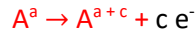
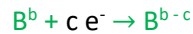


## Elektrochemie

V této kapitole se budeme zabývat reakcemi, které probíhají na tzv. **elektrochemických člancích**. Elektrochemický (tj. galvanický nebo elektrolytický) článek je tvořen dvěma **elektrodami**. Na **anodě**, probíhá **oxidace**, tj. děj, při kterém látka nebo látky (A) odevzdávají elektrony, což vede alespoň u jednoho z prvků, které tyto látky tvoří, ke zvýšení jeho oxidačního čísla (a):

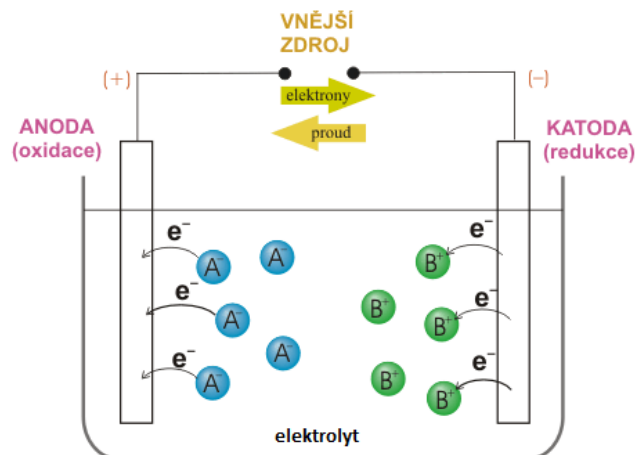


Na **katodě** probíhá **redukce**, tj. děj, při kterém látka nebo látky (B) přijímají elektrony, což vede alespoň u jednoho z prvků, které tyto látky tvoří, ke snížení jeho oxidačního čísla (b):

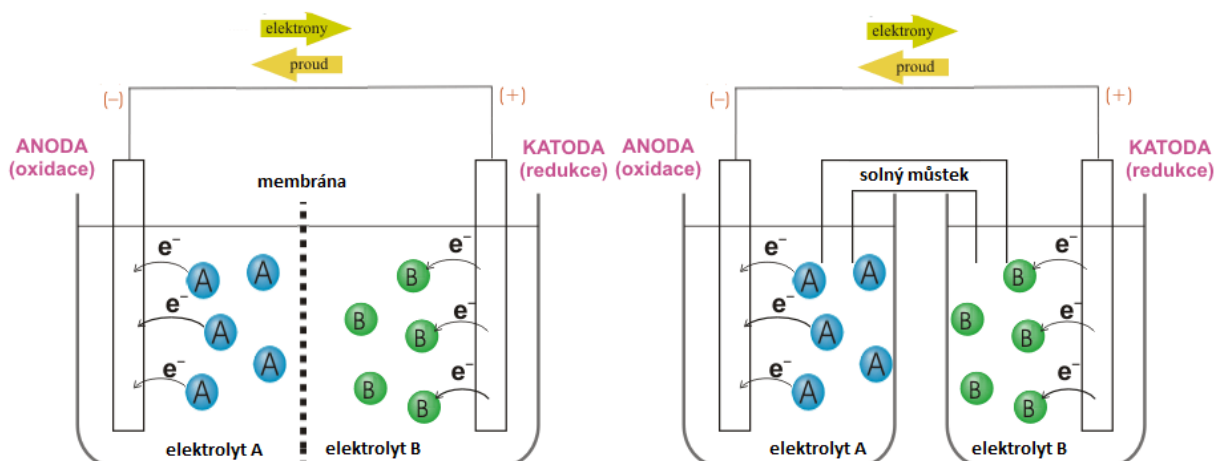


K zapamatování toho, jaký děj probíhá na jaké elektrodě, slouží následující pomůcka: Slova **anoda** a **oxidace** začínají samohláskou, slova **katoda** a **redukce** souhláskou. Oxidace nemůže probíhat, aniž by současně neprobíhala redukce, látky nemohou odevzdávat elektrony, aniž by je jiné látky přijaly a naopak. Jinými slovy, počet elektronů odevzdaných jednou nebo více látkami se musí rovnat počtu elektronů přijatých jinou látkou nebo více látkami (c). Proto látka, která se tím, že odevzdává elektrony, sama oxiduje, odevzdanými elektrony současně jinou látku nebo více látek redukuje. Proto látku odevzdávající elektrony (A) nazýváme **redukčním činidlem**. Analogicky látka, která se tím, že přijímá elektrony, sama redukuje, takto současně jinou látku nebo více látek oxiduje. Proto látku přijímající elektrony (B) nazýváme **oxidačním činidlem**.

