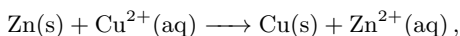


## Seriál: Elektrochemie 2 – Potenciály

V prvním díle našeho seriálu jsme si představili základní elektrochemické pojmy, nahlédli do světa chemických rovnic a řekli si základní zákon elektrolýzy. Snad jste se s pojmy dobře seznámili, protože získané znalosti budeme potřebovat v tomto i následujících dílech. Dnes se pustíme do zapeklitého světa potenciálů v elektrochemii.

### Zápis cely

Ještě než se pustíme do objevování výše zmíněného, uvedme zde krátce notaci (zápis), která se používá pro elektrochemické cely. Připomeňme naši reakci

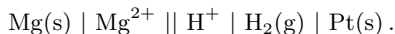


z minulého dílu, která probíhala v roztocích  $\text{CuSO}_4$  a  $\text{ZnSO}_4$  s měděnou a zinkovou elektrodou a se solným můstkem s  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Takovou celu můžeme zapsat pomocí této notace jako



Vysvětleme si jednotlivé části. Dvojitá svislá čára uprostřed odděluje anodu a katodu a reprezentuje solný můstek. Nalevo od ní je anoda, napravo katoda. Jednoduché svislé čáry oddělují fázová rozhraní, tedy pevnou elektrodu a vodný roztok. Na každé straně jsou vždy nalevo reaktanty ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), napravo produkty v dané elektrochemické cele ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}$ ). Závorčky udávají, v jakém skupenství se daná látka nachází (elektrody jsou pevné látky, ionty jsou rozpuštěné v roztoku). Pro roztoky udáváme jeho *koncentraci*, a to v jednotce M, což je počet molů dané látky, který je rozpuštěný v jednom litru vody. V zápisu výše je tedy koncentrace iontů zinku  $1 \text{ M} \equiv 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , zatímco u iontů mědi je to  $0,5 \text{ M} \equiv 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

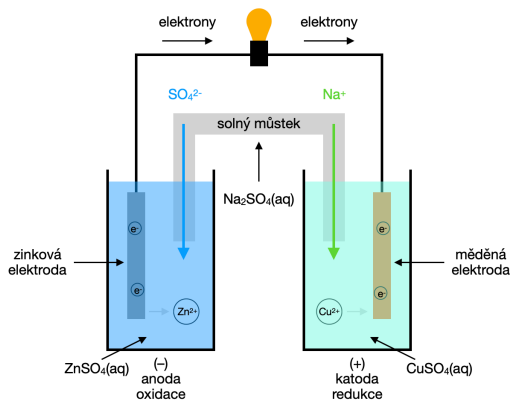
Materiál elektrody se někdy reakce přímo neúčastní. Produkty vznikají z částic v roztoku, zatímco elektroda zde slouží jako zdroj nebo úložiště elektronů, případně jako katalyzátor urychluje reakci. Příkladem může být platinová elektroda, na níž se redukuji rozpuštěné  $\text{H}^+$  jako v následující reakci



Hořčíková elektroda je aktivní, protože se její atomy přímo účastní elektrochemické reakce. Platinová elektroda je inertní, protože slouží jako zdroj elektronů pro reakce, ale platina v reakci přímo nevystupuje.

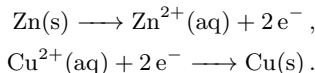
### Napětí na cele

Jedna tradiční alkalická baterie nám dává napětí 1,5 V. Startovací baterie v autech nám dávají 12 V. Není to však jen 8 sériově zapojených alkalických baterií, uvnitř jsou úplně rozdílné látky. Jak tedy určit napětí, které nám v takové galvanické elektrochemické cele vzniká?



Obrázek 1: Připomenutí Daniellovy cely, se kterou jsme se seznámili v prvním díle seriálu.

