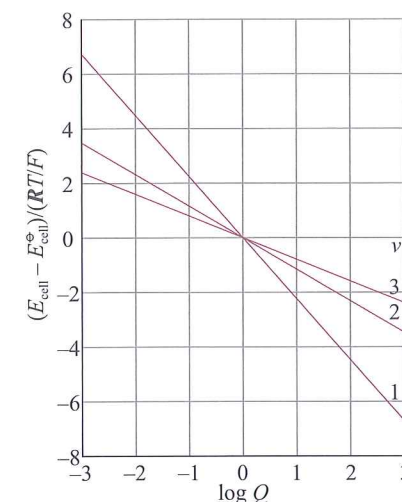
Odtud plyne, že pro reakci s $v = 1$ se zvýšením Q desetkrát sníží potenciál článku o $59,2 \text{ mV}$.

6.3.3.2 Články v rovnováze

V elektrochemii má obrovský význam zvláštní případ Nernstovy rovnice, který poskytuje vazbu na dřívější části této kapitoly. Předpokládejme, že reakce dospěla do rovnováhy – pak Q se rovná rovnovážné konstantě reakce probíhající



Obr. 6.16: Samovolná reakce probíhá ve směru klesající Gibbsovy energie a může být popsána pomocí napětí článku, E_{cell} . Reakce je samovolná ve směru, jak je napsána (zleva doprava), pokud je $E_{\text{cell}} > 0$. Opačná reakce je samovolná, pokud $E_{\text{cell}} < 0$. Jestliže je reakce v rovnováze, je napětí článku nulové



Obr. 6.17: Změny potenciálu článku s hodnotou reakčního kvocientu pro reakce s různými hodnotami v (počet přenesených elektronů). Při 298 K je $RT/F = 25,69 \text{ mV}$, takže na svislé ose jsou vyneseny násobky této hodnoty

v článku. Chemická reakce v rovnováze nemůže konat žádnou práci a potenciálový rozdíl mezi elektrodami galvanického článku je nulový. Položením $E_{\text{cell}} = 0$ a $Q = K$ v Nernstově rovnici tedy dostaneme

$$\ln K = \frac{\nu FE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT} \quad \text{rovnovážná konstanta a standardní napětí článku} \quad (6.28)$$

Tuto velmi důležitou rovnici lze také získat přímo dosazením rovn. (6.25) do rovn. (6.14). Dovoluje předpovídat rovnovážné konstanty ze změřených potenciálů článků. Než ji budeme moci takto používat, musíme učinit ještě jeden krok.

Názorný příklad: Protože standardní rovnovážné napětí Daniellova článku je +1,10 V, rovnovážná konstanta reakce $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, pro kterou $\nu = 2$, je $K = 1,5 \cdot 10^{37}$ při 298 K. Z toho plyne závěr, že náhrada mědi zinkem probíhá prakticky úplně. Povšimněte si, že potenciál kolem 1 V je snadno měřitelný, ale odpovídá rovnovážné konstantě, jejíž určení přímou analytickou metodou by bylo nemožné.

6.3.4 Standardní elektrodové potenciály

Důležité pojmy:

Standardní potenciál oxidačně-redukčního páru je napětí článku, v němž tento pár tvoří pravou elektrodu a levou elektrodou je standardní vodíková elektroda. Podle konvence IUPAC je hodnota napětí článku dána odečtením redukčního potenciálu levého poločlánku od redukčního potenciálu pravého poločlánku (pozn. překl.).

Elektrochemický článek je spojením dvou elektrod, z nichž každá přispívá k výslednému napětí článku. Ačkoliv není možné měřit příspěvek jediné elektrody, můžeme definovat potenciál jedné z elektrod jako nulový a pak k němu vztáhnout potenciály ostatních elektrod. Touto speciálně vybranou elektrodou je standardní vodíková elektroda (SHE)



jejíž potenciál byl položen rovný nule při všech teplotách. Pro dosažení standardních podmínek musí být aktivita vodíkových iontů rovna jedné (tj. $\text{pH} = 0$) a tlak (přesněji fugacita) vodíku 0,1 MPa. Standardní potenciál jiné elektrody (jiného redoxního páru) se pak zjistí změřením rovnovážného napětí článku, ve kterém je měřená elektroda pravou elektrodou a standardní vodíková elektroda levou elektrodou.

