

Fyzikální chemie – Elektrochemie heterogenních soustav

Reverzibilní elektrody II. druhu

Základní definice: Elektroda II. druhu je tvořena kovem Me pokrytým vrstvičkou málo rozpustné sloučeniny tohoto kovu MeX a tato sestava je ponořena do roztoku obsahujícího anion této málo rozpustné sloučeniny X⁻.



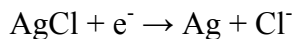
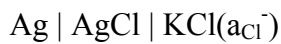
Základní popis chování: Potenciál elektrody II. druhu E(MeX/Me) je řízen aktivitou aniontu málo rozpustné sloučeniny v roztoku a_{X⁻}. Pokud je tato aktivita udržována konstantní, je konstantní i potenciál této elektrody – proto jsou používány v praxi jako elektrody referentní.

Nernstova rovnice – obecný tvar:

$$E(\text{MeX/Me}) = E^0(\text{MeX/Me}) - (RT/zF) \cdot \ln a_{\text{X}^-}$$

Argentchloridová elektroda:

Argentchloridová elektroda je základní představitel elektrody II. druhu. Složení je velmi jednoduché – jedná se o stříbrný drátek pokrytý vrstvičkou AgCl a ponořený nejčastěji do nasyceného roztoku KCl.



Potenciál této elektrody lze popsat Nernstovou rovnicí pro potenciál stříbrné elektrody s tím, že aktivitu stříbrných iontů v roztoku určuje součin rozpustnosti málo rozpustné sloučeniny AgCl:

$$E(\text{AgCl/Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + (RT/F) \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}$$

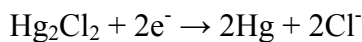
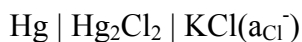
$$K_{\text{S,AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad \Rightarrow \quad a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{S,AgCl}} / a_{\text{Cl}^-}$$

$$E(\text{AgCl/Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + (RT/F) \cdot \ln K_{\text{S,AgCl}} - (RT/F) \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Výraz $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + (RT/F) \cdot \ln K_{\text{S,AgCl}}$ – se označuje jako standardní potenciál argentchloridové elektrody, obsahuje tedy informaci o součinu rozpustnosti chloridu stříbrného. Výsledná rovnice pro potenciál argentchloridové elektrody tak je:

$$E(\text{AgCl/Ag}) = E^0(\text{AgCl/Ag}) - (RT/F) \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

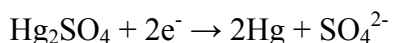
Obdobně se chová kalomelová elektroda:



$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - (RT/F) \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

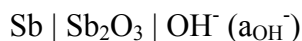
kteřá byla dlouho pouřívána jako nejběžnější referenční elektroda v elektrochemii. Proto je zařito zkratka pro nasycenou kalomelovou elektrodu – SCE, jejíř potenciál je při 25°C roven hodnotě +0,2420 V.

Tam kde vadí přítomnost chloridových iontů, je v elektrochemii pouřívána merkurosulřátová elektroda:



$$E(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}) - (RT/2F) \cdot \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Zajímavou skupinu elektrod II. druhu tvoří oxidové elektrody, které mohou slouřit jako elektrody na měření pH, protože příslušným aniontem je anion hydroxidový. Typickým příkladem je antimonová elektroda:

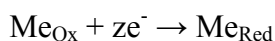


$$E(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}) = E^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}) - (RT/F) \cdot \ln a_{\text{OH}^-}$$

Reverzibilní elektrody typu redox

Redox elektrody se od předchozích skupin elektrod liří tím, že v roztoku jsou přítomny jak oxidovaná, tak redukovaná forma elektroaktivního iontu.

Základní definice: Redox elektroda je tvořena inertním kovem (např. Pt) ponořeným do roztoku obsahujícího oxidovanou i redukovanou formu elektroaktivního iontu Me_{Ox} a Me_{Red} . Inertní kov je pouze katalyzátorem, s jehoř pomocí probíhá výměna elektronu mezi oxidovanou a redukovanou formu elektroaktivního iontu. Zároveň zprostředkovává připojení do vnějšího elektrického obvodu.



Základní popis chování: Potenciál redox elektrody je řizen poměrem aktivit obou iontů. V praxi jsou pouřívány jako elektrody indikační pro příslušný ion.

Nernstova rovnice – obecný tvar:

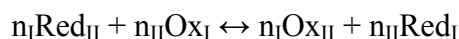
$$E(\text{Me}_{\text{Ox}}/\text{Me}_{\text{Red}}) = E^\circ(\text{Me}_{\text{Ox}}/\text{Me}_{\text{Red}}) - (RT/zF) \cdot \ln (a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}})$$

Rovnici se teř říká Petersova, po svém objeviteli.