Uvažujme naši oblíbenou celu se zinkem a mědí, kdy je jedna elektroda v jedné kádince, druhá ve druhé a jsou propojeny solným můstkem. Připomeňme obě dvě poloreakce, které začnou probíhat, propojíme-li obě elektrody vodivým drátkem



Místo vodivého drátku připojíme k elektrodám voltmetr. Jeho displej nám ukáže napětí 1,10 V. Vyměníme-li zinkovou část cely za železnou elektrodu a roztok síranu železnatého, ukáže nám voltmetr napětí 0,78 V. Různá kombinace materiálů nám dá různé napětí. Abychom mohli předpovědět celkové napětí na cele, použijeme tabulku *standardních redukčních potenciálů*<sup>1</sup>.

V každé takové tabulce jsou uvedena napětí, za kterých daná *redukce* probíhá. Pro redukci dvojmocných iontů mědi  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$  je to  $E_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}) = +0,34\text{ V}$ , pro redukci zinku  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}$  bychom našli hodnotu  $E_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}) = -0,76\text{ V}$ . Pro celkové napětí na cele pak platí jednoduchý vztah

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{katoda}) - E_{\text{red}}(\text{anoda}).$$

Vezmeme tedy redukční potenciál reakce na katodě (v našem případě +0,34 V) a odečteme od něj redukční potenciál na anodě (-0,76 V). Celková hodnota napětí na naší cele je tedy  $+0,34\text{ V} - (-0,76\text{ V}) = 1,10\text{ V}$ , jak jsme uvedli výše. V celé rovnici počítáme s redukčními potenciály, i když na anodě probíhá samozřejmě oxidace  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ . Mohli bychom uvažovat *standardní oxidační potenciál*, který je pro oxidaci zinku +0,76 V, kde tedy je pouze obrácené znaménko. V takovém případě pak napětí na cele spočítáme jako

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{katoda}) + E_{\text{ox}}(\text{anoda}),$$

<sup>1</sup>Při všech našich výpočtech se odkážeme na tabulky [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_electrode\\_potential\\_\(data\\_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page)) a [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Electrochemistry\\_Tables](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables), určitě ale není problém najít některé další, které mohou být i obsáhlejší.

tyto potenciály tedy sčítáme. Samozřejmě ať zvolíme kterýkoli z těchto postupů, číselně dostáváme stejný výsledek.

Celou dobu mluvíme o *standardních* potenciálech. Naměřené hodnoty potenciálů (např.  $+0,34\text{ V}$  u redukce mědi) se totiž pro danou látku mění v závislosti na podmínkách, za kterých měření provádíme. V tabulkách jsou proto uvedené hodnoty naměřené za standardních podmínek, tedy za teploty  $25\text{ }^\circ\text{C} \doteq 298\text{ K}$ , tlaku všech plynů  $1\text{ atm} \doteq 10^5\text{ Pa}$  a koncentraci všech rozpuštěných látek  $1\text{ M} = 1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Navíc uvažujeme, že měříme za nulového proudu, potřebujeme proto voltmetr, který má vysoký vnitřní odpor. S proudem se totiž napětí mění, přičemž zkoumání této závislosti bude předmětem příštího dílu seriálu.

V praxi ale nelze změřit potenciál jedné poloreakce. Uvažujeme kádinku s roztokem a elektrodou, na které probíhá nějaká poloreakce, jejíž potenciál chceme změřit. Přiložením voltmetru na elektrodu a do roztoku sice naměříme nějaké napětí, jeho hodnota ale nebude správná. Vložením voltmetru do roztoku totiž uzavřeme elektrický obvod, začne zde procházet (malý) proud a hrot voltmetru v roztoku slouží jako druhá elektroda, ať už aktivní nebo inertní. Probíhá zde tedy druhá z elektrochemických poloreakcí, opět tak měříme celkový potenciál cely, nikoli pouze potenciál poloreakce. Byl proto zaveden jednoduchý trik.

