

GALVANICKÉ ČLÁNKY

OPAKOVÁNÍ ZÁKLADNÍCH POJMŮ O GALVANICKÝCH ČLÁNCÍCH

Heterogenní iontové rovnováhy: přes fázové rozhraní mohou přecházet jak kationty, tak anionty ale není porušena podmínka elektroneutality v některé z fází nedochází k průchodu proudu nevzniká rozdíl elektrických potenciálů mezi oběma fázemi.

(Přechod náboje určitého znaménka z fáze do fáze vždy doprovázen přechodem stejného množství náboje opačného znaménka).

GALVANICKÉ ČLÁNKY:

a vodič první třídy (kov) } při přechodu nepatrného množství iontů kovu
vodič druhé třídy (elektrolyt) } z povrchu tuhé fáze do roztoku elektrolytu
se kov vůči roztoku nabije záporně

Dva různé kovy v roztoku elektrolytu se nabíjí proti roztoku do různé míry, možno mezi nimi naměřit elektrické napětí – vzniká **GALVANICKÝ ČLÁNEK**

Poločlánek (elektroda) - vodiče první a druhé třídy, mezi nimiž může přecházet elektricky nabitá částice (probíhat elektrodový děj).

Galvanický článek systém, který může konat elektrickou práci na úkor změny energie systému při chemických nebo koncentračních změnách, které v něm probíhají ➤ dvě elektrody (poločlánky) ➤ roztok elektrolytu společný nebo různé roztoky, vodivě spojené	Vnitřní okruh článku <ul style="list-style-type: none">• dva kovy (bezprostředně se nedotýkají)• dva roztoky elektrolytu <table border="0"><tr><td>stejně</td><td rowspan="2">nebo</td></tr><tr><td>různé</td></tr></table>mezi nimi musí být zabezpečeno vodivé spojení tak, aby se nepromíchaly ☞ diafragma, membrána (omezuje míšení roztoků, ale ve svých pórech umožňuje vzájemný styk) ☞ solný můstek.	stejně	nebo	různé
	stejně	nebo		
různé				
	Vnější okruh článku <ul style="list-style-type: none">• přívody k oběma kovům• měřicí zařízení nebo zařízení k získávání elektrické práce			

Otevřený článek - elektrody nejsou spojeny vnějším vodičem.

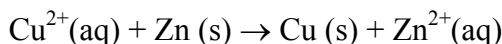
Uzavřený článek - po spojení elektrod vnějším vodičem začne procházet elektrický proud.

Produkce elektrické energie v galvanických člancích

v důsledku výměny elektronů mezi látkami, které se zúčastňují daného děje:

- ♦ **oxidace:** látka elektrony uvolňuje (tím se sama oxiduje)
- ♦ **redukce:** jiná látka tyto uvolněné elektrony přijímá

Každá redox reakce, např.



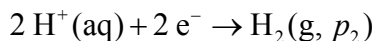
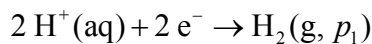
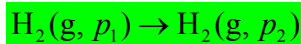
(ionty Cu^{2+} - oxidační činidlo (oxidační číslo z +2 na 0))

(kovový Zn - redukční činidlo (oxidační číslo z 0 na +2))

může být zapsána jako

součet dvou dílčích reakcí, které ukazují odnímání elektronů (redukce) a přijetí elektronů (oxidace):	rozdíl dvou redukčních reakcí
redukce $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ oxidace $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	redukce $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ redukce $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$

Formálně je možno i reakci:
zapsat (dvojicí Ox/Red je H^+/H_2)



Oxidace a redukce

- ☞ probíhají v galvanickém článku na dvou různých navzájem oddělených místech - **elektrodách** – na rozdíl od běžných chemických reakcí tohoto typu.
- ☞ elektrony uvolněné při oxidaci nejsou v článku předávány přímo, ale prostřednictvím vnějšího elektrického obvodu
- ☞ průchod elektronů – **elektrický proud**.

Rovnovážné napětí galvanického článku

Symbolika: | fázové rozhraní, \ominus záporná elektroda (vlevo), \oplus kladná elektroda (vpravo),
: kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka), || solný můstek, :: polopropustná membrána

Elektrodotový potenciál φ - potenciální rozdíl na fázovém rozhraní jejich fází kovového a elektrolytického vodiče. Samotný elektrodotový potenciál nelze přímo stanovit.

Děje na elektrodách: elektrostatické, chemické

Celková změna energie při elektrochemické přeměně jednoho molu látky na elektrodě

elektrochemický potenciál $\tilde{\mu}_i$:

$$\tilde{\mu}_i = \underbrace{\mu_i}_{\text{chemická práce}} + \underbrace{z_i \cdot F \cdot \varphi}_{\text{elektrická práce}}$$

(převedení 1 molu iontů "i"
z nulového potenciálu
dovnitř elektrody – tuhé nebo kapalné)

Podmínka rovnováhy:

$$(\tilde{\mu}_i)^{\text{(s)}} = (\tilde{\mu}_i)^{\text{(l)}}$$

$$(\mu_i^{\ominus})^{\text{(s)}} + RT \ln (a_i)^{\text{(s)}} + z_i \cdot F \cdot \varphi^{\text{(s)}} = (\mu_i^{\ominus})^{\text{(l)}} + RT \ln (a_i)^{\text{(l)}} + z_i \cdot F \cdot \varphi^{\text{(l)}}$$

$$\underbrace{\varphi^{\text{(s)}} - \varphi^{\text{(l)}}}_{E_i^{\ominus} \text{ elektrodotový potenciál}} = \underbrace{\frac{(\mu_i^{\ominus})^{\text{(l)}} - (\mu_i^{\ominus})^{\text{(s)}}}{zF}}_{E_i^{\ominus} \text{ standardní elektrodotový potenciál}} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln \frac{(a_i)^{\text{(l)}}}{(a_i)^{\text{(s)}}$$

$$(a_i)^{\text{(l)}} = 1, (a_i)^{\text{(s)}} = 1, E_i = E_i^{\ominus}$$

Potenciál φ ani rozdíl potenciálů $\Delta\varphi$ dvou chemicky odlišných fází není přístupný měření. To co se měří, je ve skutečnosti vždy potenciálový rozdíl mezi dvěma místy, kde je totéž chemické složení, např. mezi dvěma mosaznými svorkami potenciometru.

Je možno měřit elektromotorické napětí článků, v nichž jedna z elektrod – tzv. **elektroda referenční** – bude vždy táž. Naměřené hodnoty E pak budou udávat *relativní* hodnoty potenciálů od téhož společného základu - potenciálu zvolené referenční elektrody.

- byla zvolena **vodíková elektroda**, které byla konvencí přisouzena hodnota $E^\ominus = 0$.

Potenciální rozdíl na svorkách galvanického článku = algebraický součet všech potenciálů uvnitř galvanického článku a ten je možno **měřit**.

- Závisí**
- na chemickém složení elektrod,
 - na koncentraci elektrolytů,
 - na teplotě
 - na tlaku
 - na způsobu měření (při zatížení nebo v bezproudovém stavu)

Rovnovážné napětí článku E^\ominus - potenciální rozdíl na svorkách galvanického článku v **bezproudovém stavu** – je maximální, $E = \lim_{I \rightarrow 0} \Delta\varphi$

Rovnovážné napětí článku E

E – rozdíl *relativních potenciálů* (konvence: rozdíl redukčních potenciálů)

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

Standardní redukční potenciály

Spojíme-li jakoukoliv elektrodu, X, se **standardní vodíkovou elektrodou** v článek, udává naměřené elektromotorické napětí potenciál této elektrody relativně vůči potenciálu standardní vodíkové elektrody – **standardní elektrodový potenciál elektrody X**. Podle tzv. Stockholmské konvence z r. 1953 se pod tímto pojmem rozumí vždy pouze **redukční potenciál**.

Využití standardních redukčních potenciálů k tabelaci dat

$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{pravý}} - E^\ominus_{\text{levý}}$$

(neexistuje-li kapalinový potenciál nebo v dostatečné míře potlačen).