Postup při měření standardního potenciálu můžeme ilustrovat na chloridostříbrné elektrodě. Článek sestavený z chloridostříbrné elektrody a SHE se nazývá Harnedův článek:



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - E^{\circ}(\text{SHE}) = E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)$$

pro který má Nernstova rovnice tvar

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Položíme $a_{\text{H}_2} = 1$ a pro jednoduchost budeme psát standardní potenciál systému $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ jako E° . Pak

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

Aktivita mohou být vyjádřeny pomocí molality b $\text{HCl}(\text{aq})$ vztahy $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} b / b^{\circ}$ a $a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} b / b^{\circ}$ (jak jsme viděli v odst. 5.4.4)

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^{\circ}} \right)^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2$$

Tento vztah lze přeformulovat do tvaru

$$E_{\text{cell}} + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^{\circ}} \right) = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (6.30)$$

Z Debyeova-Hückelova limitního zákona pro 1,1-elektrolyt (viz rovn. (5.75); 1,1-elektrolyt je roztok jednomocných iontů M^+ a X^-) plyne, že $\ln \gamma_{\pm} \sim -b^{1/2}$. Zde použitý přirozený logaritmus je úměrný dekadickému logaritmu, který vystupuje v rovn. (5.75) (neboť $\ln x = \ln 10 \log x = 2,303 \log x$). Rovnici (6.30) pak můžeme s konstantou úměrnosti C , která zahrnuje jak $2RT/F$, tak konstantu A Debyeova-Hückelova limitního zákona, přepsat do tvaru

$$E_{\text{cell}} + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^{\circ}} \right) = E^{\circ} + C b^{1/2} \quad C = \frac{2RTA}{F} \quad (6.31)$$

Výraz na levé straně vyhodnotíme z experimentálních dat (E_{cell} v určitém rozsahu molalit b), vyneseme proti $b^{1/2}$ a extrapolujeme na $b = 0$. Úsek pro $b = 0$ je hodnota E° pro chloridostříbrnou elektrodu. Pro velice přesná stanovení E° přeneseme člen s $b^{1/2}$ na levou stranu (hodnotu konstanty C lze vypočítat, viz výše) a na pravé straně zavedeme korekční členy vyšších řádů rozšířeného Debyeova-Hückelova zákona.

Názorný příklad: Hodnoty rovnovážného napětí článku (při 25 °C)

$\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}, p^{\circ}) | \text{HCl}(\text{aq}, b) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ jsou

$b/(10^{-3}b^{\circ})$	3,215	5,619	9,138	25,63
E_{cell}/V	0,520 53	0,492 57	0,468 60	0,418 24

Pro určení standardního napětí článku sestavíme následující tabulku (použijeme $2RT/F = 0,051 39 \text{ V}$)

$b/(10^{-3}b^{\circ})$	3,215	5,619	9,138	25,63
$[b/(10^{-3}b^{\circ})]^{1/2}$	1,793	2,370	3,023	5,063
E_{cell}/V	0,520 53	0,492 57	0,468 60	0,418 24
$E_{\text{cell}}/\text{V} + 0,051 39 \ln b$	0,225 6	0,226 3	0,227 3	0,229 9

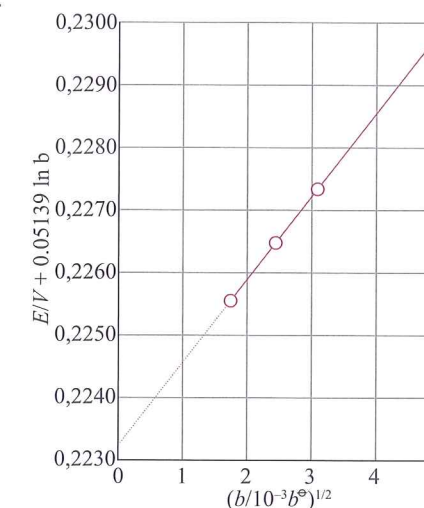
Data jsou vynesena na obr. 6.18; jak lze vidět, extrapolace vede k hodnotě $E^{\circ} = 0,2232 \text{ V}$.