K měření elektrodě byla zvolena referenční elektroda, jejíž potenciál byl definován jako nulový. Měříme pak opět napětí na celé cele, ale redukční potenciál referenční elektrody je nulový, takže napětí na cele je číselně rovno potenciálu poloreakce. Jako referenční elektroda byla zvolena *standardní vodíková elektroda SHE* (z ang. *standard hydrogen electrode*). Kádinka s touto elektrodou obsahuje vodný roztok  $\text{H}^+$  o koncentraci  $1\text{ M}$  a platinovou elektrodu. Nad povrchem hladiny se nachází vodík  $\text{H}_2$  o tlaku  $1\text{ atm}$ .

Připojíme-li k této standardní vodíkové elektrodě naši kádinku s rozpuštěným  $\text{CuSO}_4$  a měděnou elektrodou, začne se měď redukovat ( $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$ ) a plyný vodík u platinové elektrody se začne oxidovat ( $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ ). Měděná elektroda je katoda a SHE je anoda. Na cele naměříme napětí  $+0,34\text{ V}$ , a protože potenciál SHE je z definice rovný nule, pak

$$E_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}) = E_{\text{red}}(\text{katoda}) = E_{\text{cell}} + E_{\text{red}}(\text{anoda}) = 0,34\text{ V} - 0\text{V} = 0,34\text{ V}.$$

Tato hodnota standardního redukčního potenciálu reakce  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$  je tedy zapsaná v tabulce.

Pokud k SHE připojíme naopak zinkovou elektrodu s  $\text{ZnSO}_4$ , začne se oxidovat zinek a redukovat vodík v reakci  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ . SHE je nyní katoda a zinková elektroda je anoda. Voltmetr naměří  $+0,76\text{ V}$ . Opět tedy můžeme vyjádřit standardní redukční potenciál zinku jako

$$E_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}) = E_{\text{red}}(\text{anoda}) = E_{\text{red}}(\text{katoda}) - E_{\text{cell}} = 0\text{ V} - 0,76\text{ V} = -0,76\text{ V}.$$

Vidíme, že jsme v obou případech naměřili kladnou hodnotu celkového napětí na cele, i když redukční potenciály mědi a zinku mají opačné znaménko. Není to ovšem žádný rozpor, protože se nám také změnilo, co je katoda a co anoda. Při měření standardních redukčních potenciálů je toto esenciální informace.

Nyní také vidíme, proč jsou elektrochemické rovnice uváděny ve zkráceném tvaru, který nesplňuje ani zachování náboje, ani zachování hmoty. Každá poloreakce má svůj vlastní potenciál, který nezávisí na zbytku reakce. I ze zkráceného tvaru tak dokážeme určit celkový potenciál na cele.

Až doposud jsme vždycky uváděli, co se v dané reakci děje. Řekli jsme, že měď se v reakci s vodíkem redukuje a zinek naopak oxiduje. Jak to ale poznat pro jinou reakci? Odpověď nám opět dává tabulka redukčních potenciálů. Poloreakce, která má vyšší redukční potenciál, probíhá jako redukce, druhá poloreakce je pak oxidací. Poloreakce  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$  má vyšší redukční potenciál než  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$  i  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$  ( $+0,34\text{V} > 0\text{V} > -0,76\text{V}$ ), takže se měď v těchto reakcích redukuje. Vodík má vyšší redukční potenciál než zinek, takže se v reakci se zinkem redukuje, zatímco v reakci s měďí se oxiduje.

Další informací, kterou lze z tabulky vyčíst, je směr reakce. Jednoduché pravidlo je, že pokud nám z výpočtu vyjde napětí na cele kladné, reakce probíhá samovolně, spontánně. Pro naši oblíbenou reakci  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$  vyšlo napětí  $+1,10\text{V}$ , zinek se tedy rozpouští do roztoku a měď adsorbuje na elektrodě, vše probíhá samo od sebe. Dokonce toto napětí můžeme použít jako zdroj napětí pro vnější obvod. Taková cela je galvanická.

