

## 2. ROVNOVÁŽNÉ ELEKTRODOVÉ DĚJE

(Elektrochemické články - termodynamické aspekty)

Elektrochemický článek = soustava dvou poločlánků nebo-li elektrod.

Elektroda = elektrochemický systém alespoň dvou fází, z nichž jedna je vodič I. třídy - tedy kov, druhá vodič II. třídy - tedy 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  $\text{Cu}^{2+}$  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.

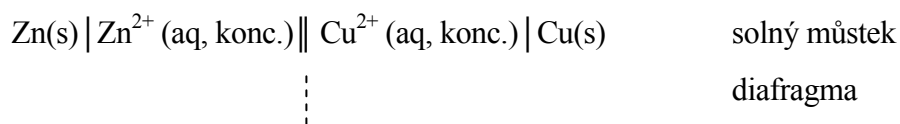
Galvanické články

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

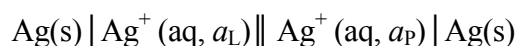
## 2.1. Galvanické články

### Schéma článku

- chemický galvanický článek - př. Danielův článek

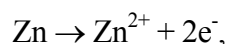


- koncentrační galvanický článek - př.

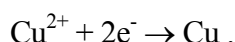


### Jak vzniká elektrický proud v galvanickém článku?

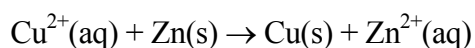
Např. Danielův článek – propojíme-li jeho elektrody vnějším okruhem, bude tímto okruhem procházet proud. V prostoru zinkové elektrody proběhne oxidace



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



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



představuje reakci **čláňkovou**.

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

$$\Delta_r G = -nFE$$

kde  $n$  je počet elektronů vyměněných při elementární článkové reakci. Znaménko minus je důsledek konvence.

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

$$E = \phi_p - \phi_L$$

### Odvození formální článkové reakce

- formální článková reakce = reakce, jejíž směr odráží schéma článku.

Napišeme poločlánkové reakce obě jako redukce, článkovou reakci odpovídající danému schématu pak získáme odečtením levé poločlánkové reakce od pravé poločlánkové reakce.

Př. poločlánkové reakce v Danielově článku obě zapsané jako redukce

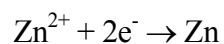
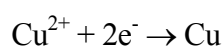


schéma	formální článková reakce
(1) $\ominus \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} \oplus$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
(2) $\oplus \text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn} \ominus$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

⇓

Napišeme-li schéma článku tak, že formální článková reakce odpovídá směru spontánního průběhu, je  $E$  kladné.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Schéma (1): spontánní průběh reakce} \Rightarrow \Delta_r G < 0 \\ E > 0 \end{array} \right\} \Delta_r G = -nFE$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Schéma (2):} \\ \Delta_r G > 0 \\ E < 0 \end{array} \right\} \Delta_r G = -nFE$$

## Nernstova rovnice

- vztah vyjadřující závislost rovnovážného napětí článku na jeho složení.

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

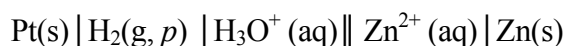
$$E = \underbrace{-\frac{\Delta_r G^\circ}{nF}}_{E^\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

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

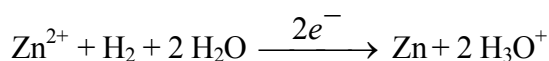
Nernstova rovnice

$E^\circ$  - standardní rovnovážné napětí článku má význam rovnovážného napětí článku, jehož všechny složky jsou ve svém standardním stavu (výchozí látky i produkty článkové reakce jsou ve svých standardních stavech).

Odvození pro konkrétní článek



Formální článková reakce



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

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

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

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

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  $\Rightarrow$  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, který je probubláván plynným vodíkem o standardním tlaku.

Elektrodotový 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  $E$ .

Obecná rovnice pro elektrodotový potenciál = **Nernstova - 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 poločlánkové reakci.

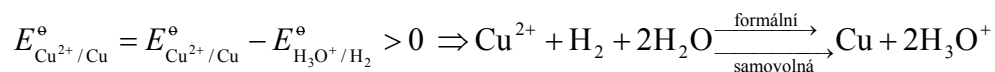
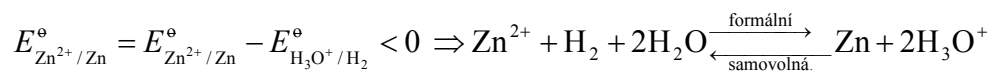
Rovnovážné napětí článku se pak z takto definovaných elektrodotových potenciálů získá snadno jako jejich rozdíl

$$E = E_p - E_L$$

## Standardní redukční potenciály některých kovů

Kov	Poločláňková reakce	$E^\circ / \text{V}$
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 vyredukují 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 redukovaná forma složky dané poločláňkové reakce.