

## 2.2. 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 při dané teplotě a tlaku je jednoznačně dán složením elektrody.

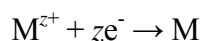
Mezi reverzibilní elektrody patří:

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

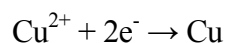
### Elektrody I. druhu

- kationtové - kovové

redukční poločláneková reakce



př.



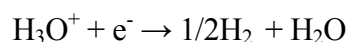
elektrodový potenciál

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

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

- kationtová plynová = vodíková elektroda

redukční poločláneková reakce

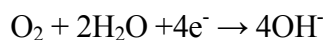
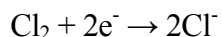


elektrodový potenciál (za předpokladu, že se vodík chová jako ideální plyn)

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

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

redukční poločlánkové reakce



elektrodové potenciály

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

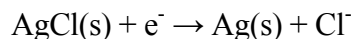
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{f_{\text{rel},\text{O}_2}}$$

## 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 poločlánková reakce



elektrodový potenciál

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

Ke stejnému výrazu dospějeme, budeme-li tuto elektrodu považovat za elektrodu stříbrnou, u které je aktivita stříbrných iontů v roztoku elektrolytu určena produktem rozpustnosti AgCl

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

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

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

⇓

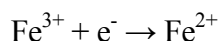
Známe-li standardní potenciály stříbrné a argentchloridové elektrody, můžeme určit  $P_{\text{AgCl}}$ .

## Redox elektrody

Elektrody, u nichž jsou obě oxidační formy dané látky přítomny v roztoku a výměnu elektronů zprostředkovává inertní kov - většinou Pt.

Př. ferro-ferri elektroda

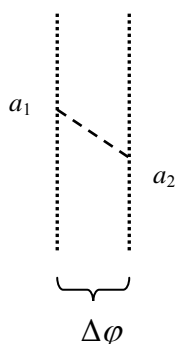
redukční poločláneková reakce



elektrodotový potenciál

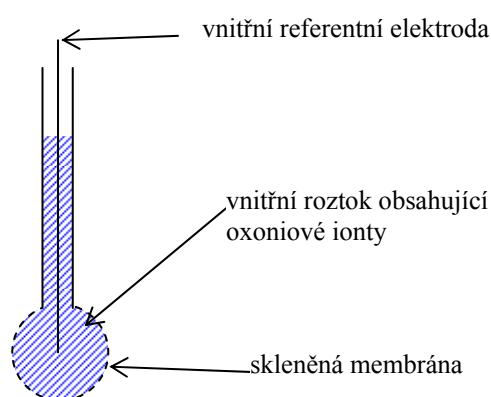
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

## Iontově selektivní elektrody - nebo-li membránové elektrody



Potenciálový rozdíl vzniká mezi vnějšími vrstvami semipermeabilní membrány propustné pouze pro určitý druh iontů, která odděluje roztoky o různé koncentraci 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) 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

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

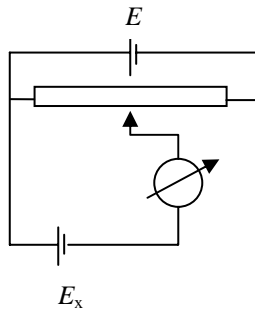
kde konstanta zahrnuje charakteristiky skla a vnitřní referenční elektrody.

## 2.3. Potenciometrie

= měření rovnovážného napětí článku.

### Princip měření

Poggendorfova kompenzační metoda



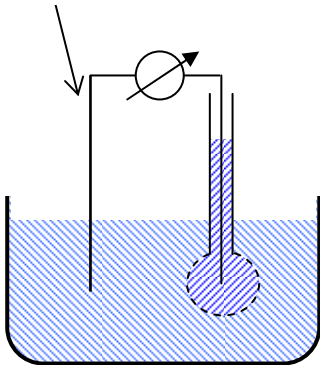
Měřené rovnovážné napětí  $E_x$  se kompenzuje stejně velkým vnějším napětím  $E$  opačné polarity.

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

### Využití potenciometrie

- Měření pH

vnější referenční elektroda

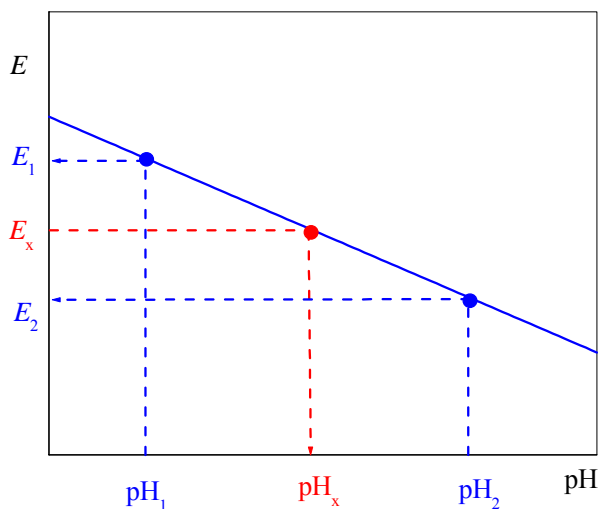


Článek = indikační elektroda (skleněná elektroda) – její potenciál závisí na pH  
+ referenční elektroda (elektroda II. druhu), jejíž potenciál nesmí záviset na pH.

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

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.

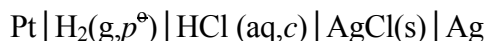
Změří se rovnovážné napětí pro stanovovaný roztok a jeho pH se určí ze získané lineární závislosti.

### • Stanovení středního aktivitního koeficientu

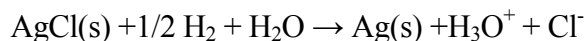
Je nutno sestavit článek tak, aby elektrolyt, jehož  $\gamma_{\pm}$  hledáme, byl společným elektrolytem obou elektrod.

Př.

Schéma článku



Formální článková reakce



Rovnovážné napětí článku

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

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

$$p_{\text{rel}, \text{H}_2} = 1$$

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

Změříme rovnovážné napětí článku  $E$ ,  $E^{\circ}$  zjistíme z tabulek,  $c$  známe, střední aktivitní koeficient  $\gamma_{\pm}$  HCl o koncentraci  $c$  vypočteme.

- 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.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

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

Jak se experimentálně určí  $E^\circ$  ?

Zjednodušený princip stanovení – př. stanovení  $E^\circ_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}$  - viz předchozí článek

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

Změříme  $E$  pro nízkou koncentraci  $c$  elektrolytu, střední aktivitní koeficient vypočítáme z teoretického vztahu, standardní elektrodový potenciál je pak již jedinou neznámou.

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

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

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

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

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

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

Standardní reakční entalpii pak následně určíme ze vztahu

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

- Potenciometrické titrace

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