Pokud bychom ale chtěli postavit baterii založenou na obrácené reakci  $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ , dostali bychom hodnotu napětí na cele  $-1,10\text{V}$ . Taková reakce samovolně neprobíhá. Museli bychom tuto celu připojit ke vnějšímu zdroji napětí, aby tato reakce mohla nastat. Toto napětí by muselo být větší než zmíněných  $1,10\text{V}$ . Cela by už ale podle naší terminologie nebyla galvanická, ale elektrolytická.

Z tabulky standardních redukčních potenciálů tedy dokážeme, co z produktů se v samovolné reakci oxiduje a co redukuje. Zjistíme tak, kterým směrem reakce bude probíhat. Pokud naopak máme reakci a zajímá nás, jestli bude spontánní, nebo ne, rozhodne o tom znaménko celkového napětí na cele. Dokonce dostáváme přesné hodnoty napětí, které nám daná reakce dává, nebo naopak které napětí musíme pro danou reakci použít.

### *Potenciály za nestandardních podmínek*

Až doposud jsme se zabývali pouze případy, kdy elektrochemické reakce probíhaly za standardních podmínek. To ovšem v praxi bývá jen těžko proveditelné. Občas je vhodné pracovat za vyšších teplot nebo tlaků, v průběhu reakce se navíc mění koncentrace produktů i reaktantů, takže jejich koncentrace v roztoku nezůstane přesně  $1\text{M}$ , i kdyby tomu tak na začátku procesu bylo. Je proto nutné představit rozšířenou teorii, která dokáže vychýlení ze standardních podmínek náležitě popsat.

Nejprve si ale dovolme udělat krátkou odbočku k termodynamickým potenciálům. Uvažujme galvanickou celou, která nám dává napětí  $E_{\text{cell}}$  (za nějakých podmínek). Jeden elektron, který projde přes vnější obvod, tak může vykonat práci  $-eE$ , kde  $-e$  je náboj elektronu. Na jednu reakci nechť připadá  $z$  elektronů ve smyslu, v jakém jsme toto číslo popsali v minulém seriálu v části o elektrolýze. Pak se na jednu elektrochemickou reakci uvolní energie  $-zeE$  ve formě elektrické energie. Pokud tuto energii vynásobíme Avogadrovou konstantou  $N_A$ , získáme energii na jeden mol proběhnutých reakcí. S jedním molem reakcí budeme dále pracovat, protože je to tak v chemii zvykem.

Vykonaná práce je tedy

$$W = -eN_A z E_{\text{cell}} = -zF E_{\text{cell}},$$

kde znaménko mínus používáme pro situaci, kdy systém konal práci. Připomeňme, že  $F = eN_A$  je Faradayova konstanta. Tato práce se koná na úkor jakési vnitřní energie systému.

*Termodynamické potenciály*

Není potenciál jako potenciál. V mechanice máme potenciální energii v gravitačním poli, která může konat práci a například urychlovat padající těleso. V elektrostatice máme elektrický potenciál, který opět může urychlovat náboje. V termodynamice máme dokonce několik veličin, kterým říkáme *termodynamické potenciály*. Mají hromadu zajímavých vlastností, pro naši potřebu však opět budeme nejvíce zkoumat, jak popisují množství energie uchované v systému.

Možná jste nejvíce seznámeni s *vnitřní energií* systému  $U$ , která vystupuje v 1. *termodynamické větě*

$$\Delta U = Q + W,$$

kde změna vnitřní energie systému  $\Delta U$  je dána jako součet přijatého tepla  $Q$  a práce  $W$  vykonané na systému. Tento zákon je intuitivní formulací zákona zachování energie.

S vnitřní energií se setkáváme např. u ideálního plynu, kdy se jedná o součet kinetických energií všech částic. Dodáním tepla, neboli zahřátím, se rychlost molekul zvýší, podobně jako rychlým stlačením, kdy na zmenšení objemu plynu je potřeba vykonat práci.