Vyzkoušejte se sami 6.9: Data uvedená níže jsou zjištěna pro článek $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}, p^{\circ}) | \text{HBr}(\text{aq}, b) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}$ při 25°C. Určete standardní potenciál článku.

$b/(10^{-4}b^{\circ})$	4,042	8,444	37,19
E_{cell}/V	0,047 381	0,043 636	0,036 173

[0,076 V]

V tab. 6.2 jsou uvedeny standardní potenciály při 298 K. Podstatnou vlastností standardních napětí článků i standardních potenciálů elektrod je skutečnost, že se nemění, i když rovnici chemické reakce probíhající v článku nebo poloreakce příslušející dané elektrodě vynásobíme číselnou konstantou. Tato konstanta mění hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie. Stejně však mění i počet přenesených elektronů a podle rovn. 6.26 zůstává hodnota E_{cell}° nezměněna. Praktickým



Obr. 6.18: Graf a extrapolace použité pro experimentální stanovení standardního potenciálu článku. Úsek pro $b^{1/2} = 0$ je E_{cell}°

Tabulka 6.2: Standardní potenciály při 298 K (další hodnoty jsou uvedeny v Tab. 6.2 v části Data)

Oxidačně-redukční pár	E°/V
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1,61
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,22
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71

důsledkem je to, že napětí článku nezávisí na jeho fyzické velikosti. Jinými slovy, napětí je intenzivní veličina.

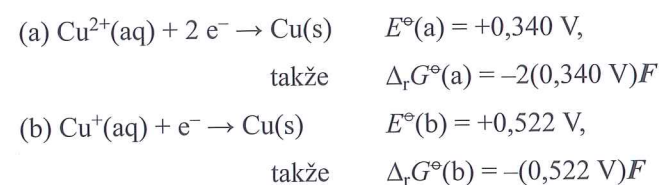
Standardní potenciály uvedené v **Tab. 6.2** mohou být kombinovány tak, že lze získat hodnoty i pro oxidačně-redukční páry neuvedené v tabulce. Nicméně musíme brát v úvahu, že různé páry mohou odpovídat různému počtu přenesených elektronů. Způsob výpočtů je ilustrován v následujícím příkladu.

Příklad 6.4: Výpočet neznámého standardního potenciálu ze dvou známých

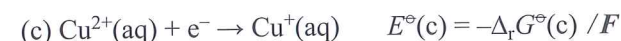
Standardní potenciály párů Cu^{2+}/Cu a Cu^+/Cu jsou $+0,340\text{ V}$ a $+0,522\text{ V}$. Vypočítejte E° ($\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$).

Postup: Nejprve poznamenejme, že reakční Gibbsova energie může být sečítána (podobně jako reakční entalpie v Hessově zákoně). Podle rovn. (6.26) tudíž můžeme E° převést na $\Delta_r G^\circ$, příslušně je sečíst a pak opětovným použitím rovn. (6.26) převést konečnou $\Delta_r G^\circ$ na požadovaný potenciál E° . Tento „kolotoč“ je nutný, neboť, jak uvidíme, faktor F se vzájemně zkrátí, faktor ν však nikoliv.

Řešení: Jsou zadány tyto reakce a potenciály



Požadovaná reakce je



Protože $(\text{c}) = (\text{a}) - (\text{b})$, standardní reakční Gibbsova energie reakce (c) je

$$\Delta_r G^\circ(\text{c}) = \Delta_r G^\circ(\text{a}) - \Delta_r G^\circ(\text{b}) = (-0,158\text{ V})F$$

Proto $E^\circ(\text{c}) = +0,158\text{ V}$. Na závěr poznamenejme, že zobecněním postupu, který jsme právě provedli, je vztah

$$v_c E^\circ(\text{c}) = v_a E^\circ(\text{a}) - v_b E^\circ(\text{b}) \quad \text{kombinování standardních potenciálů} \quad (6.32)$$

kde v_r jsou stechiometrická čísla elektronů v každé z poloreakcí.

