

Seriál: Elektrochemie 6 – migrace, voltametrie a pH

Gratulujeme všem řešitelům, kteří si i v šesté sérii otevřeli text seriálu a pouští se do jeho čtení. Máme za sebou dlouhou cestu, kterou se nám za posledního více než půl roku podařilo během pěti sérií společně ujt. Než se ale pustíme do vzájemného loučení, měli bychom se pustit do textu posledního dílu našeho seriálu. V něm se seznámíme s ještě jednou metodou, která je užívaná k charakterizaci elektrochemických reakcí, a to s cyklickou voltametří. Následně si něco řekneme o indexu pH a seznámíme se s Pourbaixovými (čti „půrbézovými“) diagramy. To by nám mohlo pro tento rok stačit, ještě ale uzavřeme rubriku *Něco navíc* zajímavým okénkem, jak zkoumat elektrochemické jevy jinými, neelektrochemickými metodami.

Elektrický odpor

V minulém díle jsme slíbili, že si více přiblížíme migraci iontů v elektrolytu. Abychom si však v seriálu nepovídali pouze o elektrochemii, probereme si pohyb náboje trochu obecněji a představíme si Drudeho model¹, který byl na začátku 20. století jedním z prvních vysvětlení elektrické vodivosti v kovech. Z mikroskopických parametrů při něm byly odvozené makroskopické, jako je měrný odpor nebo vodivost.

Uvažujme elektrostatické pole s potenciálem φ , jehož hodnota je dána funkcí $\varphi(\mathbf{r})$ v závislosti na poloze \mathbf{r} v prostoru. V minulém díle jsme se trochu seznámili s pojmem gradient, takže zde můžeme uvést, že intenzita elektrického pole $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ souvisí s gradientem² jako

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}).$$

Síla, která působí na náboj q v tomto elektrostatickém poli, je pak jednoduše úměrná elektrické intenzitě

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E}.$$

Podle Drudeho modelu se elektrony ve vodiči tepelně chaoticky pohybují stejně jako částice v plynech. Dokud není přiložené elektrické pole, tak potom ale v průměru zůstávají na svých místech. Jakmile na ně však začne působit vnější elektrické pole, tak sice jejich chaotický tepelný pohyb nepřestane, ale v průměru se začnou pohybovat podle elektrické síly \mathbf{F} , která na ně působí.

Částice, která se pod vlivem takové síly bude pohybovat ve vakuu, tak bude pořád zrychlovat podle Newtonova³ pohybového zákona $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, kde m je hmotnost částice a \mathbf{a} je její zrychlení. Takto se částice pohybuje, dokud s něčím nezačne interagovat, např. do něčeho nenarazí. V kovů,

¹Paul Karl Ludwig Drude byl německý fyzik, jehož nejznámějším výsledkem byla právě teorie vodivosti kovů.

²Napětí je definováno jako rozdíl potenciálu ve dvou bodech. Gradient potenciálu je vlastně jen rozdíl potenciálu ve dvou velmi blízkých bodech vzdálených od sebe nekonečně malou vzdáleností dx . Touto vzdáleností je rozdíl potenciálu podělen.

³Isaac Newton je pro své pohybové zákony znám natolik, že jej nebudeme dále představovat.

kde pohyb elektronů způsobuje elektrický proud, ovšem taková doba mezi srážkami nemůže trvat velmi dlouho, protože je v okolí přítomno velké množství částic – atomů a ostatních elektronů.

Při srážce předají svoji kinetickou energii do okolí, což se v konečném důsledku projevuje jako Joulovo teplo. Vlivem elektrického pole však elektron znovu získá rychlost a energii, dokud se ovšem znovu s něčím nesrazí. Srážky jsou náhodný proces, ale můžeme zavést střední dobu mezi srážkami τ , která je jakýmsi zprůměrováním času mezi srážkami pro všechny elektrony.