Jak jsme naznačili, vnitřní energie ovšem není jediným termodynamickým potenciálem. Jako další jmenujme *entalpii*  $H$ , jejíž definice je

$$H = U + PV,$$

kde  $P$  je tlak v okolí systému a  $V$  jeho objem. Jednoduchou interpretací této veličiny je energie, která je potřebná pro kompletní vytvoření systému o objemu  $V$  v okolí s konstantním tlakem  $P$ . Pro vytvoření systému je potřeba dodat jeho vnitřní energii  $U$  a stlačit okolní prostředí o tlaku  $P$  o objem  $V$ , odkud plyne druhý člen<sup>2</sup>

Entalpie je důležitou veličinou v chemických výpočtech. Rozdíl entalpie produktů a reaktantů v chemické reakci za konstantního tlaku je rovno teplu, které se během reakce uvolní, nebo spotřebuje

$$Q = \Delta H = H(\text{produkty}) - H(\text{reaktanty}).$$

Je-li  $Q$  záporné, pak se teplo uvolňuje a reakce je *exotermická*. V opačném případě je na reakci potřeba teplo dodávat, reakce je pak *endotermická*. Hodnota entalpie se obecně mění s tlakem i teplotou daného systému. Uvolňování tepla je dobré například pro topení v kamnech nebo v situacích, kdy se jeho část dá přeměnit v užitečnou práci, jako je tomu v parním stroji či ve spalovacích motorech.

V elektrochemii se ale všechna energie neuvolňuje pouze ve formě tepla. Viděli jsme, že na galvanické cele vzniká napětí, pomocí kterého můžeme konat elektrickou práci. Pro jeho popis zavedeme další termodynamickou veličinu, a to Gibbsovu volnou energii  $G$ .

Ta je definována jako

$$G = H - TS = U + PV - TS,$$

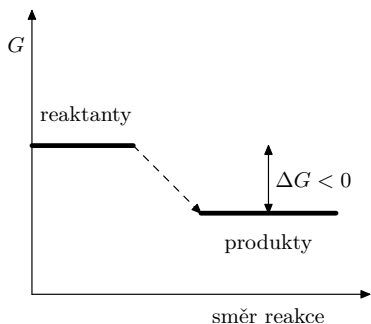
kde  $T$  je termodynamická teplota systému a  $S$  je jeho *entropie*. Protože termodynamická teplota a entropie systému jsou vždy kladné veličiny, je Gibbsova volná energie vždy menší než entalpie.

Rovnou si zde povíme velmi důležitou vlastnost Gibbsovy volné energie. Změna  $G$  je maximální chemická práce (tedy ne práce vykonaná tlakem a změnou objemu), kterou systém může vykonat za konstantního tlaku a teploty

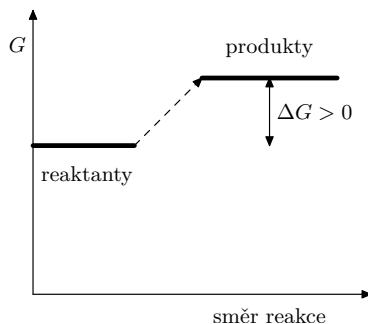
$$W = \Delta G = G(\text{produkty}) - G(\text{reaktanty}).$$

<sup>2</sup>Toto použití entalpie jste mohli vidět v 5. úloze 3. série 37. ročníku <https://fykos.cz/zadani/37/3>.

Rovnou jsme jako volný parametr systému (tlak a teplota jsou konstantní) zvolili to, jestli jsou v systému reaktanty nebo produkty vzniklé reakcí. Obecně však tento vztah platí pro libovolný systém, ne jen pro elektrochemickou celu. Rozdíl mezi  $\Delta H$  a  $\Delta G$  je tedy takový, že  $\Delta H$  popisuje změnu tepla, ale  $\Delta G$  vykonání chemické práce. Pro pohon ručičkových hodin klasickou baterkou je zřejmě důležitější práce vykonaná elektrochemickými reakcemi než uvolněné teplo, takže vidíme, že Gibbsova volná energie je velmi důležitou veličinou v elektrochemii.



Obrázek 2: Změna Gibbsovy volné energie pro samovolnou reakci, tato situace odpovídá galvanické cele.



