

## Fyzikální chemie – Elektrochemie heterogenních soustav

### Reverzibilní elektrody

Reverzibilní elektrody představují heterogenní elektrochemický systém, kde na fázovém rozhraní dochází k ustavení rovnováhy redukčně oxidačního (redox) děje mezi dvěma oxidačními formami elektroaktivní částice. V nejjednodušším případě je takový systém tvořen kovem ponořeným do roztoku jeho kationtů (elektrody 1. druhu). V případě, že ani jedna z forem elektroaktivní částice netvoří pevnou fázi, je nutné, aby byl v systému přítomný inertní kovový materiál, který plní funkci nejen elektrického přívodu, ale i příslušného fázového rozhraní s katalytickou aktivitou vůči elektrodové reakci (např. vodíková elektroda, redox elektrody). Z hlediska klasifikace příslušného fázového rozhraní vzhledem k jeho průchodnosti pro elektrický náboj se v případě reverzibilních elektrod jedná o tzv. nepolarizovatelné fázové rozhraní. To znamená, že potenciál elektrody  $E$  je jednoznačně určen příslušnou redox rovnováhou a je popsán tzv. Nernstovou rovnicí:

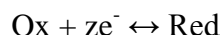
$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \cdot \ln a_{\text{Me}^+}$$

kde  $E^{\circ}$  je tzv. standardní elektrodový potenciál (potenciál elektrody v případě, že aktivita elektroaktivních částic je jednotková),  $z$  je počet přenášených elektronů při elektrodové reakci a  $a_{\text{Me}^+}$  je aktivita příslušného elektroaktivního iontu v roztoku.

Nernstova elektroda byla původně odvozena pro čistě kovové elektrody, kde je aktivita redukované formy (čistého kovu v pevném stavu) rovna jedné. Později byla tato rovnice rozšířena i pro případy, kdy i redukovaná forma elektroaktivní částice je ve standardním stavu jiném, než je pevná látka. Tato rovnice je často označována jako Petersova či Nernstova-Petersova rovnice:

$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \cdot \ln (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$$

Nernstovu či Nernstovu-Petersovu rovnici lze při znalosti elektrodového děje snadno odvodit z termodynamických úvah o rovnováze příslušné reakce na fázovém rozhraní na základě spojení rovnice reakční izotermy a Helmholtzovy rovnice pro elektrickou práci galvanického článku ( $-\Delta G = zFE \rightarrow E = -\Delta G/(zF)$ ). Pro obecnou elektrodovou reakci:



Je rovnice reakční izotermy

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln (a_{\text{red}}/a_{\text{ox}})$$

a po dosazení z Helmholtzovy rovnice za  $\Delta G$  a po vynásobení (-1) získáme Nernstovu rovnici:

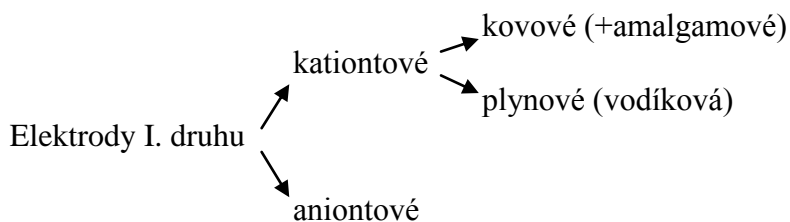
$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \cdot \ln (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$$

Reverzibilní elektrody jsou v praxi využívány jako elektrody pro galvanické články (zdroje elektrické energie jako je např. alkalický monočlánek či lithiový akumulátor) nebo v laboratorní praxi pro měření či sledování koncentrace (aktivity) iontů přes napětí galvanického článku tvořeného indikační (měrnou) a referenční elektrodou. Indikační elektroda mění svůj potenciál se změnou koncentrace sledovaného iontu, tento potenciál se měří vůči referenční (referenční, srovnávací) elektrodě, která má v daném systému konstantní potenciál.

## Reverzibilní elektrody I. druhu

Základní definice: Elektroda I. druhu je tvořena prvkem v nultém oxidačním stavu, který je v rovnováze s roztokem svých iontů přes příslušné fázové rozhraní. U kovů je to přímo rozhraní prvek | roztok, u plynných látek pak rozhraní inertní kov | roztok, přičemž prvek v plynném stavu je naadsorbován na povrchu inertní kovové elektrody.

