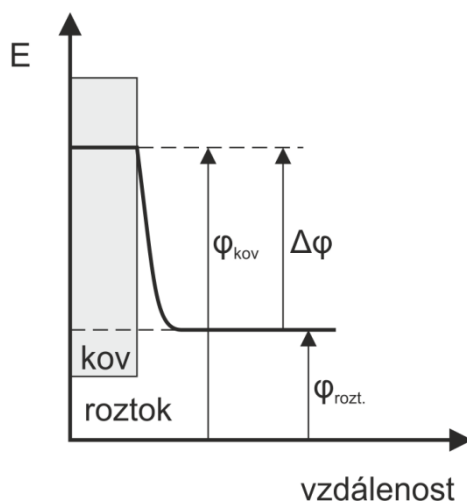


4. a) REVERZIBILNÍ ELEKTRODY

Heterogenní systém vodiče 1. třídy (elektronového) a vodiče 2. třídy (iontového) tvoří tzv. poločlánek, častěji nazývaný elektroda. Pro tento základní elektrochemický systém je charakteristickou veličinou potenciál elektrody, který se ustavuje na základě existence potenciálového rozdílu mezi oběma fázemi (Obr. 0-1). Hodnotu tohoto potenciálového rozdílu - potenciálu elektrody - nelze určit absolutně měřením ani výpočtem. Jediná možnost je měřit rozdíl potenciálů dvou elektrod spojených do galvanického článku - tedy elektromotorické napětí galvanického článku. Jako základní referentní (srovnávací) elektroda pro tato měření byla mezinárodní konvencí zvolena standardní vodíková elektroda, jejíž potenciál byl konvenčně položen rovný nule.



Obr. 0-1 Schematické znázornění fázových potenciálů na rozhraní mezi vodiči 1. a 2. třídy

Základní otázku vlivu složení elektrody na její potenciál vyřešil Nernst, který dal do souvislosti potenciál elektrody s její kvalitou a koncentrací elektroaktivního iontu v roztoku

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_i \quad (0.1),$$

kde E° je tzv. standardní potenciál elektrody, a_i je aktivita elektroaktivní částice v roztoku a z je počet elektronů předávaných mezi touto částicí a elektrodou. Ostatní symboly mají obvyklý význam. Vztah (0.1) je speciální případ obecného tvaru rovnice pro potenciál elektrody, kde mimo aktivitu elektroaktivní částice v roztoku vystupuje rovněž aktivita druhé částice redox páru příslušné elektrodové reakce:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (0.2).$$

Nernstovu rovnici lze odvodit z podmínky rovnováhy v heterogenním elektrochemickém systému. Potenciál elektrody definovaný touto rovnicí je tedy rovnovážnou veličinou. Všechny elektrody, jejichž potenciál se řídí Nernstovou rovnicí, proto patří do skupiny reverzibilních elektrod. Tato skupina elektrod se dělí na tři podskupiny podle vzájemného vztahu stýkajících se fází - elektrody 1. druhu, elektrody 2. druhu a redox elektrody.

Každá podskupina má podle svých charakteristických vlastností specifické použití v experimentální chemii, a to buď jako indikační nebo jako referentní elektrody. Indikační elektrody hodnotou svého potenciálu odráží aktivitu příslušné elektroaktivní částice v roztoku (indikují ji). Referentní elektrody slouží naopak jako srovnávací standard pro určení potenciálu indikační elektrody. Jejich potenciál musí být stabilní, nezávislý na složení měřeného roztoku. Jako indikační elektrody se v převážné míře používají elektrody 1. druhu a redox elektrody, jako referentní pak elektrody 2. druhu (toto dělení ovšem nevylučuje i opačné použití).

ELEKTRODY 1. DRUHU – STANOVENÍ SOUČINU ROZPUSTNOSTI

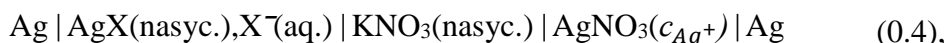
Do skupiny elektrod 1. druhu patří velké množství elektrod, které se navíc velmi výrazně liší způsobem své realizace. Z tohoto důvodu je přesná charakterizace této skupiny jako celku obtížná. Velmi obecně ji lze charakterizovat jako skupinu elektrod, u nichž je elektroaktivní ion odvozen od materiálu elektrody, jímž je prvek ve svém nultém oxidačním stavu.

Z důvodu své rozmanitosti se skupina elektrod 1. druhu dělí dále na dvě podskupiny – kationtové a aniontové elektrody. Z hlediska skupenského stavu prvku, od něž je elektroda odvozena, se podskupina kationtových elektrod dělí dále na elektrody kovové a plynové. Typickým zástupcem kovových elektrod je stříbrná elektroda, plynových kationtových pak vodíková elektroda. Ve skupině kovových elektrod se vyděluje další podskupina elektrod amalgamových (kovový prvek, od něž je odvozen elektroaktivní ion, je přítomen ve formě rtuťového amalgamu - např. sodík). Skupina aniontových elektrod 1. druhu je tvořena výhradně plynovými elektrodami (např. chlorová). Protože potenciál elektrod 1. druhu je jednoznačně určen aktivitou příslušného iontu v roztoku, používají se tyto elektrody prakticky výhradně jako elektrody indikační. Použití těchto elektrod jako referentních je ovšem též možné, což je typické v případě vodíkové elektrody, která je díky mezinárodní konvenci základní referentní elektrodou.