6.3.5 Využití standardních potenciálů

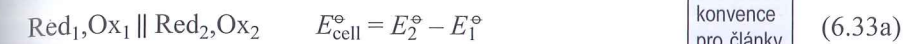
Důležité pojmy:

- Elektrochemická řada (v češtině je správný název **řada napětí kovů**; pozn. překl.) je série prvků v pořadí jejich redukční schopnosti, hodnocené podle jejich standardních potenciálů ve vodném roztoku; prvek umístěný dále v pořadí má vyšší schopnost redukovat jiný redoxní pár.
- Napětí článku lze využít k měření aktivit elektrochemicky aktivních iontů.
- Ze standardního napětí článku lze odvodit rovnovážnou konstantu reakce probíhající v článku.
- Iontově selektivní elektrody umožňují stanovit určitý ion v roztoku měřením membránového potenciálu, který je aktivitou tohoto iontu určen.
- Teplotní koeficient napětí článku lze využít pro určení reakční entropie a entalpie.

Napětí článků je výhodným zdrojem údajů o rovnovážných konstantách, reakčních Gibbsových energiích, entalpiích a entropiích. V praxi obvykle stanovujeme standardní hodnoty těchto veličin.

6.3.5.1 Řada napětí kovů

Již jsme viděli, že ze dvou oxidačně-redukčních párů, Ox_1/Red_1 a Ox_2/Red_2 , lze sestavit článek



a reakce probíhající v článku



má $K > 1$, jestliže $E_{\text{cell}}^\circ > 0$, a tudíž $E_2^\circ > E_1^\circ$. Protože v této reakci Red_1 redukuje Ox_2 , můžeme říci, že Red_1 má termodynamickou tendenci (ve smyslu $K > 1$) redukovat Ox_2 , jestliže $E_1^\circ > E_2^\circ$. Řečeno stručně: Redoxní pár s nižším standardním redukčním potenciálem redukuje redoxní pár s vyšším standardním redukčním potenciálem.

Názorný příklad: Protože $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,76\text{ V} < E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0,34\text{ V}$, redukce Cu^{2+} zinkem je reakce s $K > 1$, takže zinek má termodynamickou tendenci redukovat ionty Cu^{2+} ve vodných roztocích za standardních podmínek.

Tabulka 6.3 představuje část **řady napětí kovů**, což jsou kovové prvky (včetně vodíku) seřazené v pořadí jejich redukční schopnosti vyjádřené standardním potenciálem ve vodných roztocích. Kov umístěný v řadě níže (tedy s nižším standardním potenciálem) je schopen redukovat ionty kovu s vyšším potenciálem. Tento závěr je pouze kvalitativní, kvantitativní hodnotu K lze získat již popsáním postupem. Chceme např. zjistit, zda může zinek vyloučit hořčík z vodného roztoku při 298 K; v tabulce vidíme, že v řadě napětí leží zinek nad hořčíkem, takže nemůže redukovat hořčíkové ionty ve vodném roztoku. Zinek může redukovat vodíkové ionty, neboť vodík leží výše než zinek. Nicméně i u reakcí, které jsou z termodynamického hlediska schůdné, mohou hrát roli kinetické faktory, které pak mají za následek velmi malé reakční rychlosti.

6.3.5.2 Určování aktivitních koeficientů

Známost hodnotu standardního potenciálu elektrody můžeme využít ke stanovení středního aktivitního koeficientu, a to měřením napětí článku obsahujícího příslušné ionty v daném koncentračním rozsahu. Střední aktivitní koeficient iontů kyseliny chlorovodíkové s molalitou b např. lze získat z rovn. (6.30) ve tvaru

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^\circ - E_{\text{cell}}}{2RT/F} - \ln \left(\frac{b}{b^\circ} \right) \quad (6.34)$$

pokud je již změřen potenciál článku E_{cell} .