Průměrnou rychlost elektronu tak můžeme psát jako $\mathbf{v} = \mathbf{a}\tau$. Zkusme nyní dosadit z předchozích rovnic a dostaneme vztah mezi touto rychlostí a intenzitou elektrického pole

$$\mathbf{v} = \mathbf{a}\tau = \frac{\tau}{m}\mathbf{F} = \frac{\tau q}{m}\mathbf{E} = \mu\mathbf{E},$$

kde jsme zavedli $\mu = \tau q/m$ jako nový parametr systému jménem *mobilita*. Tento vztah popisuje lineární závislost střední rychlosti elektronů na intenzitě elektrického pole.

Když ovšem tuto střední rychlost elektronů vynásobíme jejich koncentrací a nábojem, dostaneme proudovou hustotu \mathbf{j} – náboj, který projde plochou za jednotku času. Dostáváme tak Ohmův zákon v takzvaném diferenciálním tvaru

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = nq\mu\mathbf{E} = \frac{n\tau q^2}{m}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E},$$

kde n je koncentrace elektronů v kovu. Dosazením za náboj elektronu $q = -e$ a jeho hmotnost $m = m_e$ můžeme navíc vyjádřit vodivost kovu jako

$$\sigma = \frac{n\tau e^2}{m_e},$$

kde na materiálu závisí koncentrace volných elektronů n a časová konstanta τ . Připomeňme ještě, že měrná vodivost souvisí s měrným odporem podle vztahu $\rho = 1/\sigma$, a že odpor R vodiče o délce l a ploše průřezu S pak můžeme spočítat jako

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S}.$$

Tento model dokázal spojit mikroskopické parametry, jako je střední doba mezi srážkami τ , a makroskopicky měřené, jako je vodivost σ nebo odpor R . Koncentrace elektronů závisí na počtu valenčních elektronů, které se mohou v kovu pohybovat volně a nejsou vázané k jednotlivým atomům. Původně se předpokládalo, že nejvíce ke srážkám přispívají srážky elektronů s atomy kovu. Dnes víme, že elektrony jsou sice ovlivněny periodickým potenciálem, který vytváří kladná jádra atomů s nezaplňeným elektronovým obalem, ale rozptylují se spíše kvůli tepelným kmitům mříže a na nepravidelnostech v mříži atomů – defektech. Ačkoli však může být vysvětlení časové konstanty τ jakékoli, Druého jednoduchý model nám přichystal půdu, abychom se vrátili zpátky k migraci iontů v elektrolytu.

V Nernstově-Planckově rovnici, kterou jsme uvedli v minulém díle, se vyskytuje člen popisující migraci

$$\mathbf{J}_{\text{mig}} = -\frac{zF}{RT}Dc\nabla\varphi,$$

kde \mathbf{J}_{mig} je tok iontů způsobený migrací, z je jejich náboj, F Faradayova konstanta, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota, D difuzní koeficient, c koncentrace iontů a φ elektrický potenciál. Jak souvisí tato rovnice se vztahem pro vodivost, který byl odvozen výše?

Celou rovnici vynásobíme nábojem iontů $q = ze$, takže se z toku iontů na levé straně stane proud. Zároveň použijeme vztah pro intenzitu pole $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, takže dostáváme

$$\mathbf{j} = \frac{qzF}{RT} Dc\mathbf{E}.$$

Porovnáním se vztahem $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ bychom měli dostat rovnost

$$\sigma = \frac{qzF}{RT} Dc.$$

Dostali jsme úplně jiné vyjádření pro vodivost. Takový vztah kupodivu opravdu platí a vychází z tzv. *Einsteinova vztahu*⁴

$$D = \frac{\mu k_B T}{q} = \mu \frac{R}{qN_A} T,$$

který spojuje difuzní koeficient, teplotu, náboj částic a mobilitu μ . Dosadíme tento vztah do rovnosti

$$\sigma = nq\mu,$$

kterou jsme odvodili výše, místo n začněme psát c (jen jsme vyměnili koncentraci volných elektronů za koncentraci iontů v roztoku) a dostaneme

$$\sigma = cq\mu = cqD \frac{qN_A e}{T R e} = \frac{qzF}{RT} Dc.$$

Z tohoto vztahu je například patrné, že vodivost elektrolytu s rostoucí teplotou klesá.⁵