TERMODYNAMIKA VRATNÉHO ČLÁNKU

VRATNÉ ČLÁNKY:

- žádné děje, které nejsou spojeny s průchodem proudu (ani v otevřeném článku), např.
 - rozpouštění kovu v kyselině (např. Zn v H_2SO_4 ve Voltově článku),
 - rozpouštění plynů v roztoku elektrolytu,
 - difuze – např. v článku, kde se stýkají dva stejné elektrolyty o různých koncentracích, může dojít k vyrovnávání koncentrací i bez průchodu proudu pouze difuzí.
- vnější napětí, namířené proti napětí článku - chemický děj podle stejné rovnice buď doprava nebo doleva podle toho, je-li vnější napětí menší nebo větší než rovnovážné napětí článku
- Je-li průběhem reakce v článku získáno určité množství práce, musí být dodáním stejného množství práce vratnému článku uskutečněna tato reakce ve stejném rozsahu v opačném směru.
- nesmí být kapalinové rozhraní nebo musí být jeho vliv vhodným způsobem eliminován.

V reverzibilním případě se pak celá změna Gibbsovy energie při reakci probíhající v článku projeví jako elektrická práce; ΔG , u nevratných článků bude práce menší nebo žádná.

Gibbsova energie

Vyvážený člunek - z termodynamického hlediska soustava, která produkuje vratnou elektrickou práci:

$$[T,p] \quad \Delta G = W^{\text{el}}$$

(elektrická práce = součin a náboje).

Pro chemickou reakci v rozsahu $\zeta = 1$ ve vratném člunku o elektromotorickém napětí E , kdy člunkem projde náboj zF :

$$W^{\text{el}} = - \underbrace{E}_{\text{napětí}} \cdot \underbrace{zF}_{\text{náboj}} \Rightarrow \boxed{\Delta G = -zFE}$$

napětí · náboj; znaménko –: práce se koná

Jako zdroj energie může sloužit pouze takový člunek, v němž probíhá samovolný děj ($\Delta G < 0$) – vždy $E > 0$.

Na levé elektrodě probíhá oxidace, kladné ionty migrují člunkem zleva doprava. Elektrony proudí vnějším obvodem rovněž zleva doprava.

Změna entropie:

$$\boxed{\Delta S = +z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p}$$

Změna entalpie:

$$\boxed{\Delta H = z \cdot F \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right]}$$

Teplo vyměněné s okolím:

$$\boxed{Q = T \cdot \Delta S} \quad [p]$$

Pozor! Při $[p]$ není $Q = \Delta H$ jak jsme se naučili v termodynamice!

Nernstova rovnice závislost rovnovážného napětí na složení soustavy

$$\boxed{E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}} \quad , \quad \boxed{E^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K}$$

E^{\ominus} - standardní rovnovážné napětí, tj. napětí člunku, jehož všechny složky jsou ve standardním stavu ($a_i = 1$, $E = E^{\ominus}$).

TYPY ELEKTROD

- **PRVÉHO DRUHU**
 - kationtové**
 - kovové** (kov | kation)
 - amalgamové** (amalgam kovu | kation)
 - plynové** (Pt | Pt-čern | plyn)
 - aniontové**
 - plynové** (Pt | Pt-čern | plyn)
 - nekov** (ℓ , s) | ionty
- **DRUHÉHO DRUHU**
- **TŘETÍHO DRUHU**
- **OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ**
- **IONTOVĚ SELEKTIVNÍ**

Elektrody prvního druhu

poločlánky, jejichž potenciál je řízen ionty odvozenými přímo z elektrodového materiálu, **elektrodový děj popsán jedinou elementární reakcí**

Kationtové elektrody

Kovové

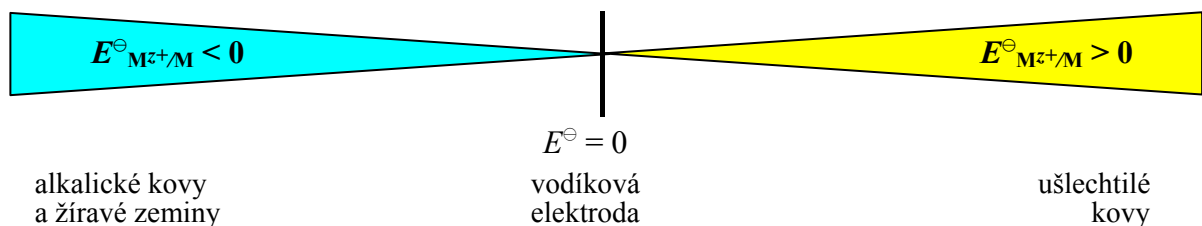
Elektrodovým materiálem je **kov**

Potenciál určujícím iontem (tj. iontem, jehož aktivita vystupuje v Nernstově rovnici) je **kation tohoto kovu**.

Elektrodová reakce: $M^{z+} + ze \rightarrow M(s)$ (např. $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn(s)$)

Nernstova rovnice: $E = E_{M^{z+}|M}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} = E_{M^{z+}|M}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$ ($a_M = 1$)

Kovy tvoří z hlediska standardních potenciálů **přírozenou elektrochemickou řadu** podle toho, jakou mají snahu uvolnit elektron:



Čím negativnější je $E_{M^{z+}|M}^{\ominus}$, tím je tato tendence větší - kov má snahu přejít do roztoku jako ion - méně ušlechtilý (negativnější) kov vytěsňuje z roztoku ionty ušlechtlejšího kovu.

Amalgamové

kov rozpuštěný ve rtuti - **amalgam** (aktivita kovu v amalgamu, a_M) ponořený do **roztoku iontů tohoto kovu** (aktivita iontů kovu v roztoku $a_{M^{z+}}$),

Elektrodová reakce: $M^{z+} + ze \rightarrow M(Hg)$

Nernstova rovnice:

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

nasycený amalgam, $a_{M(Hg)} = 1$ - amalgamová elektroda je ekvivalentní elektrodě kovové

- Výhody:
- použití zvláště u alkalických kovů, (čistý kov příliš reaktivní)
 - na amalgamových elektrodách se potenciál ustavuje lépe a rychleji než na čistých kovových elektrodách.

Plynové

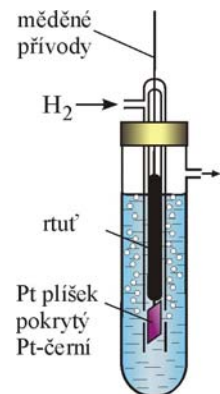
vodíková elektroda - platinový drátek nebo plíšek, potažený Pt černí (velký specifický povrch a velkou katalytickou aktivitu - naadsorbuje značné množství vodíku a ustaví se rovnováha $H_2 \rightleftharpoons 2H$).

$Pt | H_2(p) | H^+(aq)$

Na povrchu se ustavuje rovnováha $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$

$$E = E_{H^+|H_2}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H_2})^{1/2}}{a_{H^+}}$$

$$\text{kde } a_{H_2} = \varphi_{H_2} \frac{p_{H_2}}{p^{st}}$$



Citlivá na přítomnost některých látek v roztoku (silná oxidační činidla, sirné sloučeniny, povrchově aktivní látky, ...). Je používána k přesnému měření pH v čistých roztocích.

Aniontové elektrody

Plynové

Elektrodová reakce:



Nernstova rovnice:

$$E = E_{X/X^{z-}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{X^{z-}}}{a_X}$$

Např. *chlorová elektroda*, která se realizuje jako vodíková: $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g}) + e \rightarrow \text{Cl}^-$

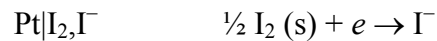
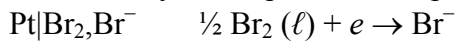
$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}, \quad a_{\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}_2} \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}}$$

nebo *kyslíková elektroda*: $\frac{1}{4} \text{O}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\ell) + e \rightarrow \text{OH}^-$

$$E = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{O}_2}^{1/4}}$$

Nekov / ionty

inertní kov ve styku s kapalnou nebo pevnou fází, např.



