

Elektrodové děje/Elektrochemický potenciál

Elektrochemický potenciál je vlastně elektrický potenciál vznikající v důsledku **koncentračního rozdílu** (gradientu) dvou chemických látek.

Lékařským příkladem může být typicky sodno-draselná pumpa, která vytváří elektrický potenciál na základě aktivního transportu, kdy buňka vypuzuje do mimobuněčného prostoru K^+ , naopak Na^+ shromažďuje v prostoru intracelulárním. Nicméně elektrochemického potenciálu se využívá i v jiných oblastech, jako např. v bateriích, palivových článcích (vodíková auta) a tak dále.

Zabývejme se tím, jak velké bude napětí mezi elektrodami elektrochemického článku. Pro jednoduchost považujme článek za soustavu produkující vratnou elektrickou práci. Tato práce musí být rovna úbytku Gibbsovy volné energie:

$$W = -\Delta G$$

Elektrická práce je dána velikostí náboje Q a elektrickým potenciálem E , kterým je tento náboj přenášen

$$W = -Q \cdot E$$

S využitím Faradayova zákona můžeme převést náboj na množství elektronů n (F je Faradayova konstanta rovna $96\,484,56\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$Q = n \cdot F$$

Po dosazení dostaneme

$$\Delta G = -W = Q \cdot E = -n \cdot F \cdot E$$

Z termodynamiky víme, že

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

(R je univerzální plynová konstanta rovna $8,314\,41\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Dosadíme-li $\Delta G = -nFE$ a obdobně $\Delta G^0 = -nFE^0$, dostaneme

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K.$$

Z praktických důvodů je užitečné považovat elektrochemický článek za soustavu složenou ze dvou poločlánků (tj. dvou elektrod v odpovídajících elektrolytech). Výše uvedenou rovnici můžeme rozepsat pro každý poločlánek:

$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{1\text{ red}}}{a_{1\text{ ox}}}$$

a

$$E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{2\text{ red}}}{a_{2\text{ ox}}}.$$

Výsledné napětí mezi svorkami celého článku složeného z těchto poločlánků bude

$$U = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{1\text{ red}}}{a_{1\text{ ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{2\text{ red}}}{a_{2\text{ ox}}}.$$

Všimněme si, že elektrodový potenciál můžeme obecně vyjádřit jako součet dvou členů. Jeden, který jsme značili s indexem 0 , je závislý pouze na teplotě a vlastnostech elektrody. Odpovídá potenciálu, který by článek měl, pokud by aktivita všech složek byla rovna jedné (tj. jde o *standardní redukční potenciál* zmíněný výše). Hodnotu tohoto členu lze zjistit pouze experimentálně – klasicky srovnáním se výše zmíněnou *standardní vodíkovou elektrodou*. Standardní redukční potenciály některých elektrod jsou v tabulce:

Standardní redukční potenciály
vybraných elektrod

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 H ⁺ /H ₂ (g)	+0,00
Mn ²⁺ /Mn (s)	−1,18	Sn ⁴⁺ /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	Cl ₂ /2 Cl [−] (g)	+1,36
Tl ⁺ /Tl (s)	−0,34	Au ⁺ /Au (s)	+1,50

Druhý člen je kromě teploty a počtu vyměňovaných elektronů závislý i na aktivitách jednotlivých složek článku. Napětí článku je v obecném případě dáno rozdílem elektrodových potenciálů pravé (+, index ₁) a levé (−, index ₂) elektrody. Kdyby se měřil standardní redukční potenciál měděné elektrody, musel by být poločlánek mědi zapojen jako kladný pól článku oproti standardní vodíkové elektrodě (SVE). Jeho napětí by bylo

$$U = E^0_{\text{red}}(\text{Cu}) - E^0_{\text{red}}(\text{SVE}) = +0,34 - 0 = +0,34 \text{ V}$$

V případě Danielova článku složeného ze standardní měděné a standardní zinkové elektrody je napětí článku

$$U = E^0_{\text{red}}(\text{Cu}) - E^0_{\text{red}}(\text{Zn}) = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ V}$$

Odkazy

Reference