



Řada elektrochemických potenciálů (Beketova řada) v níž je napětí mezi dvojicí kovů tím větší, čím větší je jejich vzdálenost v této řadě. Prvek více vlevo vytěsňuje z roztoku kov nacházející se vpravo od něj v Beketově řadě.

Li Rb K Na Be Sr Ca Mg Al Be Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Sb Bi As CU Hg Ag Pt Au

Záporný standardní potenciál

Kladný standardní potenciál

Galvanický článek je zařízení, které může konat elektrickou práci na úkor změny energie systému při změnách, které v něm probíhají. Elektrické energie je produkována v důsledku výměny elektronů mezi látkami, které se zúčastňují daného děje. Každá reakce elektronů v článku se skládá ze dvou dějů:

Oxidace: látka elektrony uvolňuje a tím se sama oxiduje

Redukce: jiná látka tyto uvolněné elektrony přijímá

Nomenklatura používaná u zápisu elektrochemických článků:

⊖	záporná elektroda (anoda)	⊕	kladná elektroda (katoda)
	fázové rozhraní	∴	kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
	solný můstek	∴∴	polopropustná membrána

Každý galvanický článek se skládá alespoň ze dvou elektrod a každá z elektrod alespoň ze dvou vodičů, jednoho kovového a jednoho elektrolytického, které se vzájemně stýkají a na rozhraní jejich fází vzniká potenciálový rozdíl (**elektrodový potenciál**). Absolutní hodnotu elektrodového potenciálu nelze stanovit. V bezproudém stavu (proud procházející článkem limituje k nule) je potenciální rozdíl na svorkách největší a nazývá se **rovnovážné napětí článku E**.

$$E = E_{\text{red,pravý}} - E_{\text{red,levý}}$$

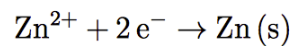
Nernstova rovnice

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Elektrody prvního druhu

Kationtové elektrody kovové

Např. Zn ponořený do roztoku ZnSO₄



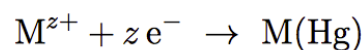
Nernstova rovnice

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \approx E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c^{\text{st}}}$$

aktivita čistých pevných látek je rovna jedné.

Kationtové elektrody amalgamové

Je-li kov rozpuštěn ve rtuti a amalgam ponořen do roztoku iontů tohoto kovu, ustavuje se na této elektrodě rovnováha

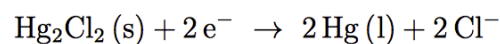


$$E = E_{\text{M}^{z+}|\text{M(Hg)}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M(Hg)}}}{a_{\text{M}^{z+}}}$$

Kalomelová elektroda

V nádobce je na dně rtuť, do níž zasahuje platinový drátek. Nad rtuťí je vrstva pasty z kalomelu s kapkou rtuti a kapkou roztoku KCl. Nad pastou je roztok KCl.

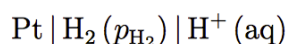
Na kalomelové elektrodě probíhá reakce:



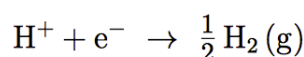
$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^{-}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^{-}}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \approx E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^{-}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Cl}^{-}}}{c^{\text{st}}}$$

Kationtové elektrody plynové

Vodíková elektroda



Na vodíkové elektrodě se ustavuje rovnováha mezi vodíkem a vodíkovými ionty v roztoku



U standardní vodíkové elektrody je vodík ve stavu ideálního plynu za tlaku 101.325 kPa. Roztok obsahuje vodíkové ionty (střední aktivita vodíkových iontů je jedna tj. $\text{pH} = 0$).

$$E^\ominus = 0$$

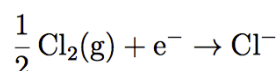
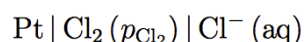
$$\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \\ &\approx -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \left(= -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}} - \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \cdot \ln 10 \right) \end{aligned}$$

Referenční elektroda pro měření standardního redukčního potenciálu je zvolena vodíková elektroda ($E^\ominus = 0$). Po zapojení jakékoliv elektrody X (všechny její komponenty jsou ve svých standardních stavech) se standardní vodíkovou elektrodou do jednoho článku, udává naměřené elektromotorické napětí potenciál této elektrody vůči potenciálu standardní vodíkové elektrody (tj. standardní elektrodový potenciál elektrody X – redukční potenciál).