Obrázek 3: Změna Gibbsovy volné energie pro reakci, která samovolně neprobíhá, tedy v elektrolytické cele.

Připomeňme, že všechny jmenované termodynamické potenciály mají jednotku joule – J. Můžeme jejich hodnoty ovšem vždy vztáhnout na systém, který by měl právě 1 mol částic. V takovém případě pak je jednotkou potenciálů  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . U většiny systému je velmi problematické určit absolutní hodnoty potenciálů (zejména vnitřní energie), pracujeme proto s jejich rozdíly. Entropii sice ještě letmo potkáme v příštím dílu seriálu, její pochopení ale výrazně přesahuje rámec tohoto textu, proto ji nebudeme dále rozebírat.

### Nernstova rovnice

Vraťme se k rovnici  $W = -zFE_{\text{cell}}$ , která popisuje elektrickou práci vykonanou jedním molem reakcí. Je to maximální práce, kterou může systém vykonávat, a proto ji můžeme ztotožnit s rozdílem Gibbsovy volné energie systému

$$\Delta G = G(\text{produkty}) - G(\text{reaktanty}) = -zFE_{\text{cell}}.$$

Uvedli jsme, že pokud je napětí na cele kladné, pak reakce probíhá samovolně. Z této rovnice tak plyne, že v takovém případě je  $\Delta G$  záporné a že volná energie produktů je nižší než reaktantů. To dává smysl, protože systémy mají tendenci přecházet do stavu s nižší energií. Podobně jako se kulička samovolně kutálí z kopce a snižuje svoji potenciální energii, tak probíhá samovolná reakce a snižuje se Gibbsova volná energie látek v cele. Naopak pokud reakce není spontánní, musíme dodávat energii do systému, čímž zvyšujeme jeho volnou energii. Napětí na cele je proto záporné.

Nyní se konečně dostáváme k Nernstově rovnici, která popisuje napětí na cele za nestandardních podmínek, zejména v závislosti na koncentraci. Z termodynamiky můžeme odvodit,<sup>3</sup> že při reakci závisí změna  $\Delta G$  na podmínkách následovně

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q,$$

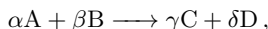
kde  $\Delta G^\circ$  je změna  $G$  při reakci za standardních podmínek. Od tohoto bodu budeme všechny veličiny uvažované při standardních podmínkách značit symbolem  $^\circ$ , abychom je odlišili od ostatních. Až doposud jsme pro jednoduchost zápisu toto značení nepoužívali. Hodnotu  $\Delta G^\circ$  můžeme zjistit v tabulkách nebo ji za standardních podmínek pro každou reakci naměřit.

Co ovšem znamená  $Q$ ? Tato veličina se nazývá *reakční kvocient* (angl. *reaction quotient*), je bezrozměrná a udává relativní zastoupení reaktantů a produktů. Pro naše účely ji zavedeme vztahem

$$Q = \frac{[\text{produkty}]}{[\text{reaktanty}]}.$$

Možná se opět děsíte, co znamenají ty hranaté závorky. V mnoha oblastech fyziky, které mají něco dočinění s chemií, se v hranatých závorkách  $[A]$  označuje molární koncentrace látky  $A$ . Koncentraci iontů  $\text{H}^+$ , která je 0,75 M, tak můžeme zapsat jako  $[\text{H}^+] = 0,75 \text{ M}$ . Jde jen o to, abychom se elegantně vyhnuli zápisům se složitými dolními indexy.