Elektrody druhého druhu

Kov pokrytý některou z jeho málo rozpustných solí, ponořený do roztoku, který obsahuje anionty stejné jaké má nerozpustná sůl.

Úhrnný děj v poločlánku lze rozložit na dvě elementární reakce.

Např.:

Elektroda chloridostříbrná :



$$\Delta G_3^{\ominus} = \Delta G_1^{\ominus} + \Delta G_2^{\ominus}$$

$$-F \cdot E_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-}^{\ominus} = -RT \ln K_{\text{AgCl}} - F \cdot E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus}$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-}^{\ominus} = \frac{RT}{F} \ln K_{\text{AgCl}} + E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus}$$

Ze standardního potenciálu je možno stanovit *součin rozpustnosti*. Pro potenciál chloridostříbrné elektrody platí Nernstova rovnice

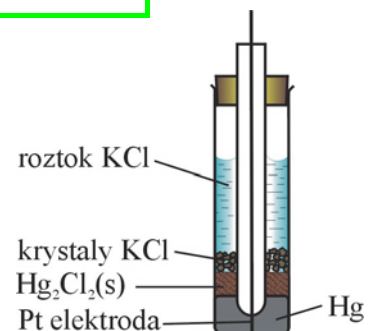
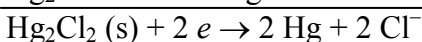
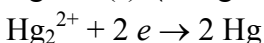
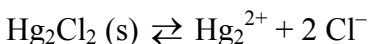
$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

kde aktivity tuhých látek jsou jednotkové: $a_{\text{Ag}} = 1$, $a_{\text{AgCl}} = 1$.

Kalomelová elektroda

KCl : 0,1 M; 1 M nebo nasycený.

Reakce:



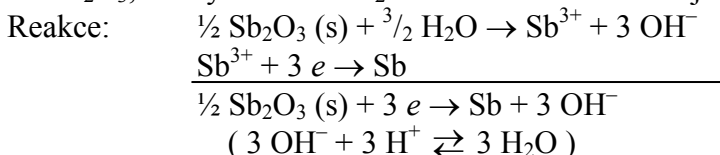
$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

☞ snadná příprava, dokonalá reprodukovatelnost ⇒ **referenční elektroda**.

☞ ve spojení s jinou elektrodou přes nasycený KCl jakožto solný můstek umožňuje co největší potlačení difuzního potenciálu.

Oxidové elektrody

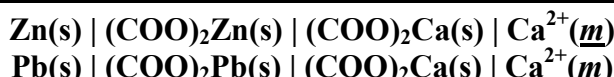
- kov (Sb, Bi, Te, W) potažený jeho nerozpustným oxidem. Nejvhodnější je antimonová elektroda Sb/Sb₂O₃, někdy též Te/TeO₂. Na elektrodě se ustavuje reverzibilní potenciál při pH = 2 až 7.



Antimonová elektroda je vratná vzhledem k OH⁻; mezi H⁺ a OH⁻ se rychle ustavuje rovnováha ⇒ elektroda je vratná rovněž vzhledem k H⁺ iontům. Výhodou je masivnost, což umožňuje její použití ke kontrole průběhu některých reakcí v průmyslu.

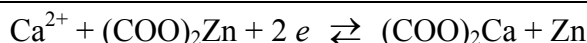
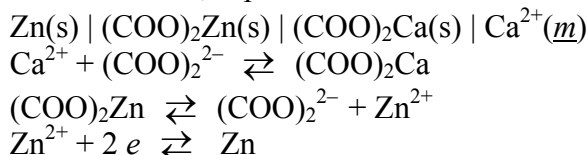
Elektrody třetího druhu

např.
nebo



kov pokrytý **málo rozpustnou solí**,
pak jinou **nerozpustnou solí se stejným aniontem a jiným kationtem**
ponořený do roztoku **kationtů stejných jako má druhá nerozpustná sůl**

V soustavě probíhají **tři** elementární reakce, např.



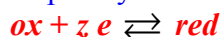
potenciál elektrody určen **aktivitou vápenatých iontů**

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

(přímé užití kovového vápníku (Ca²⁺/Ca) je experimentálně obtížné). Elektrod třetího druhu se používá pouze výjimečně.

Oxidačně-redukční elektrody

ušlechtilý kov (Pt, Hg, Au) (jen zprostředkuje výměnu elektronů mezi *red* a *ox* - pokud je chemicky inaktivní, nezáleží na něm) ponořený do roztoku **dvou rozpustných forem téže látky v různém oxidačním stupni**.



Rovnovážný potenciál elektrody:

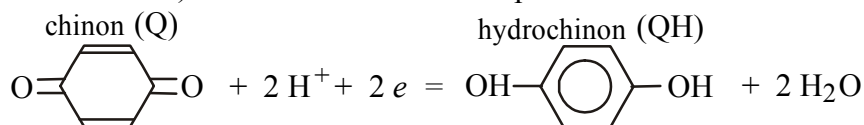
$$E_{\text{ox|red}} = E_{\text{ox|red}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} = E_{\text{ox|red}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{red}}}{\gamma_{\text{ox}}} \doteq E_{\text{ox|red}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}}}$$

≈ 1

(lze očekávat blízkost obou aktivitních koeficientů)

Chinhydronová elektroda

Pt drátek ponořený do zkoumaného roztoku s malým množstvím chinhydronu, (ekvimolární sloučenina, která se v roztoku rozpadá na své složky; aktivity chinonu (Q) a hydrochinonu (QH) je možno považovat za totožné). Používána ke stanovení pH

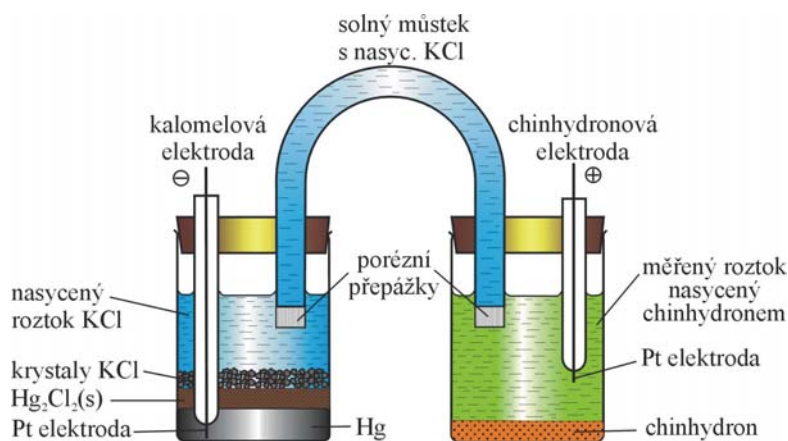


Rovnovážný potenciál elektrody:

$$E_{\text{Q/QH}} = E_{\text{Q/QH}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{QH}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = E_{\text{Q/QH}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{Q/QH}} = E_{\text{Q/QH}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \cdot \text{pH}$$

E je lineární funkcí pH



Chinhydronová
a kalomelová
elektroda
se solným
můstkem

Iontově selektivní elektrody

- založeny na existenci **membránových potenciálů**: dva roztoky obsahující elektrolyty a neelektrolyty o různé koncentraci v každém roztoku jsou odděleny membránou, která propouští všechny částice kromě jednoho druhu iontů. Po ustavení rovnováhy jsou různé tlaky v obou roztocích a na rozhraní mezi roztoky (semipermeabilní membráně) potenciální rozdíl, tzv. **membránový potenciál**, pro který za zjednodušujících předpokladů platí

$$E_M = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{(m_i)_2}{(m_i)_1}$$

(z_i je velikost náboje nedifuzibilního iontu)

Použití: stanovení koncentrace H^+ nebo jiného iontu (změří se elektrodový potenciál a z kalibrační křivky se odečte příslušný údaj).

aktivní iontoměničová místa membrán

(polohy v krystalové mřížce, funkční skupiny apod.)

nepohyblivá (krystalické materiály, skla)

pohyblivá (kapalné membrány – porézní destička napojená roztokem ionexu v rozpouštědle s malou tenzí páry a velkou viskozitou, nemísitelném s vodou).