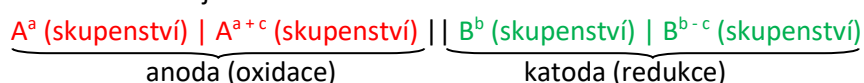
Obě elektrody jsou v kontaktu s **elektrolytem**, tj. vodivým prostředím, v němž elektrický proud není přenášen elektrony, ale ionty. Směr proudu je opačný než směr elektronů. Elektrolyty jsou obvykle roztoky iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech nebo jejich taveniny. V **elektrolytickém članku** jsou obě elektrody v kontaktu se stejným elektrolytem, anoda je elektrodou kladnou a katoda elektrodou zápornou:



V **galvanickém članku** je každá elektroda v kontaktu s jiným elektrolytem, anoda je elektrodou zápornou a katoda elektrodou kladnou. Elektroda a její elektrolyt tvoří tzv. poločlánek. Oba poločlánky jsou odděleny buď **fázovým rozhraním** (často membránou), nebo tzv. **solným můstkem**:



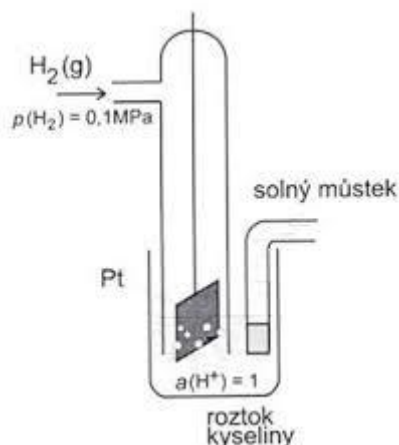
Abychom se vyhnuli složitému a zdlouhavému slovnímu popisu nebo kreslení galvanického článku, lze jej popsat pomocí relativně jednoduchého schématu:



Podle konvence je anoda ve schématu zpravidla vlevo a katoda vpravo. Jedna svislá nepřerušovaná čára  $\mid$  značí ve schématu fázové rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem. Jedna svislá přerušovaná čára  $\mid\mid$  mezi anodou a katodou ve schématu značí, že poločlánky jsou odděleny fázovým rozhraním, zatímco dvě svislé nepřerušované čáry  $\mid\mid$  mezi anodou a katodou ve schématu značí, že poločlánky jsou odděleny solným můstkem.

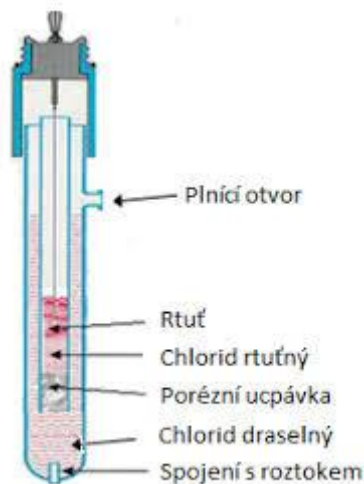
Elektrody se dělí do čtyř skupin:

**Elektrody prvního druhu** – Jsou tvořeny prvkem, který je ve styku s roztokem svých iontů, například stříbrná elektroda v roztoku iontů ( $\text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ ). Elektrody prvního druhu mohou být i plynové. Příkladem je **vodíková elektroda**, která je tvořena z platinového plíšku ponořeného do kyseliny a zataveného do skleněné trubice s otvorem v horní části, kterým se do trubice pod tlakem vhání plyný vodík ( $\text{H}^+(\text{aq}) \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}$ ). Platina v tomto případě hraje roli inertního zprostředkovatele přenosu elektronů a elektrického kontaktu:



Podle toho, zda ion prvku je kation nebo anion, rozlišujeme elektrody kationové nebo aniontové (například  $\text{Cl}^-(\text{aq}) \mid \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}$ ).