Aniontové elektrody plynové

Realizována podobně jako vodíková elektroda. Na platinový plíšek povlečený platinovou černí, ponořený do roztoku aniontů, je přiváděn plyn. Na elektrodě se ustavuje rovnováha mezi aniontem v roztoku a odpovídajícím atomem (molekulou) v elektrodovém materiálu.

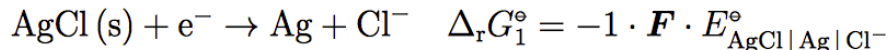
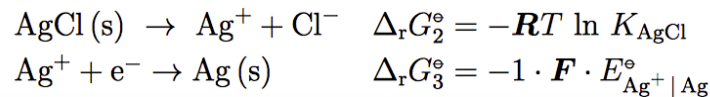
Chlorová elektroda



$$E = E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}_2}^{1/2}} \approx E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Cl}^-}/c^{\text{st}}}{(p_{\text{Cl}_2}/p^{\text{st}})^{1/2}}$$

Elektrody druhého druhu

Chloridostříbrná elektroda

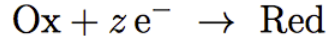


$$E = E_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \approx E_{\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c^{\text{st}}}$$

Tvořena stříbrným drátkem, který je pokryt vrstvou tuhého chloridu stříbrného. Plíšek je ponořen do roztoku obsahujícího chloridové ionty.

Oxidačně-redukční elektrody

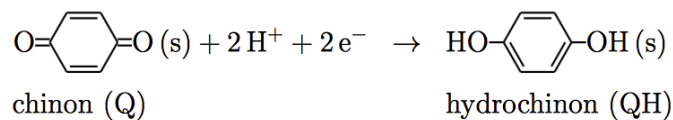
Tento druh elektrod je tvořen ušlechtilým kovem (Pt, Au, Hg) ponořeným do roztoku dvou rozpustných forem téže látky v různém oxidačním stupni.



$$E_{\text{Ox}|\text{Red}} = E_{\text{Ox}|\text{Red}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \approx E_{\text{Ox}|\text{Red}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}}$$

Chinhydronová elektroda

Platinový drátek ponořený do zkoumaného roztoku, no něhož je přidáno malé množství chinhydronu.



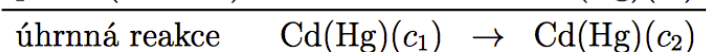
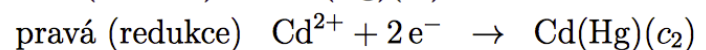
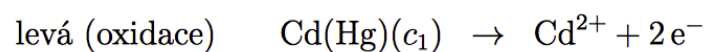
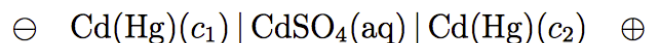
$$E_{\text{Q}|\text{QH}} = E_{\text{Q}|\text{QH}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{QH}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = E_{\text{Q}|\text{QH}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{Q}|\text{QH}}^\circ - \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$$

Aktivity chinonu a hydrochinonu jsou jednotkové.

Koncentrační článek

Tyto články mají rozdílnou koncentraci elektroaktivní látky buď na elektrodách nebo v elektrolytu.

Např.



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \approx -\frac{RT}{2F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Aby platilo $E > 0$, musí být $c_2 < c_1$.

Termodynamika vratného článku

$$\Delta_r G_m = W_{\text{el}} \quad [T, p]$$

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

kde z je počet elektronů vyměněných při reakci.

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \prod_i a_{i,\text{rovn}}^{\nu_i} = -RT \ln K$$

Zdroj: Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz, J. Novák a kol., VŠCHT Praha



Bilden är nedladdad från [batthelshals.se](https://www.bathelshals.se/)
© aka5051 / Dollar Photo Club

Zdroj: <https://www.pinterest.com/pin/370772981803881015/>