

Elektrodový potenciál

Při vnoření kovového předmětu libovolného tvaru do roztoku elektrolytu (například její soli), se vytváří na jeho povrchu tzv. elektrická dvojvrstva. Ionty kovu vykazují tendenci k vylučování do elektrolytu (např. $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$). V závislosti na rovnováze uvedené reakce je možná též varianta, že děj probíhá v obráceném směru. Příkladem může být měď, kde je povrch pokrýván vrstvou vyredukované mědi z měďnatých iontů z roztoku ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$). Opustí-li kation elektrody, zanechává na ní své valenční elektrony a elektroda se nabije záporně, a tudíž přitahuje kladně nabité kationty z roztoku. Vzniká zde elektrická dvojvrstva, tvořená na jedné straně záporně nabitou elektrodou a na druhé straně opačně nabitými částicemi. Ve skutečnosti jsou náboje v roztoku obaleny vrstvou rozpouštědla (solvatační obal), která částečně „izoluje“ přímý styk iontů. Vznikající potenciálový spád směrem od povrchu elektrody do objemové části roztoku (elektrolytu) je velmi vysoký (~keV/m), avšak na velmi tenké vrstvě. Po určité době se reakce zastaví, neboť elektrostatické síly dalšímu přesunu nabitých částic brání, a ustaví se rovnováha, charakterizovaná jistým elektrickým potenciálem na elektrodě, jinými slovy: tvoří se elektrický poločlánek. Každý kov jeví větší či menší snahu vysílat své kationty do roztoku, disponuje tedy jistým „rozpouštěcím tlakem“. Tendence vysílat své ionty do roztoku je tím větší, čím volněji jsou vázány valenční elektrony. Kovy méně ušlechtilé s nízkými hodnotami ionizačních potenciálů mají větší tlak než kovy ušlechtilé. Snahu elektrody přijímat nebo odevzdávat elektrony kvantitativně charakterizuje tzv. *redukční potenciál* (E_{red}). Pokud mají všechny složky elektrodové reakce aktivitu rovnou jedné nebo se nacházejí v takové podobě, na které je standardní stav vztažen (skupenství, modifikace), mluvíme o *standardním redukčním potenciálu* (E°_{red}).

Velikost elektrodového potenciálu, jak již bylo výše uvedeno, nelze měřit přímo, ale srovnáním s jinou elektrodou, např. tzv. vodíkovou elektrodou (platinový plíšek, potažený platinovou černí, sycenou vodíkem pod tlakem 101,325 kPa, ponořeným do roztoku se střední aktivitou vodíkových iontů $a(\text{H}^+) = 1$), jejíž standardní potenciál považujeme definitoricky za rovný nule při všech teplotách. Při užití této elektrody byly určeny relativní elektrodové potenciály některých kovů, ponořených do roztoků vlastních solí a sestavena tzv. Beketovova (N.N. Beketov 1827–1911) řada napětí kovů: Li, Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Sb, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pt, Au. Kovy nacházející se vlevo od vodíku mají záporný potenciál, kovy vpravo od vodíku kladný. Několik hodnot běžných standardních redoxních potenciálů kovů je uvedeno v následující Tabulce I.a. Obdobné děje probíhají též v nejrůznějších soustavách redukovatelných či oxidovatelných kovů, nekovů či iontů (např. dýchací řetězec) (příklady jsou uvedeny v Tabulce I.b).

Tabulka I.a: Standardní redoxní potenciály vybraných kovů

Redoxní pár	[V]	Redoxní pár	[V]
Li^+/Li (s)	− 3,04	Co^{2+}/Co (s)	−0,28
K^+/K (s)	−2,92	Ni^{2+}/Ni (s)	−0,25
Na^+/Na (s)	−2,71	Sn^{2+}/Sn (s)	−0,14
Ca^{2+}/Ca (s)	−2,50	Pb^{2+}/Pb (s)	−0,13
Al^{3+}/Al (s)	−1,66	$2\text{H}^+/\text{H}_2$ (g)	+0,00
Mn^{2+}/Mn (s)	−1,18	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0,15
Zn^{2+}/Zn (s)	−0,76	Cu^{2+}/Cu (s)	+0,34
Cr^{3+}/Cr (s)	−0,74	Ag^+/Ag (s)	+0,80
Fe^{2+}/Fe (s)	−0,44	Pt^+/Pt (s)	+1,19
Cd^{2+}/Cd (s)	−0,40	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ (g)	+1,36
Ti^+/Ti (s)	−0,34	Au^+/Au (s)	+1,50

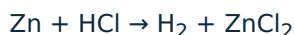
Tabulka I.b: Standardní redoxní potenciály vybraných redoxních párů