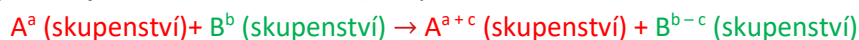
**Elektrody druhého druhu** – Jsou tvořeny kovem pokrytým vrstvou málo rozpustné soli jeho kationtu, která je v kontaktu s roztokem jiné soli se stejným aniontem. Tyto elektrody jsou většinou aniontové. Například kalomelová elektroda je tvořena rtuť pokrytou vrstvou kalomelu ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), která je v kontaktu s roztokem chloridu draselného ( $\text{Cl}^-(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})$ ):



**Elektrody redukčně-oxidační** – Jsou tvořeny inertním prvkem (nejčastěji platina), který je v kontaktu s roztokem obsahujícím oxidovanou i redukovanou formu elektrodově aktivních částic. Materiál elektrody pouze zprostředkovává přenos elektronů a elektrický kontakt. Příkladem je elektroda tvořená platinovým plíškem ponořeným do roztoku iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \mid \text{Pt}$ ).

Čtvrtým typem elektrod jsou **elektrody membránové**.

Když reakce probíhající na katodě a anodě (viz výše) sečteme, dostaneme celkovou reakci:



Reakční Gibbsova energie této reakce je přímo úměrná počtu přenášených elektronů a rozdílu potenciálů elektrod. Tento rozdíl potenciálů elektrod nazýváme **napětí článku**  $E_{\text{cell}}$ . Jeho jednotkou je volt (V). Čím je napětí článku větší, tím více elektronů článkem prochází a naopak. Článkem, jehož celková reakce dosáhla rovnováhy, tj.  $\Delta_r G = 0$ , elektrony neprocházejí a jeho napětí je nulové. V takovém případě říkáme, že článek je „vybitý“.

Vztah mezi reakční Gibbsovou energií a napětím článku je dán rovnicí

$$\Delta_r G = -vFE_{\text{cell}}$$

kde  $v$  je počet elektronů přenášených v reakci a  $F = 96485,3399 \text{ C mol}^{-1}$  je **Faradayova konstanta**. Stejně tak pro standardní reakční Gibbsovu energii  $\Delta_r G^0$  platí vztah

$$\Delta_r G^0 = -vFE_{\text{cell}}^0$$

kde  $E_{\text{cell}}^0$  je **standardní napětí článku**. Z kapitoly o chemické rovnováze známe vztah

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$$

Spojením posledních tří vztahů dostaneme rovnici

$$-vFE_{\text{cell}} = -vFE_{\text{cell}}^0 + RT \ln Q_r$$

Vydělíme-li celou rovnici výrazem  $-vF$ , dostaneme tzv. **Nernstovu rovnici**

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q_r$$

kde  $R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  je molární plynová konstanta,  $T$  (K) termodynamická teplota a pro reakční kvocient  $Q_r$  platí

$$Q_r = \frac{\prod_{\text{produkty}} a^v}{\prod_{\text{reaktanty}} a^v}$$

Pro aktivitu obecně platí:

$$a_J = \gamma \cdot \frac{b_J}{b^0} = \gamma \cdot \frac{c_J}{c^0} = f \cdot \frac{p_J}{p^0}$$

kde  $a_j, b_j, c_j$  a  $p_j$  jsou aktivita, molalita, molární koncentrace a parciální tlak látky  $J$ ,  $\gamma$  je aktivitní koeficient a  $f$  fugacitní koeficient. Aktivitní a fugacitní koeficienty jsou obvykle přibližně rovny 1. Aktivita pevných látek a kapalin jsou rovny 1, obvykle nás zajímají jen aktivity iontů.