Realizace kovových elektrod 1. druhu je velmi jednoduchá, stačí ponořit příslušný kov Me do roztoku jeho iontů Me^{z+} . Potenciál těchto elektrod, stejně jako všech reverzibilních elektrod se řídí Nernstovou rovnicí

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \quad (0.3).$$

Jednou z možných aplikací kovových elektrod je jejich použití ke stanovení součinu rozpustnosti málo rozpustných solí příslušného kovu. Aktivitu (koncentraci) iontů málo rozpustné soli v roztoku lze v tomto případě velmi snadno určit z měření elektromotorického napětí (EMN) koncentračního článku. Jeho poločlánky tvoří příslušná kovová elektroda ponořená do roztoku málo rozpustné soli tohoto kovu a druhá do roztoku o známé koncentraci jeho kationtu. V případě málo rozpustných solí stříbra bude složení příslušného koncentračního článku následující



kde c_{Ag^+} je známá koncentrace roztoku $AgNO_3$, $KNO_3(nasyc.)$ představuje solný můstek (eliminuje rušící kapalinový potenciál na rozhraní dvou různých roztoků), AgX je málo rozpustná sloučenina stříbra (X bývá typicky Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} či SCN^{-}) a $X^{-}(aq.)$ je nadbytek aniontu málo rozpustné soli.

Součin rozpustnosti málo rozpustné stříbrné soli je dán vztahem

$$P_{AgX} = a_{Ag^+} \cdot a_{X^{-}} \quad (0.5).$$

V případě použití koncentračního článku podle schématu (0.4) je potenciál elektrod dán výrazy

$$E_P = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln(c_{Ag^+} \cdot \gamma_{Ag^+}) \quad (0.6) \text{ a}$$

$$E_L = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P_{AgX}}{a_X} \quad (0.7),$$

kde γ_{Ag^+} je aktivní koeficient Ag^+ v daném roztoku. Aktivita iontu Ag^+ je v levém poločlánku vyjádřena ze součinu rozpustnosti málo rozpustné sloučeniny P_{AgX} . EMN koncentračního článku (0.4) je podle konvence určeno rozdílem potenciálů přívodů k pravé a levé elektrodě

$$EMN = E_P - E_L \quad (0.8).$$

Po dosazení z rovnic (0.6) a (0.7) do rovnice (0.8) a vyjádření aktivity aniontu nerozpustné sloučeniny získáme výraz pro výpočet součinu rozpustnosti málo rozpustné stříbrné sloučeniny (s jednomocným aniontem) z hodnoty EMN koncentračního článku:

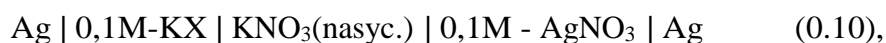
$$\ln P_{AgX} = \ln(c_{Ag^+} \cdot c_{X^-} \cdot \gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{X^-}) - EMN/(RT/F) \quad (0.9).$$

V rovnici (0.9) vystupují na pravé straně již pouze známé (c_{Ag^+} a c_{X^-}) nebo měřitelné veličiny (EMN). Hodnoty aktivitních koeficientů v rovnici (0.9) se nahrazují tabelovanými hodnotami středních aktivitních koeficientů, neboť individuální aktivitní koeficienty iontů nejsou měřením ani výpočtem dostupné.

Úkol: Stanovte součiny rozpustnosti AgX a AgSCN z měření elektromotorického napětí koncentračního článku.

Experimentální vybavení: mV-metr, stříbrné elektrody, solný můstek, nasycený roztok KNO_3 , roztoky KCl, KBr, KI, KSCN a $AgNO_3$ o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, kádinky o objemu 25 cm^3 , pipeta.

Pracovní postup: Elektrody před měřením ponoříme na 15 minut do roztoku $AgNO_3$ ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a poté důkladně opláchneme destilovanou vodou. Sestavíme článek



kde $X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$. Nyní do roztoku $0,1 \text{ M-KX}$ přidáme pipetou několik kapek $0,1 \text{ M-} AgNO_3$ a důkladně zamícháme. Elektrody připojíme k mV-metru a v pravidelných intervalech (2-5 min) měříme EMN sestaveného koncentračního článku. Jako výslednou EMN pak bereme průměr z posledních tří měření, v nichž se zjištěné hodnoty EMN neliší od sebe v průměru o více než 2 mV a nevykazují jednostrannou změnu hodnoty EMN s časem.

Vyhodnocení: Ze zjištěných hodnot EMN příslušných koncentračních článků spočteme podle rovnice (0.9) hodnoty součinu rozpustnosti jednotlivých málo rozpustných sloučenin stříbra. Vypočtené hodnoty součinů rozpustnosti porovnáme s hodnotami nalezenými v tabulkách a určíme relativní odchylku (v %) námi určené hodnoty od hodnoty tabelované.

Tabulka 0-1 Střední aktivitní koeficienty roztoků o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$

KCl	KBr	KI	KSCN	$AgNO_3$
0,770	0,777	0,800	0,769	0,734