Vzhledem k dosti širokým možnostem realizace elektrody I. Druhu se tato skupina dále dělí podle povahy elektroaktivního iontu a fázového uspořádání podle dále uvedeného schématu:



### Elektrody I. druhu: kationtové: kovové

Potenciál kovové elektrody je řízen aktivitou kationtu kovu v roztoku. Typický představitel této skupiny elektrod je stříbrná elektroda, tedy stříbrný drátek ponořený do roztoku obsahujícího stříbrné kationty:



Potenciál této elektrody lze popsat původní Nernstovou rovnicí v jednoduchém tvaru:

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

Tato elektroda, podobně jako jiné kovové elektrody I. druhu, má v praxi využití zejména jako indikační elektroda pro stříbrné ionty. Neumožňuje však ve většině případů přesné stanovení absolutní hodnoty aktivity (koncentrace) stříbrných iontů v roztoku, ovšem pro relativní měření (srovnání dvou různě koncentrovaných roztoků, změna koncentrace iontů během nějakého děje, např. při argentometrické titraci) je velmi dobře použitelná.

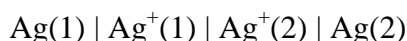
Zvláštní případ kovových elektrod I. druhu představují amalgamové elektrody. Ty se používají zejména v případě, kdy kov, ze kterého má být elektroda, reaguje s vodou – typicky se jedná o alkalické kovy, např. sodík. Vytvořením sodíkové amalgamy získáme vůči vodě inertní kovový materiál, který se ovšem chová jako sodíková elektroda. Ovšem na rozdíl od sodíku v čistém pevném stavu je v amalgamě jeho aktivita závislá na jeho koncentraci a není tedy jednotková:



Potenciál této elektrody je v tomto případě nutné pospat obecným tvarem Nernstovy rovnice:

$$E(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) = E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) + (RT/F) \cdot \ln (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Na}(\text{Hg})})$$

S pomocí kovových elektrod lze snadno konstruovat i tzv. koncentrační články, jejichž napětí je dáno rozdílem koncentrací elektroaktivního iontu v roztoku v článku sestávajícím ze dvou chemicky identických elektrod, lišících se pouze touto koncentrací:



$$E(\text{článku}) = E(2) - E(1) = (RT/F) \cdot \ln(a_{\text{Ag}^+(2)} / a_{\text{Ag}^+(1)})$$

Koncentrační článek lze zkonstruovat i s amalgamovými elektrodami, kdy se liší koncentrace kovu v amalgamě a roztok mají obě elektrody totožný:



$$E(\text{článku}) = E(2) - E(1) = (RT/F) \cdot \ln(a_{\text{Ag(Hg)}(2)} / a_{\text{Ag(Hg)}(1)})$$

### Elektrody I. druhu: kationtové: plynové – vodíková elektroda

Tato skupina elektrod prvního druhu je výjimečná tím, že obsahuje pouze jedinou elektrodu – vodíkovou elektrodu, která má však pro celou elektrochemii zcela zásadní význam. Potenciál vodíkové elektrody je řízen nejen aktivitou oxoniového kationtu  $\text{H}_3\text{O}^+$  v roztoku, ale i tlakem vodíku, pod kterým je roztok vodíkem syčen. Z hlediska konstrukce této elektrody je zásadní, že je nutné použít inertní kovový materiál jako přívod pro zapojení do elektrického obvodu a tento kov navíc musí plnit funkci heterogenního katalyzátoru pro průběh elektrodové reakce. Nejčastěji se používá platinový plíšek pokrytý platinovou černí, která zvyšuje povrch nutný pro dobrou katalytickou aktivitu platiny vůči přenosu elektronu mezi atomem vodíku a oxoniovým kationtem – nutnost adsorpce vodíku na povrchu platinové elektrody. Schema elektrody a elektrodová reakce pak vypadají následovně:



Potenciál této elektrody je pak nutné popsat Nernstovou rovnicí v jejím obecném tvaru:

$$E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + (RT/2F) \cdot \ln(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 / a_{\text{H}_2})$$