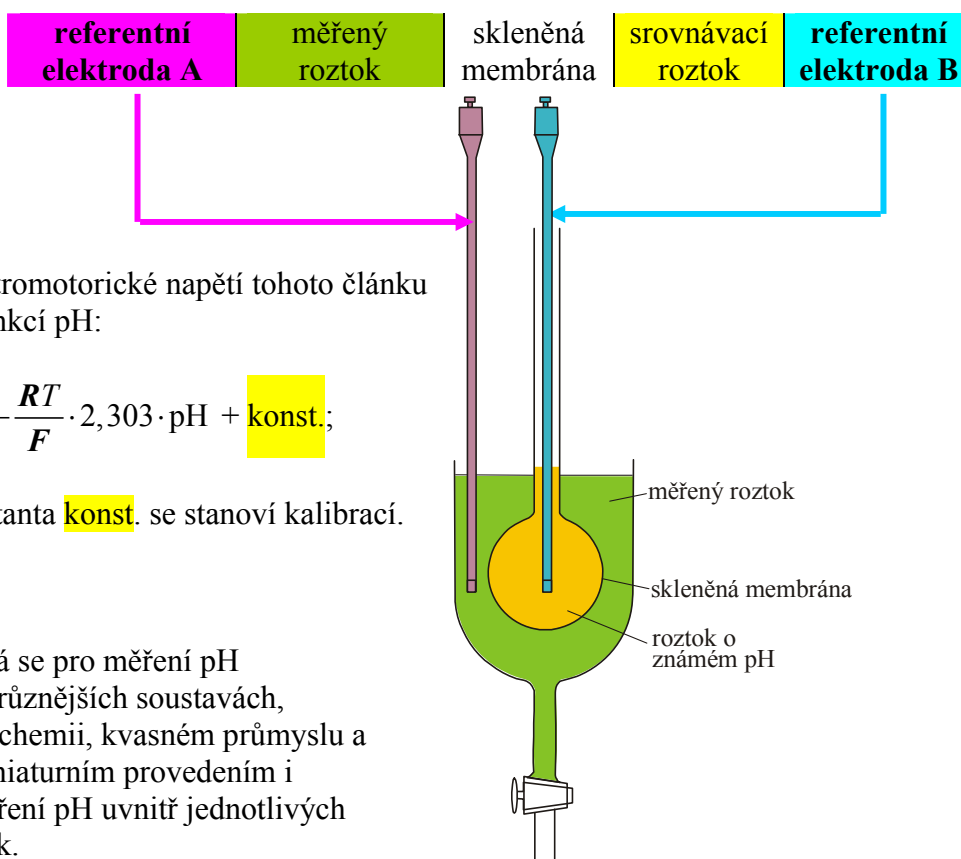
Skleněná elektroda

- elektroda s nepohyblivými iontoměničovými místy - baňka vyfouknutá na konci skleněné trubičky tak, aby její stěna byla co nejtenčí (speciální sodnovápenaté sklo).

Při kontaktu s vodným roztokem se sklo do hloubky cca 100 nm hydratuje a dojde v něm k výměně sodíkových za vodíkové ionty:



Skleněná elektroda obsahuje uvnitř roztok o definovaném konstantním pH (pufr) a vhodnou referentní elektrodu (nejčastěji kalomelovou). Při měření se celý tento systém ponoří spolu s další referentní elektrodou do měřeného roztoku:



Jiné elektrody s pevnými membránami

- **Fluoridová membrána** z monokrystalu LaF_3 se používá ke stanovení fluoridových iontů, např. při analýze pitných vod, ve stomatologii.
- elektrody založené na **nerozpustných solích stříbra** - pro stanovení Cl^- , Br^- , I^- , CN^- ,
- elektrody **Ag_2S** pro stanovení S^{2-} , Ag^+ ,
- elektrody ze **sulfidů dvojmocných kovů** pro stanovení Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .

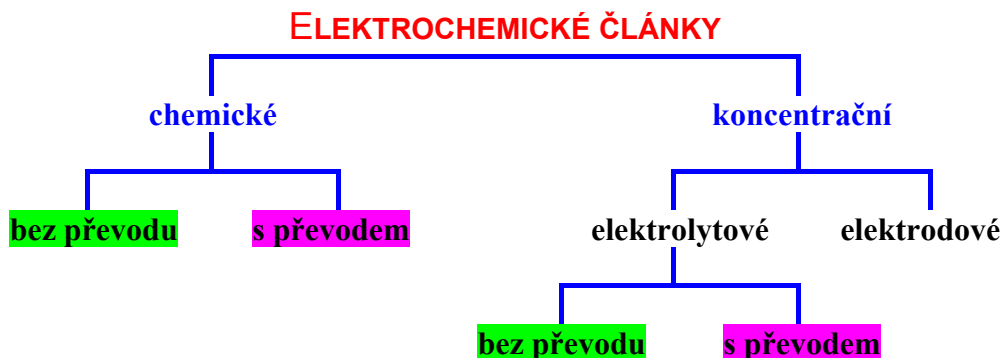
Elektroda s kapalnou membránou

- porézní destička napojenou roztokem ionexu, připevněnou na konci trubice. Rozpouštědlo je nemísitelné s vodou, má malou tenzi páry a velkou viskozitu (např. dioktylsulfát). Používá se k analytickým účelům i jako elektrochemických modelů biologických soustav.

ROZTRŽIDĚNÍ ČLÁNKŮ

Hnací síla: pokles Gibbsovy energie ($-\Delta G$) způsobena

chemickou reakcí
fyzikální změnou (změna koncentrace v elektrolytu nebo v elektrodách)



Článek **bez převodu** - oba roztoky stejné, nevzniká mezi nimi kapalinové rozhraní

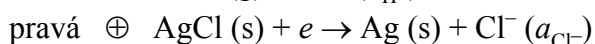
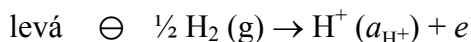
Článek **s převodem** - různé roztoky, transport iontů napříč kapalinovým rozhraním vede k nevratným jevům v obou elektrolytech

Chemické články

Chemické články bez převodu

tj. **bez kapalinového rozhraní**, tedy články, které mají pouze jeden elektrolyt, společný pro obě elektrody. Např. vodíková a chloridostříbrná elektroda

Reakce na elektrodách:



Úhrnná reakce:

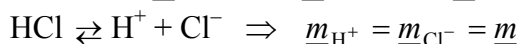


Nernstova rovnice:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}} \cdot a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$a_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}}, \quad (\text{pro ideální chování } \varphi_{\text{H}_2} = 1)$$

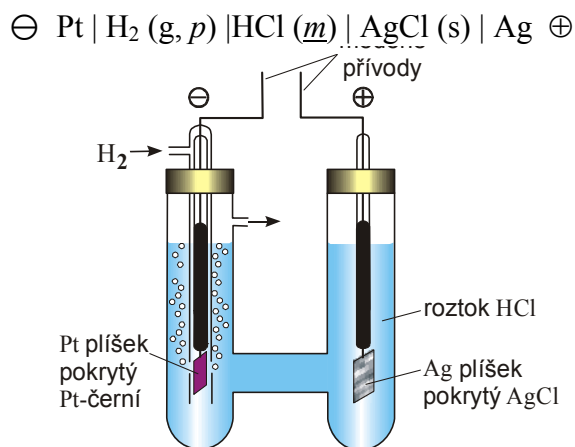
$$a_{\text{Ag}} = 1, \quad a_{\text{AgCl}} = 1, \quad a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \frac{m_{\text{H}^+}}{m^{\text{st}}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^{\text{st}}} = \gamma_{\pm}^2 \cdot \left(\frac{m}{m^{\text{st}}}\right)^2 \quad \text{kde } (\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2} = \gamma_{\pm}$$



Standardní elektromotorické napětí:

