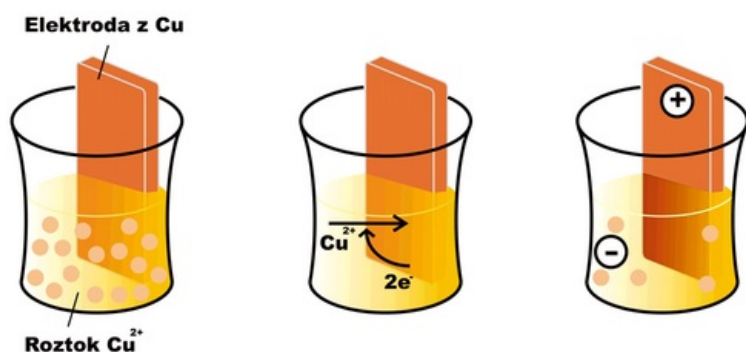


Elektrodové děje

Ponoříme-li do roztoku kovového iontu (např. Cu^{2+}) elektrodu ze stejného kovu (v daném případě mědi), začne na povrchu elektrody probíhat oxido-redukční reakce



V případě mědi je za běžných podmínek rovnováha uvedené reakce posunuta poněkud doprava (u jiných látek, např. zinku, tomu může být opačně). Na povrchu elektrody se ukládá vrstvička vyredukované mědi a elektroda posupně získává kladný náboj, protože se z ní odčerpávají volné elektrony. Roztok, do něž je elektroda ponořena, naopak získává záporný náboj, neboť z něj bez náhrady ubývají kationty Cu^{2+} . Po určité době se reakce zastaví, neboť elektrostatické síly dalšímu přesunu nabitých částic brání, a ustaví se rovnováha charakterizovaná jistým elektrickým potenciálem na elektrodě. Snahu elektrody přijímat nebo odevzdávat elektrony charakterizuje tzv. **redukční potenciál** (E_{red}). Pokud mají všechny složky elektrodové reakce aktivitu rovnou jedné, nebo se nacházejí v podobě, na niž je standardní stav vztažen (např. pevné skupenství), mluvíme o **standardním redukčním potenciálu** (E^0_{red}).



Potenciál vzniklý výše popsaným způsobem na jedné elektrodě nedokážeme změřit přímo. Můžeme však vytvořit článek složený ze dvou různých elektrod – např. kovů (obecně poločlánků) a dvou odpovídajících elektrolytů. Příkladem může být tzv. Daniellův článek: Cu v roztoku Cu^{2+} a Zn v roztoku Zn^{2+} . Podle toho, jestli mají jednotlivé kovy tendenci být spíše v oxidované nebo redukované podobě, je můžeme uspořádat do tzv. **Beketovovy elektrochemické řady** (K, Ca, Al, Zn, Fe, Ni, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Au). Pro tyto účely se za nulu považuje elektrodový potenciál tzv. standardní vodíkové elektrody. Kovy, které mají záporný standardní redukční potenciál a tedy snadno odevzdávají elektron, jsou v řadě nalevo od vodíku (tj. draslík má snahu se oxidovat na K^+). Ionty kovů, které jsou vpravo, naopak elektrony snadno přijímají (např. Ag^+ se snadno redukuje na Ag) a jejich standardní redukční potenciál je kladný.

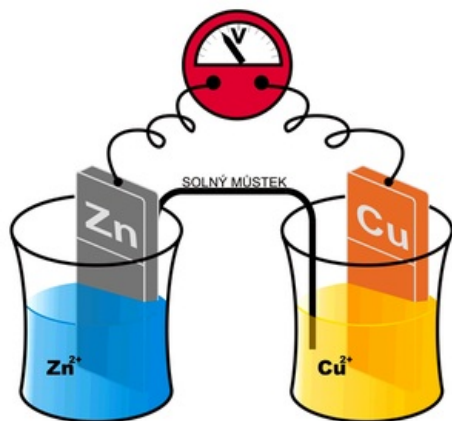
Výše zmíněný Daniellův článek se schematicky zapisuje $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ (negativnější kov se zapisuje vlevo). Na zinkové elektrodě probíhá redoxní reakce



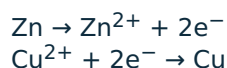
která má rovnovážnou konstantu K_{Zn} a je charakterizovaná standardním redukčním potenciálem $E^0_{\text{red}}(\text{Zn})$; na měděné elektrodě probíhá výše uvedená reakce



s rovnovážnou konstantou K_{Cu} a standardním redukčním potenciálem $E^0_{\text{red}}(\text{Cu})$. V daném případě platí, že $K_{\text{Cu}} > K_{\text{Zn}}$, resp. $E^0_{\text{red}}(\text{Cu}) > E^0_{\text{red}}(\text{Zn})$. Jinými slovy měď se bude redukovat a ukládat na elektrodě ochotněji, než zinek. Z měděné elektrody se tak spotřebuje více elektronů, než ze zinkové. V konečném důsledku bude mít měděná elektroda vůči zinkové kladné napětí, které můžeme změřit.



Necháme-li mezi elektrodami protékat proud, budou se „scházející“ elektrony do měděné elektrody dodávat ze zinkové a výsledný děj bude možné zapsat takto:



Vodičem mezi elektrodami i solným můstkem poteče proud tak dlouho, dokud se nerozpustí zinková elektroda, nebo (což je pravděpodobnější) dokud se nespotřebuje Cu^{2+} z elektrolytu, popřípadě se druhý elektrolyt nenasytí ionty Zn^{2+} (vybití elektrochemického článku).

Napětí článku je rovno rozdílu potenciálu obou elektrod. Článek, na němž probíhají děje samovolně, spontánně („produkuje“ napětí) nazýváme článkem galvanickým ($\Delta G < 0$). Pokud na něj napětí vkládáme a děje jsou „vynuceny“ vloženým napětím ($\Delta G > 0$), nazýváme takovýto článek elektrolytickým.

Popsané elektrodové děje jsou poměrně obecné a obdobným způsobem probíhají v nejrůznějších soustavách složených z různých kovů a iontů.

 *Podrobnější informace naleznete na stránce elektrochemický potenciál.*