Protože je velmi obtížné určit absolutní potenciál elektrody a v počátcích elektrochemie byl tento úkol přímo neřešitelný, bylo dohodou přijato, že za **základ stupnice elektrických potenciálů elektrod** bude **standardní vodíková elektroda**. Na základě této dohody byl tedy standardní elektrodový potenciál vodíkové elektrody ustaven na hodnotu nula:

$$E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$$

Proto je vodíková elektroda základní srovnávací elektrodou, ovšem kvůli složité práci s touto elektrodou (nutnost udržovat konstantní a přesný tlak plynného vodíku) se v běžné praxi prakticky nepoužívá a funkci referenční elektrody plní elektrody II. druhu.

Rovnice pro potenciál vodíkové elektrody se na základě uvedené dohody zjednodušuje, protože člen  $E^0$  není třeba uvádět. Další zjednodušení pak spočívá ve vyjádření aktivity plynného vodíku. Zde můžeme aktivitu nahradit v prvním přiblížení relativním tlakem vodíku

$p_r(\text{H}_2) = p_{\text{H}_2}/p^\circ$ , takže rovnice pro potenciál vodíkové elektrody získá po drobné matematické úpravě tvar:

$$E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = (RT/2F) \cdot \ln(a_{\text{H}_3\text{O}^+}/p_r(\text{H}_2))$$

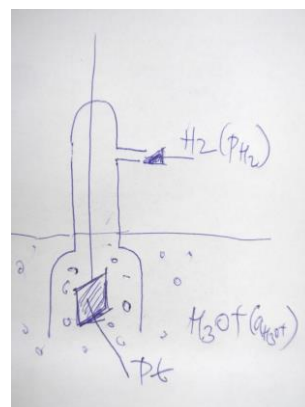
Za předpokladu, že bude tlak vodíku udržován na standardní hodnotě  $p^\circ = 101,325 \text{ kPa}$ , pak se Nernstova rovnice dále zjednoduší na tvar:

$$E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = (RT/F) \cdot \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

a protože stupnice kyselosti vodných roztoků pH je definována jako  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , pak rovnice pro potenciál vodíkové elektrody při tlaku vodíku rovnému standardnímu tlaku odpovídá následujícímu tvaru:

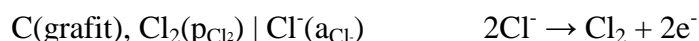
$$E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = (-2,303 \cdot RT/F) \cdot \text{pH}$$

**Vodíková elektroda** je tak zároveň **základní indikační elektroda pro měření pH** a praktická stupnice pH (definována přes pH standardních roztoků – pufrů) je právě založena na přesném měření pH těchto roztoků pomocí vodíkové elektrody. Opět jako v případě použití vodíkové elektrody jako základní referenční elektrody i v tomto případě je měření pH v běžné laboratoři za pomoci vodíkové elektrody experimentálně velmi náročné, naštěstí je k dispozici i jiná elektroda, jejíž potenciál se mění definovaně s hodnotou pH – skleněná elektroda. Tato elektroda ovšem patří do jiné skupiny elektrod (iontově selektivní elektrody - ISE) a o principu její funkce je pojednáno v jiném textu.



### Elektrody I. druhu: aniontové: plynové – chlorová elektroda

Tato skupina elektrod prvního druhu je z hlediska praktického využití nepříliš zajímavá, proto zde bude v krátkosti pojednáno jen o typickém představiteli – chlorové elektrodě. Potenciál chlorové elektrody je obdobně jako u vodíkové řízen nejen aktivitou příslušného iontu (chloridový aniont  $\text{Cl}^-$  v roztoku), ale i tlakem plynného chloru, pod kterým je roztok chlorem sycen. Z hlediska konstrukce této elektrody je opět nutné použití inertního elektrodového materiálu jako přívodu pro zapojení do elektrického obvodu a jako heterogenního katalyzátoru pro průběh elektrodové reakce. Zde, vzhledem k použití při vysokých teplotách (např. taveniny chloridů), bývá jako nejčastější materiál používána grafitová tyčinka. Schema elektrody a elektrodová reakce pak vypadají následovně:



Potenciál této elektrody je opět nutné popsat Nernstovou rovnicí v jejím obecném tvaru:

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