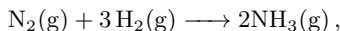
Pokud máme složitější reakci, např. ve tvaru



pak reakční kvocient nabývá tvaru

$$Q = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}.$$

Koncentraci každého z produktů umocníme na jeho stechiometrický koeficient, společně vynásobíme a podělíme stejně spočítanými koncentracemi reaktantů. Jako příklad uveďme rovnici pro vznik amoniaku (čpavku)



kde  $Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2]^1 \cdot [\text{H}_2]^3}$ . Všechny tři látky jsou ale v plynné fázi. Jak tedy určíme koncentraci? Definujeme ji stejně, tedy jako počet molů v jednom litru. Navíc pokud stavovou rovnici ideálního plynu  $pV = nRT$  vydělíme objemem  $V$ , dostáváme na levé straně tlak a na pravé právě koncentraci částic! Pro plyny tedy můžeme do  $Q$  dosazovat parciální tlaky jednotlivých látek. Pokud nám v reakcích vystupuje pevná látka nebo čistá kapalina, pak za její koncentraci dosazujeme číselně hodnotu 1 (v Pa nebo M). V reakčním koeficientu tak tyto látky číselně nehrají žádnou roli.

Abychom předložili Nernstovu rovnici, zbývá poslední jednoduchý krok – převést rovnici  $\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln Q$  do řeči elektrického potenciálu. To uděláme vydělením celé rovnice  $zF$ , a dostáváme tedy *Nernstovu rovnici* ve tvaru

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q.$$

<sup>3</sup>Náznak odvození můžete najít na Wikipedii [https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_equation), pro naše účely tato část není podstatná.

Tato rovnice tedy udává napětí na cele v závislosti na teplotě, koncentraci jednotlivých reaktantů a produktů a na napětí za standardních podmínek. Konstanty pro danou reakci jsou  $R \doteq 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $F \doteq 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  a počet elektronů  $z$ . Znovu připomeňme, že tato rovnice je důsledkem termodynamických výpočtů a neuvažuje tak proud v obvodu. Při nenulovém proudu je napětí od takto předpokládaného odlišné.

Pokud je koncentrace všech reaktantů a produktů rovna 1 M, pak je  $Q = 1$ , celý logaritmus je nulový a napětí na cele je rovno napětí za standardních podmínek, Nernstova rovnice je tak vnitřně konzistentní.

Uvažujme nyní galvanickou celu (např. normální baterku) za standardních podmínek, pro kterou tedy platí  $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$ . Reakci necháme běžet, ale neodvádíme produkty a ani nepřivádíme nové reaktanty (tedy stejně jako právě v baterce). Koncentrace produktů se nám zvyšuje tím, že v reakci vznikají z reaktantů nové a nové produkty, naopak koncentrace reaktantů se analogicky snižuje. Roste reakční kvocient  $Q$ , což znamená, že napětí na cele se snižuje,  $E_{\text{cell}} < E_{\text{cell}}^{\circ}$ . Dokud je však stále kladné, tak reakce probíhá dál,  $Q$  se zvyšuje a tak dále. V nějakém okamžiku už ale bude  $Q$  tak vysoké, že napětí na cele klesne na nulu  $E_{\text{cell}} = 0$ .

Nyní již nevidíme, že by probíhaly další reakce. Respektive, na mikroskopické úrovni reakce pořád probíhá, ale ve stejné míře probíhá i zpětná reakce. Reakční koeficient  $Q$  se tedy ustálí na hodnotě, které říkáme *rovnovážná konstanta*  $K$ .

Rovnovážná konstanta není jen specifická veličina v elektrochemii, ale používá se obecně v chemických rovnicích. Popisuje stav, ve kterém dopředná i zpětná reakce probíhají stejným tempem, koncentrace jednotlivých látek se tak při takovém stavu nemění. V elektrochemii můžeme  $K$  vyjádřit jako

$$E_{\text{cell}} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K \quad \Rightarrow \quad K = \exp\left(\frac{zFE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}\right).$$

Obecně pak pro libovolnou (ne jen elektrochemickou) reakci jako

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right).$$

Jakmile se tedy koncentrace produktů a reaktantů změní natolik, že  $Q = K$ , ustálí se rovnováha mezi reaktanty a produkty, napětí na galvanické cele klesne na nulu a naše baterka se tak vybijí. V praxi samozřejmě efektivně dochází k vybití mnohem dříve, protože naše přístroje potřebují pro svou práci určité prahové napětí. Na druhou stranu, pokud bychom měli elektrolytickou celu, tak dostatečnou koncentrací reaktantů bychom dokázali zvýšit napětí na cele klidně i nad nulu a reakce by probíhala spontánně. Otázkou ovšem zůstává, jestli by v praxi toto bylo realizovatelné.