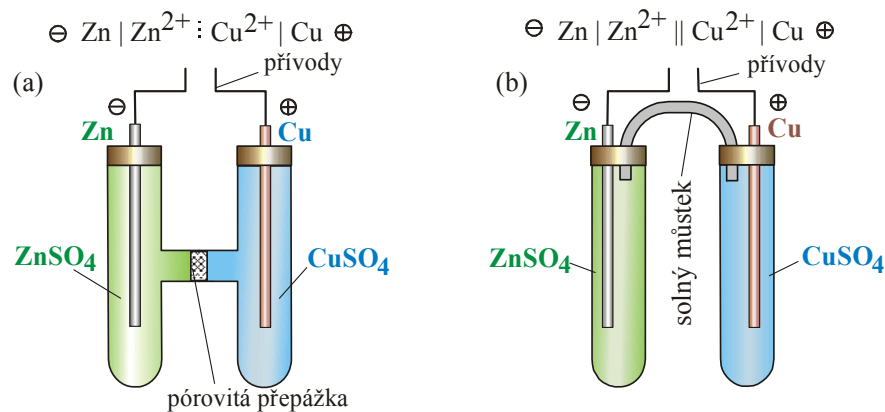
$$E^\ominus = E_{\text{red,pravý}}^\ominus - E_{\text{red,levý}}^\ominus = E_{\text{AgCl}|\text{AgCl}^-}^\ominus - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = E_{\text{AgCl}|\text{AgCl}^-}^\ominus; \quad E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = 0$$

$$E = E_{\text{AgCl}|\text{AgCl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left(\gamma_{\pm} \cdot \frac{m}{m^{\text{st}}} \right)^2 + \frac{RT}{F} \ln \left(\varphi_{\text{H}_2} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}} \right)^{1/2}$$



Chemické články s převodem

Daniellův článek:



$$E = E_{\text{red, pravý}} - E_{\text{red, levý}} = E_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} - \left(E_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) =$$

$$\cong \underbrace{(E_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus} - E_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus})}_{E^{\ominus}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}}$$

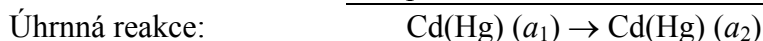
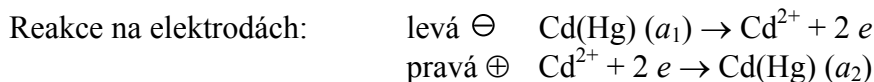
Koncentrační články

Koncentrační články elektrodové

Amalgamové a slitinové - rozdílná koncentrace rozpuštěného kovu, např.



- elektrolytem je vodný roztok síranu kademnatého (označení aq)

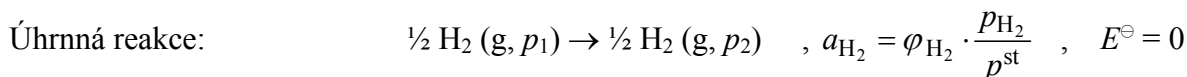
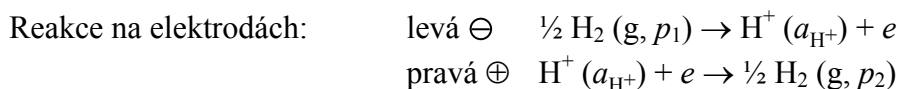


Nernstova rovnice:

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \text{ protože } E_{\text{red, pravý}}^{\ominus} = E_{\text{red, levý}}^{\ominus} \Rightarrow E^{\ominus} = 0$$

Aby $E > 0$, musí být $a_2 < a_1$. Uvedené články mají význam v metalurgii - dovolují zjišťovat aktivity v tuhých roztocích.

Plynové - rozdílný tlak plynu na elektrodách, např.



Nernstova rovnice: (φ je fugacitní koeficient)

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2(p_2)})^{1/2}}{(a_{\text{H}_2(p_1)})^{1/2}} = - \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{\varphi_2 \cdot \frac{p_2}{p^{\text{st}}}}{\varphi_1 \cdot \frac{p_1}{p^{\text{st}}}} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\varphi_2 \cdot p_2}{\varphi_1 \cdot p_1}$$

$E > 0$, pro $p_2 < p_1$. Článek bylo použito ke zjištění odchylek od ideálního chování vodíku při vyšších tlacích.

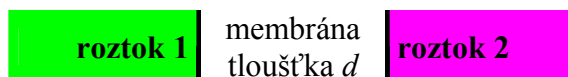
Koncentrační články elektrolytové

- kombinace dvou elektrod, látkově stejných, lišících se pouze koncentrací roztoku

Koncentrační gradienty na rozhraní dvou roztoků různé koncentrace způsobují difuzi jednotlivých složek. Protože jde o difuzi nabitých částic, vznikne při nesteré rychlosti difuze různých iontů v kapalině potenciálový spád - *difuzní (kapalinový) potenciál*, popř. *membránový potenciál*, jsou-li oba roztoky odděleny membránou, kterou jeden z iontů nemůže procházet.

Difuzní potenciál E_D

Rozhraní - vrstvička určité tloušťky d , v níž probíhá difuze rozpuštěné látky z koncentrovanějšího roztoku do zředěnějšího.



Potenciální spád, vznikající v rozhraní - difuzní potenciál (řádově desítky mV).

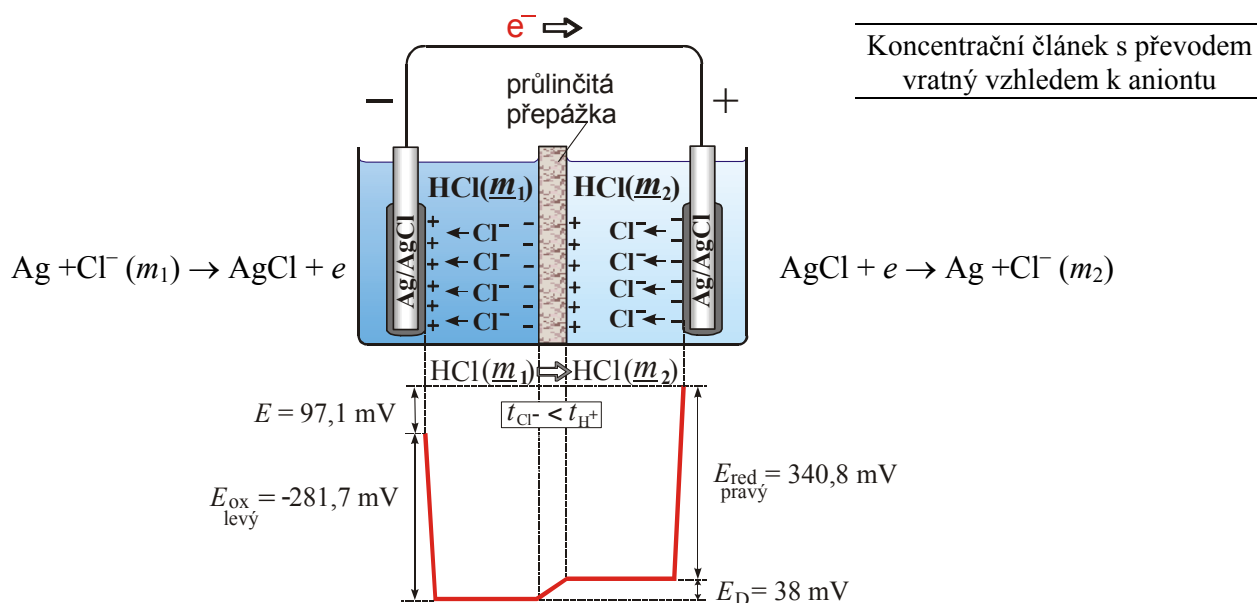
Membránový potenciál E_M

semipermeabilní (polopropustná) membrána - nepropustná pro některý z iontů. Tlaky v obou roztocích jsou za rovnováhy obecně různé.