Migrace iontů v elektrolytu je tedy pouze pohyb částic v elektrickém poli. V rámci této kapitoly se nám podařilo najít nebo alespoň uvést některé zajímavé vztahy, které platí při zkoumání vodivosti látek. Na závěr je nutné dodat, že Drudeho model nedokázal vysvětlit některé parametry vodivosti látek, protože neuvažoval kvantovou povahu elektronů a atomů.

Cyklická voltametrie

V předchozích dvou dílech jsme si uvedli příklady dvou elektrochemických experimentálních metod – elektrochemickou impedanční spektroskopií a rotační diskovou elektrodu. V šestém díle zkompletujeme trojici doplněním *cyklické voltametrie*. Tato metoda je opět založena na třech elektrodách tak, jak jsme je popsali v minulém dílu. Dokonce není problém jí měřit přímo na rotační diskové elektrodě, tedy ve stejném experimentálním zařízení, jaké jsme popsali minule.

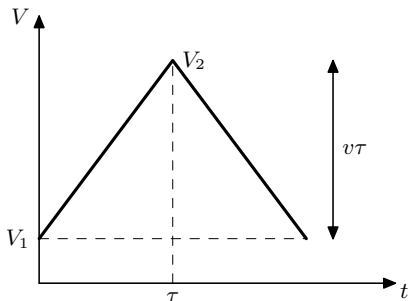
Základem této metody je změna potenciálu lineárně úměrná na čas. Nechť na začátku měření je napětí na dané elektrodě V_1 a na konci, po čase τ , je V_2 . Pak je hlavním parametrem *rychlost skenování*

$$v = \frac{V_2 - V_1}{\tau},$$

která má jednotku $V \cdot s^{-1}$ a v průběhu celé změny potenciálu je tato veličina konstantní. Rychlost skenování může mít samozřejmě i zápornou hodnotu, pokud jdeme od vyššího napětí k nižšímu. Příklad zvyšování a snižování potenciálu vidíme na obrázku 1.

⁴ Alberta Einsteina netřeba dlouho představovat. Nobelovu cenu získal v roce 1921 za své příspěvky na poli teoretické fyziky, zejména pak za vysvětlení fotoelektrického jevu. Známý je především za vybudování speciální a obecné teorie relativity, je ale vidět, že se zabýval i klasickou fyzikou.

⁵ Na druhou stranu také záleží na tom, jak na teplotě přímo závisí difuzní koeficient.



Obrázek 1: Závislost napětí na čase pro jeden cyklus cyklické voltametrie.

Uvažujme, jaký proud budeme měřit, pokud začneme napětí na elektrodě zvyšovat z hodnoty V_1 konstantní rychlostí skenování v . Předpokládejme přitom vratnou reakci a že na začátku je povrchová koncentrace reaktantů vysoká a produktů nízká. Nejdříve se nemusí dít nic, protože napětí ještě není dostatečně vysoké, aby daná reakce začala probíhat. Po překonání napětí reakce E_{reac} pro dané podmínky začne růst proud, a to podle Butlerovy-Volmerovy rovnice. Se zvyšujícím se napětí pozorujeme stále větší a větší proud.