6.3.5.3 Určování rovnovážných konstant

Základním použitím standardních potenciálů je výpočet standardního napětí článku tvořeného jakýmkoli dvěma elektrodami. Ten vypočítáme odečtením standardního potenciálu levé elektrody od standardního potenciálu pravé elektrody

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{pravá}}^\circ - E_{\text{levá}}^\circ \quad \text{konvence pro články} \quad (6.35)$$

Vzhledem k tomu, že $\Delta_r G^\circ = -\nu F E_{\text{cell}}^\circ$, plyne z této rovnice, že pokud $E_{\text{cell}}^\circ > 0$, pak příslušná reakce probíhající v článku má $K > 1$.

Názorný příklad: Disproporcionace je reakce, při níž je daná částice jak oxidována, tak redukována. Pro studium disproporcionace $2 \text{Cu}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ sestavíme článek z následujících elektrod:

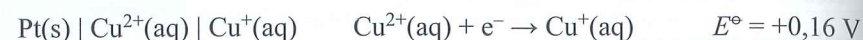
Tabulka 6.3: Řada napětí vybraných kovů

nejslaběji redukující	zlato
	platina
	stříbro
	rtuť
	měď
	(vodík)
	olovo
	cin
	nikl
	železo
	zinek
	chrom
	hliník
	hořčík
nejsilněji redukující	sodík
	vápník
	draslík

Pravá elektroda



Levá elektroda



kde uvedené standardní potenciály jsou při teplotě 298 K. Standardní napětí článku je tedy

$$E_{\text{cell}} = +0,52 \text{ V} - 0,16 \text{ V} = +0,36 \text{ V}.$$

Nyní můžeme vypočítat rovnovážnou konstantu reakce. Pro $\nu = 1$ plyne z rovn. (6.28)

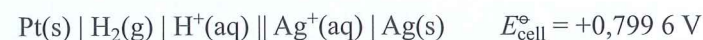
$$\ln K = \frac{0,36 \text{ V}}{0,025 693 \text{ V}} = \frac{0,36}{0,025 693}$$

a tedy $K = 1,2 \cdot 10^6$.

6.3.5.4 Určování termodynamických funkcí

Standardní napětí a standardní reakční Gibbsova energie jsou vzájemně svázány rovn. (6.25), $\Delta_r G^\ominus = -\nu F E_{\text{cell}}^\ominus$. Měřením E_{cell}^\ominus můžeme tedy získat tuto důležitou termodynamickou veličinu. Její hodnotu pak lze využít pro výpočty slučovací Gibbsovy energie iontů podle konvence popsané v odst. 3.2.2.

Názorný příklad: Reakce probíhající v článku



je



Takže pro $\nu = 1$ dostaneme

$$\Delta_r G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{aq}) = -(-F E_{\text{cell}}^\ominus) = +77,15 \text{ kJ mol}^{-1},$$

což je hodnota v dobré shodě s hodnotou v Tab. 2.8 v části Data.

Teplotní koeficient standardního napětí článku, $dE_{\text{cell}}^\ominus/dT$, vede ke standardní entropii reakce probíhající v článku. Ze spojení termodynamického vztahu $(\partial G/\partial T)_p = -S$ a rovn. (6.26) plyne

$$\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{\nu F} \quad \text{teplotní koeficient standardního napětí článku} \quad (6.36)$$

Derivace je obyčejná (nikoliv parciální), neboť E^\ominus , podobně jako $\Delta_r G^\ominus$, nezávisí na tlaku. Je zřejmé, že to je způsob, jak získat standardní reakční entropie a z nich pak entropie iontů v roztoku.

A nakonec můžeme spojit doposud získané výsledky a využít je pro výpočty standardních reakčních entalpií

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus = -\nu F \left(E_{\text{cell}}^\ominus - T \frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} \right) \quad (6.37)$$

Tento vztah je základem pro nekalorimetrickou metodu měření $\Delta_r H^\ominus$ a prostřednictvím konvence $\Delta_r H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ (nulové standardní slučovací entalpie vodíkového iontu) i měření standardních slučovacích entalpií iontů v roztoku (odst. 2.2.2). Elektrická měření tudíž mohou být využita pro výpočty veškerých termodynamických vlastností, s nimiž jsme tuto kapitolu začínali.