Redoxní pár	[V]
$\text{NAD}^+ / \text{NADH}$	−0,32
FMN nebo $\text{FAD} / \text{FMNH}_2$ nebo FADH_2	−0,20
$\text{Koenzym Q}_{10\text{ox}} / \text{Koenzym Q}_{10\text{red}}$	+0,06
$\text{Cytochrom } b_{\text{ox}} / \text{Cytochrom } b_{\text{red}}$	+0,12
$\text{Cytochrom } c_{\text{ox}} / \text{Cytochrom } c_{\text{red}}$	+0,22
$\text{Cytochrom } a_{\text{ox}} / \text{Cytochrom } a_{\text{red}}$	+0,29
O_2 / OH^-	+0,82

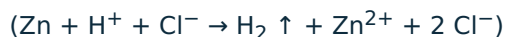
Hodnota vznikajícího elektrického napětí je velmi důležitá při posuzování chování kovů při jejich vzájemném vodivém styku (známým příkladem je kontakt "hliníkové vidličky s amalgámovou výplní zubu). Každý kov z této řady vytěsňuje z roztoku všechny kovy následující, všechny kovy vlevo před vodíkem jej z roztoků vytěsňují. Např. železný drát ponořený do roztoku síranu měďnatého se pokryje téměř ihned vytěsňovanou mědí, tj. probíhá reakce:



Zinek zredukuje vodíkové kationty z kyseliny chlorovodíkové na plynný vodík a sám se oxiduje na zinečnaté ionty:



Resp.



Pozor: V kyselinách, které vykazují oxidační schopnosti, jsou děje podstatně složitější

např.: $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3$ (konc.) $\rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$;

$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ (konc.) $\rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$;

$3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3$ (zřed.) $\rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Čím má kov negativnější potenciál, tím se snáze oxiduje a má dobré redukční vlastnosti. Velmi důležité jsou rozdíly v napětí kovů při elektrochemické korozi.

Napětí celého článku tvořeného dvěma poločlánky (index (1) a index (2)) je definováno takto (Rovnice 8):

$$U = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{1red}}{a_{1ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{2red}}{a_{2ox}} \quad (8)$$

kde U značí elektrické napětí, E potenciál, R univerzální plynovou konstantu ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T absolutní teplota [K], F Faradayova konstanta ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), n počet elektronů, a aktivita (součin aktivitního koeficientu a molární koncentrace), indexy 1, 2 označují jednotlivé poločlánky.

Je tedy patrné, že elektrodový potenciál dle rovnice 8 můžeme obecně vyjádřit jako součet dvou členů. První z nich je *standardní elektrodový potenciál*, který se značí indexem 0, je závislý pouze na teplotě a vlastnostech elektrody. Odpovídá potenciálu, který by článek měl při jednotné aktivitě všech složek (nelze ji vypočítat, pouze zjistit měřením a porovnáním se standardní vodíkovou elektrodou). Druhý člen závisí na teplotě, počtu elektronů a aktivitách složek systému.

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 **elektrolytický**. Jinými slovy, vložením napětí lze obrátit samovolně probíhající děj.

Měřením napětí se zabývá **potenciometrie** realizovaná pomocí **měrné (indikační)** elektrody. Jak bylo výše uvedeno, k měření napětí je třeba mít k dispozici ještě druhou elektrodu, jejíž potenciál je nezávislý na koncentraci měřené látky – tzv. **referentní** elektroda, tedy její potenciál je „téměř“ konstantní (tomu tak není u tzv. bipotenciometrických měření). Vhodnou konstrukcí lze dosáhnout toho, že registrované napětí mezi indikační a referentní elektrodou odpovídá koncentraci jedné určité součásti analyzovaného roztoku, zatímco ostatní složky nemají prakticky žádný vliv (měrná elektroda je tzv. selektivní). V klinické biochemii se potenciometrická měření s iontově selektivními elektrodami (ISE) využívají např. pro stanovení koncentrace některých iontů v krvi (Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+}).

Jako referentní elektroda se nejčastěji používá stříbrný drát pokrytý vrstvičkou nerozpustné stříbrné soli (chlorid stříbrný), ponořený v roztoku rozpustné chloridové soli (chlorid draselný), tedy soustava: kov + nerozpustná sůl kovu (společný kationt s kovem) + rozpustná sůl (společný aniont s nerozpustnou solí). Koncentrace rozpustné soli musí být konstantní pro zvolené měření, ale pro různá měření lze pomocí ní „nastavit“ zvolený produkovaný potenciál (např. nasycený, $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ apod. roztok KCl). Potenciál této referentní elektrody není ovlivněn koncentrací H^+ iontů. Elektrolyt je s měřeným roztokem vodivě propojen pomocí můstku s keramickou přepážkou (fritou), která brání výměně KCl s okolním roztokem.