Koncentrační články elektrolytové s převodem

$$E = E_{\text{red,pravý}} + E_{\text{ox,levý}} + E_D$$

Např. $\ominus \text{Ag} | \text{AgCl} \quad | \quad \text{HCl}(m_1) \quad \vdots \quad \text{HCl}(m_2) \quad | \quad \text{AgCl} | \text{Ag} \oplus$



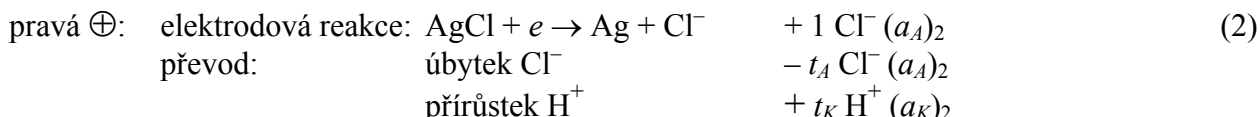
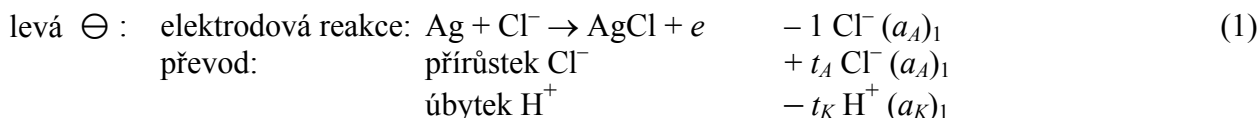
Kdybychom zanedbali převod na fázovém rozhraní a uvažovali pouze elektrodové reakce (1) a (2), měla by Nernstova rovnice pro rovnovážné napětí článku tvar

$$E = -\frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^2$$

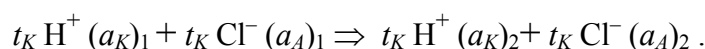
Protože E článku je vždy kladné, musí být článek sestaven tak, aby $m_1 > m_2$. Výsledným dějem je pak transport HCl z koncentrovanějšího roztoku do zředěnějšího. Vzhledem k tomu, že ionty H^+ jsou rychlejší než ionty Cl^- , vznikne při přechodu HCl průlinčitou přepážkou na straně zředěnějšího roztoku (m_2) kladně nabitá vrstva.

Hodnoty jednotlivých potenciálů, uvedených v předchozím schématu byly vypočteny pro $m_1 = 0,1$; $m_2 = 0,01$, $t_K = 0,821$ a $t_A = 0,179$:

Bilance:



Výsledným dějem je přechod t_K mol HCl z a_1 na a_2 ,



Příslušná změna Gibbsovy energie je dána vztahem

$$\Delta G = t_K \cdot RT \cdot \ln \frac{(a_K)_2 \cdot (a_A)_2}{(a_K)_1 \cdot (a_A)_1} \cong t_K \cdot RT \cdot \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^2$$

kde $a_K \cdot a_A = a_{\pm}^2$, $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m$ (ze stechiometrie $m_K = m_A = m$)

Celkové rovnovážné napětí článku je

$$E = \frac{\Delta G}{-F} = t_K \cdot \frac{RT}{(-F)} \cdot \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^2 = - \frac{8,314 \cdot 298,15}{96485,34} \cdot 0,821 \cdot 2 \cdot \ln \frac{0,01}{0,1} = \underline{0,0971 \text{ V}} \quad (3)$$

Je-li článek vratný vzhledem k aniontu, vyskytuje se ve vztahu (3) pro napětí článku s převodem převodové číslo kationtu.

Rovnovážné napětí článku je součtem všech potenciálových rozdílů v článku:

$$E = E_{\text{red,pravý}} + E_{\text{ox,levý}} + E_D$$

kde

$$E_{\text{ox,levý}} = -E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(a_{\text{Cl}^-})_1} = \underline{-0,2817 \text{ V}},$$

$$E_{\text{red,pravý}} = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Cl}^-})_2 = \underline{+0,3408 \text{ V}}$$

Pak můžeme vypočítat hodnotu difuzního potenciálu:

$$E_D = E - E_{\text{ox,levý}} - E_{\text{red,pravý}} = \underline{0,038 \text{ V}}$$

☼ Difuzní potenciál je možno také vypočítat pomocí ΔG příslušejícímu přechodu iontů t_K mol H^+ přejde z $(a_K)_1$ na $(a_K)_2$ a t_A mol Cl^- přejde z $(a_A)_2$ na $(a_A)_1$ rozhraním.

$$E_D = - \frac{\Delta G}{F} = - \frac{RT}{F} \cdot t_K \cdot \ln \frac{(a_K)_2}{(a_K)_1} - \frac{RT}{F} \cdot t_A \cdot \ln \frac{(a_A)_1}{(a_A)_2}$$

Individuální iontové aktivity však neznáme a tak tento vztah není možno dále zjednodušit, nezavedeme-li nějaký další předpoklad. Stejně lze očekávat, že bude platit např. $a_K = a_{\pm}$, ale lze předpokládat, že přibližně platí

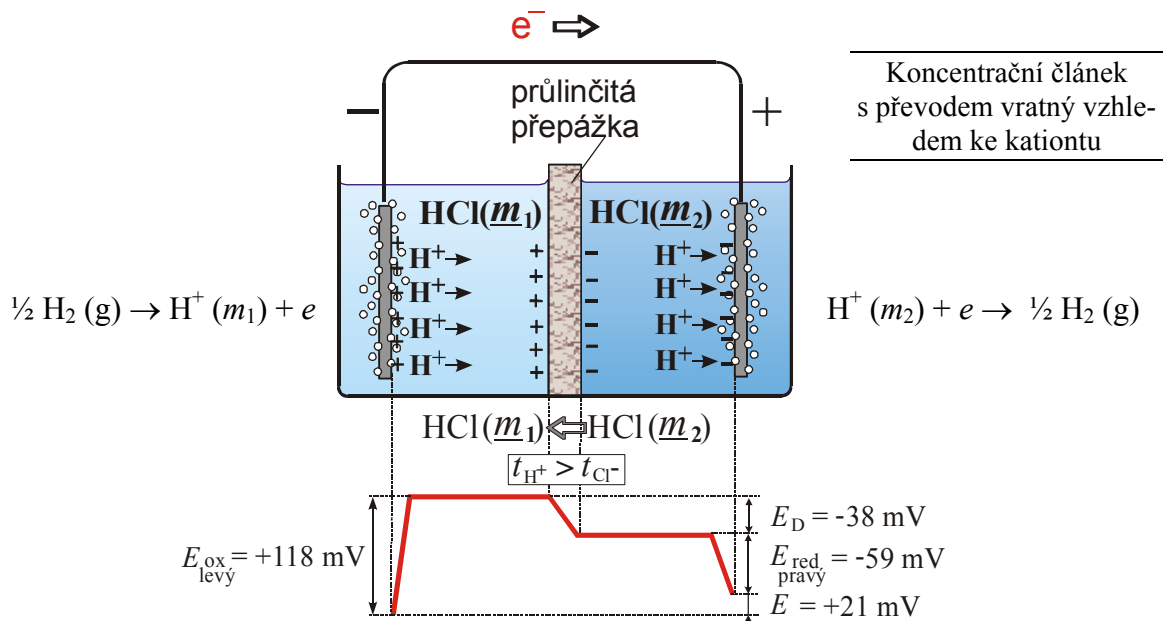
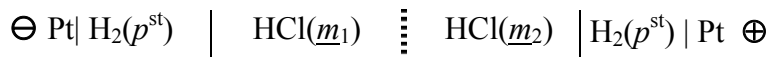
$$\frac{(a_K)_2}{(a_K)_1} = \frac{(a_A)_2}{(a_A)_1} \doteq \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

Pro difuzní potenciál pak dostaneme

$$E_D = -\frac{RT}{F} \cdot (t_K - t_A) \cdot \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = 0,038 \text{ V}$$

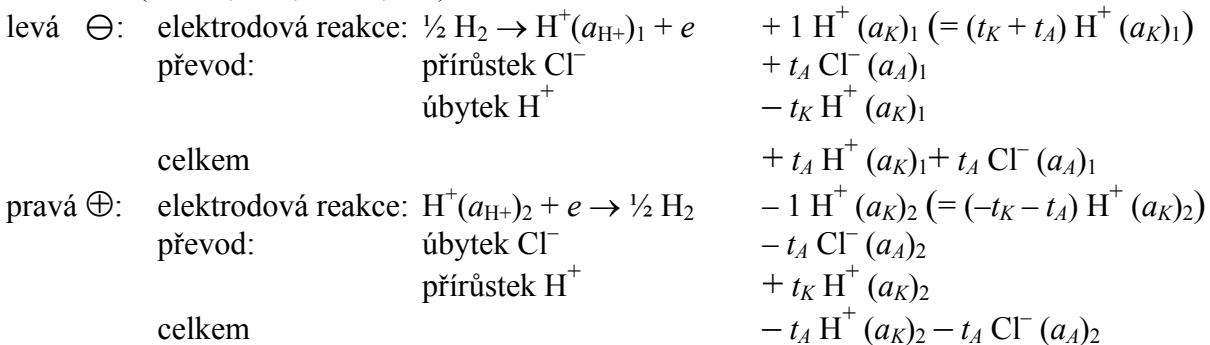
U koncentračního článku sestaveného ze **dvou vodíkových elektrod ponořených do roztoků HCl o různé koncentraci** musí být zředěnější roztok na levé straně ($m_1 < m_2$).