Přirozený logaritmus v Nernstově rovnici můžeme následujícím způsobem převést na dekadický:

$$\frac{RT}{\nu F} \ln Q_r = \frac{RT}{\nu F} \ln 10 \cdot \log Q_r = \frac{RT}{\nu F} \cdot 2,302585063 \cdot \log Q_r$$

Při 25 °C pak platí:

$$\frac{RT}{F} \cdot 2,302585063 = 0,0592 \text{ V}$$

Prvky se liší svou schopností se redukovat. Tuto schopnost vyjadřuje veličina zvaná **standardní redoxní potenciál**  $E_{\text{ox/red}}^0$ . Měří se za standardních podmínek pomocí vodíkové elektrody (viz výše), jejíž standardní redukční potenciál má podle konvence při všech teplotách hodnotu 0 V. Standardní redoxní potenciál kovů, jejichž schopnost redukovat se je nižší než u vodíku, je záporný. Takové kovy se nazývají neušlechtilé, jsou schopny vodík vytěsnit kyseliny za vzniku soli s kationtem daného kovu a v přírodě se nacházejí pouze vázané. Naopak standardní redoxní potenciál kovů, jejichž schopnost redukovat se je vyšší než u vodíku, je kladný. Takové kovy se nazývají ušlechtilé, vodík z kyseliny vytěsnit nemohou a v přírodě se nacházejí jak vázané, tak volné neboli ryzí. Na základě standardního redoxního potenciálu byly kovy seřazeny do tzv. **Beketovovy řady kovů**:

kation /kov	K <sup>+</sup> /K	Ca <sup>2+</sup> /Ca	Na <sup>+</sup> /Na	Mg <sup>2+</sup> /Mg	Al <sup>3+</sup> /Al	Zn <sup>2+</sup> /Zn	Cr <sup>3+</sup> /Cr	Fe <sup>2+</sup> /Fe	Ni <sup>2+</sup> /Ni	Sn <sup>2+</sup> /Sn	Pb <sup>2+</sup> /Pb	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Ag <sup>+</sup> /Ag	Hg <sup>2+</sup> /Hg	Pt <sup>2+</sup> /Pt	Au <sup>3+</sup> /Au
$E_{\text{ox/red}}^0$ [V]	-2,93	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,74	-0,44	-0,23	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,86	+1,20	+1,40

Stejně tak elektrody tvořené oxidovanou a redukovanou formou kovu mají svůj standardní redoxní potenciál. Standardní redoxní potenciál elektrod rozhoduje mimo jiné o tom, na které elektrodě galvanického článku bude probíhat oxidace a na které redukce, tj. která elektroda bude anodou a která katodou. Redukce bude logicky probíhat na elektrodě tvořené z prvků, jejichž schopnost redukovat se je větší, tj. na elektrodě s větším standardním redoxním potenciálem. Naopak na elektrodě s menším standardním redoxním potenciálem bude probíhat oxidace. Elektroda s větším redoxním potenciálem tedy bude katodou a elektroda s menším standardním redoxním potenciálem anodou. Je jasné, že oxidace bude probíhat tím lépe, čím hůře se bude prvek tvořící elektrodu redukovat, tj. čím bude standardní redoxní potenciál elektrody menší. Proto je anoda galvanického článku obvykle tvořena neušlechtilým kovem a katoda kovem ušlechtilým. Označíme-li si standardní redoxní potenciál anody  $E_{A^{a+c}/A^a}^0$  a standardní redukční potenciál katody  $E_{B^b/B^{b-c}}^0$ , pak pro standardní napětí článku  $E_{\text{cell}}^0$  platí

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{B^b/B^{b-c}}^0 - E_{A^{a+c}/A^a}^0$$

Další užitečné vztahy:

Faradayův zákon elektrolýzy

$$n = \frac{Q}{\nu F} = \frac{It}{\nu F}$$

kde  $n$  je látkové množství látky vyloučené na katodě,  $Q$  je elektrický náboj prošlý elektrolytem,  $I$  je elektrický proud a  $t$  je čas.

Ohmův zákon

$$I = \frac{U}{R}$$

kde  $U$  je elektrické napětí a  $R$  je elektrický odpor.