Příklad 6.5: Použití teplotního koeficientu napětí článku

Standardní napětí článku $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HBr(aq)} | \text{AgBr(s)} | \text{Ag(s)}$ bylo měřeno při několika teplotách a data byla proložena polynomem

$$E_{\text{cell}}^\ominus/\text{V} = 0,071 31 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T/\text{K} - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T/\text{K} - 298)^2$$

Reakce probíhající v článku je $\text{AgBr(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{HBr(aq)}$. Vypočítejte standardní reakční Gibbsovu energii, entalpii a entropii při 298 K.

Postup: Po výpočtu E_{cell}^\ominus a s použitím $1 \text{ V C} = 1 \text{ J}$ vypočítáme z rovn. (6.26) standardní reakční Gibbsovu energii při 298 K. Standardní reakční entropii vypočítáme z rovn. (6.36), což zahrnuje i derivování polynomu podle teploty a dosažení $T = 298 \text{ K}$. Standardní reakční entalpii pak získáme z hodnot standardní reakční Gibbsovy energie a entropie.

Řešení: Při $T = 298 \text{ K}$ je $E_{\text{cell}}^\ominus = +0,071 31 \text{ V}$, takže

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -\nu F E_{\text{cell}}^\ominus = -(1)(9,648 5 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1})(+0,071 31 \text{ V}) = \\ &= -6,880 \cdot 10^3 \text{ V C mol}^{-1} = -6,880 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Teplotní koeficient potenciálu článku je

$$\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1} - 2(3,45 \cdot 10^{-6})(T/\text{K} - 298) \text{ V K}^{-1}$$

Pro $T = 298 \text{ K}$ z tohoto vztahu dostaneme

$$\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

Reakční entropie z rovn. (6.36) je

$$\Delta_r S^\ominus = 1 \cdot (9,648 5 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1})(4,99 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}) = -48,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Záporná hodnota je částečně důsledkem ubývání plynu při průběhu chemické reakce. Pro reakční entalpii dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus = -6,880 \text{ kJ mol}^{-1} + (298 \text{ K})(-0,048 22 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \\ &= -21,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Obtíž uvedeného postupu spočívá v přesném měření malých teplotních koeficientů napětí článků. Na druhé straně je tento postup dalším příkladem pozoruhodné schopnosti termodynamiky poskytovat vztahy mezi elektrickými měřeními a tepelnými vlastnosti.

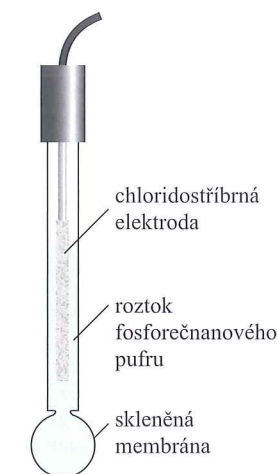
Vyzkoušejte se sami 6.10: Vypočítejte standardní napětí Harnedova článku při 303 K pomocí tabulek termodynamických dat. [+0,219 V]

Využití v technologii

I-6.3 Iontově selektivní elektrody

Iontově selektivní elektroda je taková elektroda, jejíž potenciál vzniká jako odpověď na přítomnost a aktivitu určitého iontu v roztoku. Příkladem je skleněná elektroda (Obr. 6.19), která je citlivá na aktivitu vodíkových iontů a má tedy potenciál úměrný pH. Je naplněna fosforečnanovým pufrům obsahujícím ionty Cl^- a její potenciál je $E = 0$, když vnější prostředí má $\text{pH} = 6$. Skleněnou elektrodu je nutné před použitím kalibrovat roztokem o známém pH.

Schopnost skleněné elektrody reagovat na aktivitu vodíkových iontů je výsledek složitých procesů na rozhraní mezi skleněnou membránou a roztoky na obou stranách. Membrána samotná je prostupná pro ionty Na^+ a Li^+ , ale nikoliv pro ionty H^+ . Klíčem k tomuto mechanismu je podrobné prohlédnutí skleněné membrány



Obr. 6.19: Skleněná elektroda