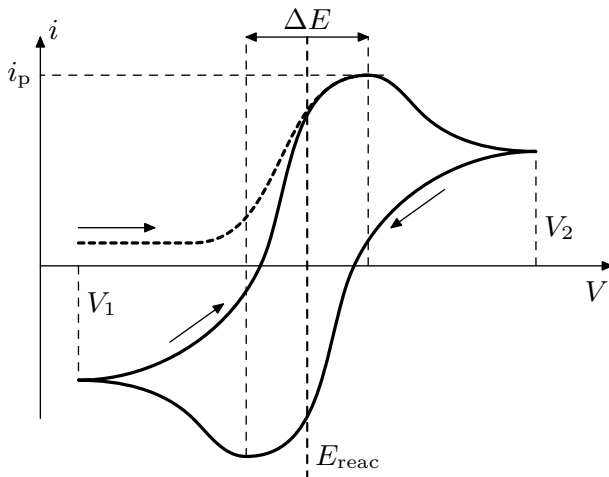
Dostaneme se ale do stavu, kdy v okolí povrchu elektrody začnou docházet reaktanty a je zde příliš mnoho produktů. Proud tedy přestane růst exponenciálně, rychlost zvyšování proudu se zpomalí, až nakonec dosáhne maxima. Při dalším zvyšování napětí rychlostí v se již hodnota proudu dokonce snižuje, protože u elektrody je jen velmi málo produktů. Nakonec se proud ustálí na nějaké hodnotě, ale napětí je pořád vyšší a vyšší, aby se reaktanty mohly dostat z větší a větší vzdálenosti od elektrody. V takovém okamžiku je obvykle zvyšování napětí zastaveno.

Protože ale mluvíme o *cyklické* voltametii, rychlost skenování je v tomto okamžiku (např. na hodnotě V_2) převrácena na opačnou stranu, na hodnotu $-v$. Napětí na elektrodě se tedy stejnou rychlostí vrací zpátky do výchozí hodnoty V_1 . Jakmile jí po stejném čase, jako se dostávalo na hodnotu V_2 , dosáhne, je uzavřený jeden cyklus (obrázek 1). Nic nám ale nebrání změnit rychlost skenování zpět na v a celý proces opakovat.

Napětí se tedy s časem mění vždy lineárně a v závislosti na čase vytváří pilovitý průběh mezi hodnotami V_1 a V_2 . Hodnota proudu se zpravidla v grafech nevykresluje v závislosti na čase, ale v závislosti na napětí, přičemž přepočítání mezi nimi je lineární. V grafu tak vidíme křivku, která reprezentuje proud při zvyšování napětí, ale zároveň je zde i křivka, která byla naměřena při zpětném chodu (obrázek 2). Tyto dvě křivky nejsou stejné, protože koncentrace reaktantů a produktů u elektrody reagují se zpožděním na napětí. Při stejné hodnotě napětí V_x je jiný proud, pokud měříme při dopředném směru skenování, a jiný při zpětném směru, právě kvůli rozdílné koncentraci reaktantů a produktů.

Co se dá z těchto naměřených grafů určit? Jednou ze základních informací o každé reakci je, jestli je *vratná*, tedy jestli vytvořené produkty stejně ochotně reagují zpět na reaktanty, a to z různých důvodů. Pokud reakce vratná není, tak proud při zpětném směru skenování nemusí ani změnit své znaménko, protože přeměna produktů zpět na reaktanty vůbec neprobíhá. Graf tak nemá symetrický tvar a je deformovaný.

Z grafu ale můžeme získat i kvantitativní informace o systému. Pro vratnou reakci, kdy nedochází k adsorpci reaktantů na elektrodě, je maximální proud i_p , který při skenování jedním



Obrázek 2: Závislost proudu na napětí v cyklické voltametii pro vratnou reakci. Počáteční část zvyšování napětí je zakreslena čárkovaně a je odlišná od zbytku grafu, protože je zde počáteční koncentrace reaktantů a produktů, dokud se vlivem reakcí koncentrace nezmění. Na této počáteční části můžeme vidět kapacitní proud i_{cap} . Jsou vyznačeny důležité kvantitativní parametry (i_p a ΔE), které se dají z grafu odečíst.