Bez kapalinového potenciálu $E = -\frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2$

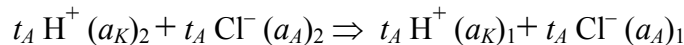


Ionty H^+ jsou rychlejší, vznikne opět kladně nabitá vrstva, tentokrát orientovaná ke zředěnějšímu roztoku.

Bilance: ($t_K = 0,821$; $t_A = 0,179$)



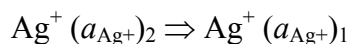
Pro výsledný děj:



je $\Delta G = t_A \cdot RT \cdot \ln \frac{(a_K)_1 \cdot (a_A)_1}{(a_K)_2 \cdot (a_A)_2} \cong t_A \cdot RT \cdot \ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2$

kde $a_K \cdot a_A = a_{\pm}^2$, $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot (m/m^{\text{st}})$ ($m_K = m_A = m$)

výsledný děj:



$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Ag}^+})_1}{(a_{\text{Ag}^+})_2} = +\frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\text{Ag}^+})_2 \cdot (m_2 / m^{\text{st}})}{(\gamma_{\text{Ag}^+})_1 \cdot (m_1 / m^{\text{st}})} \cong \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1}$$

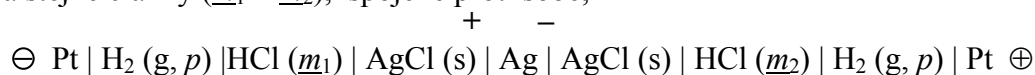
(platí $a_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot m_{\text{Ag}^+} / m^{\text{st}}$, $m_{\text{Ag}^+} = m$ a je možno předpokládat, že $(\gamma_{\text{Ag}^+})_2 / (\gamma_{\text{Ag}^+})_1 \cong 1$).

Nevýhoda: přebytek indiferentního elektrolytu ovlivňuje aktivity iontů určujících elektrodový potenciál.

Koncentrační články elektrolytové bez převodu

⇒ články s prakticky eliminovaným difuzním potenciálem

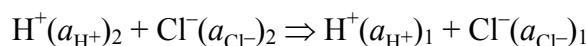
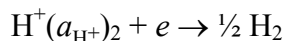
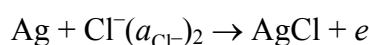
⇒ dva stejné články ($m_1 < m_2$), spojené proti sobě,



Levý poločlánek:



Pravý poločlánek:



Výsledek: **transport HCl zprava doleva**,

pouze prostřednictvím elektrochemických dějů

nikoliv přímým převodem elektrolytu mezi oběma polovinami článku

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{\text{H}^+})_1 \cdot (a_{\text{Cl}^-})_1}{(a_{\text{H}^+})_2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})_2}, \quad a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2, \quad \Delta G = -1 \cdot F \cdot E$$

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1^2}{(a_{\pm})_2^2} = +\frac{2RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

Význam: **experimentální zjišťování středních aktivit a aktivitních koeficientů.**

(nižší koncentrace se volí taková, aby pro ni ještě platil Debye-Hückelův zákon a $(a_{\pm})_1$ bylo tedy možno vypočítat). Pomocí experimentální hodnoty E se pak vypočte $(a_{\pm})_2$ nebo $(\gamma_{\pm})_2$. Metody lze použít při libovolných koncentracích a teplotách.

NĚKTERÉ APLIKACE MĚŘENÍ ELEKTROMOTORICKÝCH NAPĚTÍ

POTENCIOMETRIE

- ☞ stanovení aktivitních koeficientů
- ☞ stanovení rovnovážných konstant a ΔG , ΔH , ΔS reakcí probíhajících v člancích
- ☞ určování rozpustnosti málo rozpustných solí
- ☞ měření pH
- ☞ stanovení disociačních konstant
- ☞ potenciometrické titrace

POTENCIÁL NENÍ MOŽNO MĚŘIT ABSOLUTNĚ, pouze jej srovnávat s jiným referentním systémem - **standardní vodíková elektroda**

jiné **referentní elektrody** - nejčastěji elektrody **druhého druhu** - kalomelová, chloridostříbrná,

- jsou snadno realizovatelné,
- mají známý konstantní a dobře realizovatelný potenciál.

Měření elektrodových potenciálů: elektrodu, jejíž potenciál chceme měřit (měrná, nebo indikační) spojíme s referentní elektrodou.

Elektrodový potenciál měrné elektrody ve vodíkové stupnici - rozdíl $E^\ominus - E_{\text{ref}}$

Stanovení aktivitních koeficientů

Nelze určit individuální aktivitní koeficient jednoho druhu iontů - vzhledem k podmínce elektroneutality vystupují ve všech vztazích kationty i anionty elektrolytu pohromadě, nikdy není jeden druh iontů izolován.

Protože však vždy měříme pouze napětí celého článku, lze zjistit pouze střední aktivitní koeficienty.

Koncentrační články zdánlivě umožňují určovat individuální aktivitní koeficienty. V elektromotorickém napětí článku s převodem vystupuje **kapalinový potenciál**, v němž se vyskytují individuální aktivity

$$E_D = -\frac{\Delta G}{F} = -\frac{RT}{F} \cdot t_K \cdot \ln \frac{(a_K)_2}{(a_K)_1} - \frac{RT}{F} \cdot t_A \cdot \ln \frac{(a_A)_1}{(a_A)_2}$$

Při výpočtu kapalinového potenciálu se však předpokládá, že individuální aktivita iontů je stejná ve všech roztocích se stejným typem elektrolytu a stejnou koncentrací a proto se kapalinový potenciál pro měření individuálních aktivit nehodí. Pro články bez převodu (s eliminovaným kapalinovým potenciálem) pro elektromotorické napětí článku platí

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Ag}^+})_1}{(a_{\text{Ag}^+})_2}$$

Extrapolací by bylo sice možno získat hodnotu individuální aktivity, ale protože eliminace difuzního potenciálu není nikdy dokonalá, nemají získané hodnoty pro termodynamiku význam.

Stanovení rovnovážných konstant a $\Delta_r G^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$, $\Delta_r S^\ominus$ reakcí probíhajících v člancích

$$\Delta_r G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus \quad , \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(+\frac{z \cdot F \cdot E^\ominus}{RT}\right)$$

$$\Delta_r S^\ominus = -\left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T}\right)_p = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p \quad , \quad \Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T \cdot \Delta_r S^\ominus = z \cdot F \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p - E^\ominus\right]$$

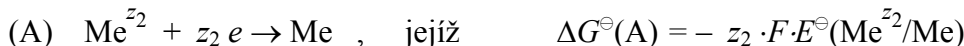
E^\ominus lze **měřit** (viz příklad na konci textu) nebo počítat ze standardních redukčních potenciálů, které jsou tabelovány:

$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{red, pravý}} - E^\ominus_{\text{red, levý}}$$

Někdy se nepodaří vhodný článek realizovat – např. článek pro měření $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$. Pak je možno využít aditivity standardních potenciálů:

Lutherův vztah

Redukci iontů Me^{z_2} na kov Me,



lze složit z redukce Me^{z_2} na nižší oxidační stupeň,



a redukce Me^{z_1} na kov:



Pro $\Delta G^\ominus(A)$ platí

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus(A) &= \Delta G^\ominus(B) + \Delta G^\ominus(C) \\ -z_2 \cdot F \cdot E^\ominus(\text{Me}^{z_2}|\text{Me}) &= -(z_2 - z_1) \cdot F \cdot E^\ominus(\text{Me}^{z_2}|\text{Me}^{z_1}) - z_1 \cdot F \cdot E^\ominus(\text{Me}^{z_1}|\text{Me}) \end{aligned}$$

Lutherův vztah:

$$z_2 \cdot E^\ominus(\text{Me}^{z_2}/\text{Me}) = (z_2 - z_1) \cdot E^\ominus(\text{Me}^{z_2}/\text{Me}^{z_1}) + z_1 \cdot E^\ominus(\text{Me}^{z_1}/\text{Me})$$

Standardní potenciály představují vlastně jiný způsob tabulace standardních Gibbsových energií. (Lutherův vztah vyjadřuje nezávislost na cestě pro Gibbsovy energie.)