Typickou redox elektrodu představuje elektroda s redox párem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - (RT/F) \cdot \ln(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}})$$

Standardní potenciál redox elektrody, taktéž nazývaný standardní redox potenciál pro daný systém je důležitý z hlediska průběhu redukčně oxidačních dějů. Obecně lze říci, že za standardních podmínek systém s vyšším redox potenciálem vystupuje jako oxidační činidlo a systém s nižším redox potenciálem jako redukční činidlo. Potom, smísíme-li dva systémy s odlišnou hodnotou standardního redox potenciálu za situace, že $E^{\circ}_I > E^{\circ}_{II}$, pak systém I je oxidačním činidlem a po ustavení rovnováhy bude v soustavě převážně v redukované formě na rozdíl od systému, který je redukčním činidlem a v rovnováze bude převažovat jeho oxidovaná forma:



Potenciály příslušných redox elektrod se v tomto případě vyrovnají na hodnotě:

$$E = E^{\circ}(\text{Me}_{\text{OxI}}/\text{Me}_{\text{RedI}}) - (RT/n_I F) \cdot \ln(a_{\text{OxI}}/a_{\text{RedI}}) = E^{\circ}(\text{Me}_{\text{OxII}}/\text{Me}_{\text{RedII}}) - (RT/n_{II} F) \cdot \ln(a_{\text{OxII}}/a_{\text{RedII}})$$

Tímto způsobem lze sledovat průběh potenciometrické titrace např. Fe^{2+} iontů manganistanem draselným. V bodě ekvivalence pak potenciál indikační elektrody dosáhne hodnoty související s hodnotami standardních redox potenciálů obou systému podle rovnice:

$$E_{\text{ekv}} = (n_I E^{\circ}_I + n_{II} E^{\circ}_{II}) / (n_I + n_{II})$$

Redukovanou a oxidovanou formu v roztoku tvoří i mnohé organické látky, nejznámější je systém p-benzochinon - p-dihydroxybenzen (chinon - hydrochinon), který díky tomu, že jedna z částic je slabým elektrolytem, vykazuje závislost svého redox potenciálu na pH roztoku – proto byla tato soustava v minulosti využívána jako elektroda pro měření pH:

$$E_{\text{ch}} = E^{\circ}_{\text{ch}} + (RT/2F) \ln(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + K_1 a_{\text{H}_3\text{O}^+} + K_1 K_2)$$

kde K_1 a K_2 jsou disociační konstanty hydrochinonu.

Nynější význam těchto soustav však souvisí hlavně s redox ději v živých organismech, kde tyto systémy hrají hlavní roli při redox reakcích - jako antioxidanty, v enzymech apod.

Potenciál kapalinového rozhraní

Na rozhraní dvou chemicky odlišných kapalných fází (roztoků) např. v galvanickém článku, vzniká další potenciálový rozdíl, který se přičítá ke všem ostatním potenciálovým rozdílům mezi jednotlivými fázemi článku. Tento jev může mít svá negativa i pozitiva.

1. Difúzní potenciál

Tento potenciál vzniká na fázovém rozhraní propustném pro všechny ionty ve stýkajících se roztocích. Díky rozdílné pohyblivosti jednotlivých iontů vzniká jejich přebytek na jedné straně fázového rozhraní a tím i dodatečný potenciálový rozdíl – **difúzní potenciál**. Ten se přičítá k měřenému rovnovážnému napětí článku a zatěžuje jej chybou. Tato chyba se dá ovšem velmi snadno odstranit použitím tzv. **solného můstku** – U-trubici naplněné koncentrovaným roztokem elektrolytu s podobnou pohyblivostí kationtu a aniontu. V soustavě tak existují dvě fázová rozhraní mezi roztoky, jejichž difúzní potenciál je až na znaménko prakticky totožný. V součtu se tak ruší a nezatěžují významnou chybou měřené rovnovážné napětí článku.

2. Donnanův (membránový) potenciál

Tento potenciál vzniká na fázovém rozhraní propustném jen pro některé ionty ve stýkajících se roztocích. V takové soustavě se pak ustavuje rovnováha, charakterizovaná rozdílnou aktivitou iontů na obou stranách membrány a díky tomu i rozdílem vnitřních elektrických potenciálů $\Delta\varphi_D$:

$$\Delta\varphi_D = (\varphi_2 - \varphi_1) = (RT/zF)\ln(a_{i,1}/a_{i,2})$$

Vzniklý membránový potenciál tak závisí na aktivitě procházejícího iontu na obou stranách membrány – díky němu lze tak určovat tuto aktivitu. Na tomto principu pak pracují iontově selektivní elektrody (ISE). Typickou iontově selektivní elektrodou představuje skleněná elektroda. Ta je tvořena baničkou ze speciálního skla, uvnitř ní je pufr s vhodnou elektrodou, zajišťující sledování potenciálu elektrody. Mezi sklem membrány a vnějším roztokem se ustavuje výměnná rovnováha mezi H^+ ionty (ty se mohou zabudovávat do silikátové mřížky skla) a tak potenciál skleněné elektrody závisí na pH vnějšího roztoku:

$$E_{\text{skl}} = \text{konst.} + (RT/F) \cdot \ln a_{H_3O^+}$$

tato rovnice jen zdánlivě připomíná Nernstovu rovnici (proto nepatří mezi reverzibilní), ale je jen aproximací pro potenciál skleněné elektrody. Výměna může probíhat i s jinými ionty než H^+ (např. Na^+ pro sodné sklo), což se projevuje zejména v alkalické oblasti, kde je aktivita H^+ iontů malá – vzniká tak alkalická chyba skleněné elektrody. Další ionty, které se mohou vyměňovat přes membránu a ovlivňovat tak potenciál ISE se nazývají rušící ionty a ztěžují tak práci s tímto typem elektrod, běžně používaných jako indikační pro stanovení koncentrace hlavního iontu. Další problém při použití těchto elektrod představuje hodnota *konst.* ve výše uvedené rovnici. Tato konstanta není pravou konstantou a s používáním se mění i pro danou ISE. Proto každé měření s těmito elektrodami v prvním kroku představuje nejprve kalibraci elektrody – za pomoci známého roztoku určení hodnoty *konst.*

Mimo skleněné ISE dnes existuje široká škála ISE pro různé ionty, např. ISE pro Ag^+ ionty, tvořená membránou z Ag_2S .