### *Něco navíc - vodíkové hospodářství*

Před koncem tohoto dílu seriálu se trochu vraťme k motivaci studia celé elektrochemie a představme jednu z jejích potenciálně nejdůležitějších aplikací, a to *vodíkové hospodářství*. Tento koncept se věnuje výrobě a využití vodíku jako energetického média v průmyslu, energetice a dopravě.

Vodík je sice nejhojnějším prvkem ve vesmíru, na Zemi se však vyskytuje prakticky jen ve sloučeninách. Můžeme jej však vyrobit při elektrolýze vody pomocí elektřiny a následně jej zase spolu s atmosférickým kyslíkem sloučit zpátky na molekuly vody, a to za zisku elektrické



energie. Pokud využíváme elektřinu z obnovitelných zdrojů, je celý cyklus naprosto bezemisní a je jednou z cest k udržitelné energetice.

V rámci vodíkového hospodářství bychom mohli vyrovnávat elektrickou síť – v době nadprodukce výroby elektřiny z větrných nebo solárních elektráren můžeme energii ukládat do výroby vodíku, odkud ji naopak kdykoli opačnou reakcí uvolníme. Jako palivo jej můžeme využívat v dopravních prostředcích. Již dnes je vodík nezbytnou součástí při některých procesech v průmyslu a při výrobě amoniaku, který je základem pro produkci hnojiv. Naprostá většina jeho dnešní výroby ale pochází z fosilních paliv, přičemž je tento proces výrazně zastoupen v produkci emisí oxidu uhličitého. Elektrochemická výroba vodíku elektrolýzou vody by se tak mohla stát důležitou součástí celosvětového hospodářství, podobně jako jeho využití v galvanických celách pro výrobu elektřiny.

Existuje několik typů elektrolyzérů a palivových článků, které se liší svou účinností, potřebnými materiály pro jejich fungování i aplikacemi (velké stacionární elektrolyzéry nebo naopak palivové články v autech na vodík). Elektrochemické reakce ve všech z nich se ale řídí zákony, které si v letošním seriálu představujeme. Výzkum a pokrok v této oblasti může být jedním z klíčových faktorů při cestě k dekarbonizaci celé společnosti. Stále je však potřeba překonat řadu problémů týkajících se bezpečnosti, skladování, transportu nebo ceny a účinnosti výroby vodíku, proto je toto pole elektrochemie stále otevřené pro nové objevy. O účinnosti celého cyklu bude řeč v příštím dílu, kolik energie je schované v 1 kg vodíku si zase spočítáte ve třetí části seriálové úlohy.

### *Několik slov závěrem*

V tomto dílu jsme se ještě vrátili k elektrochemickým celám a k tomu, jak zapsat reakce, které v nich probíhají. Z tohoto zápisu, ale i přímo z elektrochemických rovnic poznáme, co se redukuje a co oxiduje. Tato informace nám stačí k tomu, abychom zjistili, jestli daná reakce probíhá samovolně či nikoli, a dokonce pomocí standardních redukčních potenciálů dokážeme určit napětí na cele. Nakonec jsme však zašli ještě mnohem dál a nyní pro nás není problém určit napětí na cele v závislosti na koncentraci. Cestou jsme se zastavili u termodynamických potenciálů.

Všechny dnešní poznatky plynou z termodynamiky a ze struktury daných látek, nepopisují však *kinetiku* reakcí, tedy kolik reakcí za jednotku času může proběhnout. Po tomto dílu už víme, jaké napětí je potřeba pro elektrolýzu, ale v praxi musíme používat napětí i o několik desetin voltu vyšší, abychom dostali požadovaný proud. Zkoumání kinetiky reakcí a toho, jak proud závisí na napětí na cele tedy bude součástí příštího dílu seriálu, takže se máme na co těšit.

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.