Ale standardní potenciály jsou – na rozdíl od Gibbsových energií – veličiny intenzivní.

Určování rozpustnosti málo rozpustných solí

Rozpustnost málo rozpustné soli je charakterizována součinem rozpustnosti, který je možno určit ze standardních potenciálů elektrod druhého druhu. Elektrodová reakce na elektrodě druhého druhu je kombinací dvou elementárních reakcí. Např. pro elektrodu $\text{Pb}/\text{PbI}_2/\Gamma^-$ lze napsat



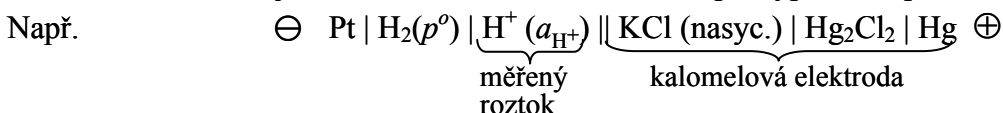
$$\Delta G^\ominus(C) = \Delta G^\ominus(A) + \Delta G^\ominus(B)$$

$$-2 \cdot F \cdot E^\ominus(\text{PbI}_2/\text{Pb}/\Gamma^-) = -2 F \cdot E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - RT \ln K_S$$

$$\ln K_S = \frac{2F}{RT} [E^\ominus(\text{PbI}_2/\text{Pb}/\Gamma^-) - E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})]$$

Měření pH = $-\log a_{\text{H}^+}$

Individuální aktivitu jednoho druhu iontů nelze měřit - při výpočtu se používají jisté aproximace.



Pro elektromotorické napětí platí

$$E = E_{\text{kal,nasyč}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{kal,nasyč}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{pH} \quad (a_{\text{H}_2} = 1)$$

Kde potenciál nasycené kalomelové elektrody je dán vztahem

$$E_{\text{kal,nasyč}} = E_{\text{kal,nasyč}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Při výpočtu $E_{\text{kal,nasyč}}$ však byly zavedeny **některé zjednodušující předpoklady**:

- $a_{\text{Cl}^-} \cong a_{\pm} = \frac{m}{m^{\text{st}}} \cdot \gamma_{\pm}$ - předpoklad $a_{\text{Cl}^-} \cong a_{\text{K}^+}$ - oba ionty mají stejnou strukturu
 \Rightarrow měly by mít stejné vlastnosti
(předpoklad, že aktivní koeficienty závisí pouze na náboji iontů a na iontové síle, ne na individuálních vlastnostech iontů)
- že difuzní potenciál je úplně eliminován, což nelze dokonale splnit

V potenciometrii lze maximálně dosáhnout toho, aby hodnoty pH naměřené potenciometricky byly konsistentní s hodnotami pH vypočtenými z termodynamických disociačních konstant. K praktickému měření se používá kromě **elektrody vodíkové** **elektrody chinhydronové, antimonové, skleněné**.

Stanovení disociačních konstant

- 🔔 přesně z rovnovážného napětí vhodného článku bez kapalinového rozhraní, aniž použijeme měření pH
- 🔔 přibližně z naměřených hodnot pH v člancích s kapalinovými rozhraními, jejichž difuzní potenciály se díky solnému můstku sníží na minimum

Potenciometrické titrace

Potenciometricky lze sledovat průběh titrací všech látek, jejichž ionty určují potenciál některé reverzibilní elektrody:

- **neutralizačních reakcí a reakcí spojených s tvorbou komplexů** - pomocí *elektrod, jejichž potenciál závisí na pH* účastní-li se disociační rovnováhy komplexu H^+ ionty, lze sledovat;
- **oxidačně-redukčních reakcí** - *indiferentními elektrodami*;
- **srážecích reakcí** - *elektrodami druhého druhu*, jestliže sraženina vystupuje v této reverzibilní elektrodě.

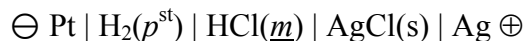
Měrná elektroda se spojí s některou referentní elektrodou v článek a během titrace se měří jeho rovnovážné napětí. V bodě ekvivalence dojde k náhlé změně koncentrace titrovaných iontů, které svou aktivitou určují potenciál měrné elektrody, takže se náhle změní i napětí článku.

Měření standardních redukčních potenciálů

Standardní elektrodové potenciály jsou definovány pomocí elektromotorického napětí článku obsahujícího vodíkovou elektrodu, jejíž realizace však vyžaduje hodnotu aktivitního koeficientu oxoniových iontů a ta není přístupná. Proto se standardní elektrodové potenciály měří extrapolačními metodami.

Příklad: *Stanovení standardního potenciálu chloridostříbrné elektrody*

Článek sestavený z vodíkové a chloridostříbrné elektrody (viz chemické články bez převodu, str. 19)



Změříme elektromotorické napětí článku v závislosti na molalitě m roztoku HCl (prvé dva sloupce v následující tabulce):

Data		Výpočty		
m	E	$m^{1/2}$	$y = E + 0,0513823 \ln m$	γ_{\pm}
0.003215	0.52050	0.056701	0.22557	0.942
0.004488	0.50374	0.066993	0.22595	0.935
0.005619	0.49257	0.074960	0.22633	0.928
0.007311	0.47948	0.085504	0.22676	0.920
0.009138	0.46860	0.095593	0.22734	0.910
0.011195	0.45861	0.105806	0.22779	0.902
0.013407	0.44974	0.115789	0.22818	0.895
0.017100	0.43783	0.130767	0.22877	0.885
0.025630	0.41824	0.160094	0.22998	0.865
0.053910	0.38222	0.232185	0.23216	0.829
0.123800	0.34199	0.351852	0.23465	0.789

Na str. 20 byla pro tento článek odvozena Nernstova rovnice, která má pro ideální chování vodíku a pro $p = p^{\text{st}}$ tvar

$$E = E^{\ominus}_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^{\text{st}}}$$

střední aktivitní koeficient - pomocí limitního Debye-Hückelova zákona

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot 1 \cdot 1 \cdot I^{1/2} ; I = 0,5(m_+ + m_-) = m$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^{\text{st}}} = E^{\ominus}_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-} + \frac{2RT}{F} \cdot A \cdot \left(\frac{m}{m^{\text{st}}}\right)^{1/2}$$

Na levé straně jsou nyní pouze měřitelné veličiny. Vyneseme-li do grafu levou stranu této rovnice (označíme y) proti odmocnině z molality (vypočtené hodnoty jsou shrnuty ve výše uvedené tabulce), dostaneme přímku, která na svislé ose vytíná úsek rovný standardnímu potenciálu chloridostříbrné elektrody. Pro extrapolaci byly vzaty v úvahu pouze plné body (při větších koncentracích není možno předpokládat platnost limitního)

Stanovení standardního potenciálu
extrapolací

Pomocí takto zjištěné hodnoty $E^{\ominus}_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-}$ je možno vypočítat pro jednotlivé koncentrace hodnoty středních aktivitních koeficientů (poslední sloupec tabulky):

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E^{\ominus}_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-} - E)$$