směrem elektrodou teče, popsán Randlesovou-Ševčíkovou rovnicí⁶

$$i_p = 0,446nFAc_r^b \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

Zřejmá je úměra ploše elektrody A , počtu elektronů na jednu reakci n , Faradayově konstantě F a objemové koncentraci reaktantů c_r^b . Zároveň čím vyšší je difuzní koeficient D , tím větší proud můžeme naměřit, což platí i pro rychlost skenování v . Posledními parametry jsou teplota T a molární plynová konstanta R . Vidíme tedy, že difuze a migrace, jak jsme je popsali v minulém díle seriálu, hrají důležitou roli i v cyklické voltametii. Experimentálním parametrem, který můžeme snadno měnit, je rychlost skenování v . Naměřením maximální hodnoty proudu i_p v závislosti na rychlosti skenování v můžeme určit některý z ostatních parametrů popisující danou reakci.

České jméno u této rovnice patří Augustinu Ševčíkovi, který rovnici odvodil nezávisle na Randlesovi ve své dizertační práci roku 1947. O tomto československém vědci je však na Internetu dostupných jen velmi málo informací. Je tedy smutným dokladem toho, že ačkoli mohou vaše jméno a práci znát vědci i studenti po celém světě, nezaručuje to slávu ani uznání.

Toto selhání trochu napravme v následujícím odstavci.⁷ Augustin Ševčík vystudoval v roce 1935 reálné gymnázium v Praze a nastoupil na Fakultu strojního a elektrotechnického inže-

⁶Ačkoli jsme se s Johnem Randlesem setkali díky jeho práci již ve čtvrtém dílu seriálu, zapomněli jsme jeho jméno více rozebrat. Tento anglický chemik se ve 20. století zasloužil o teoretický rozvoj polarografie, cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie.

⁷Poděkování za pomoc při hledání ztracené stopy po tomto vědci patří archiváři Mgr. Vítu Šmerhovi z Archivu ČVUT v Praze, který nám dodal cenné informace a odkázal na patřičnou literaturu.

nýrství ČVUT, kde nakonec vypracoval i zmíněnou dizertační práci s výsledkem výtečný. Ačkoli se elektrochemii věnoval ještě několik let, nakonec svůj profesní život přeměřoval na výzkum jaderných paliv.

Nyní zpět k maximálnímu proudu i_p . Jeden extrém v hodnotě proudu naměříme při dopředném směru skenování a jeden při zpětném. V případě vratné reakce je hodnota napětí reakce E_{reac} přesně uprostřed mezi napětími, při kterých extrémní hodnoty proudu nastávají. Navíc vzájemná vzdálenost těchto bodů na napěťové ose je

$$\Delta E = \frac{RT}{nF},$$

závisí tedy pouze na teplotě a počtu elektronů dané reakce, který tak můžeme jednoduše určit.

Výše uvedené vlastnosti grafu cyklické voltametrie platí pouze v některých případech. Zpravidla je naměřená závislost výrazně složitější a komplikují ji různé další jevy. To však nemusí být vůbec na škodu – dokážeme-li naměřený graf správně interpretovat, dostaneme další informaci o systému. Uvedme si některé příklady dalších vlastností systému, které se dají touto metodou určit.

Ve čtvrtém dílu seriálu jsme si představili kapacitu elektrické dvojvrstvy na povrchu elektrody. Náboj kondenzátoru Q , kterým jsme tuto vrstvu modelovali, je obvykle určen jako

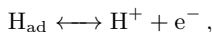
$$Q = CU,$$

kde C je jeho kapacita a U napětí mezi jeho deskami. Když začneme měnit napětí, začne obvodem s kondenzátorem téct proud. Pokud je změna napětí v čase daná konstantní rychlostí skenování v , můžeme psát

$$i_{\text{cap}} = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = Cv.$$

Při konstantní rychlosti skenování tedy při měření proudu vždy měříme i kapacitní složku i_{cap} , která souvisí s nabíjením elektrické dvojvrstvy. Pokud tedy měříme v nějaké oblasti napětí, kde ještě neprobíhají žádné reakce, naměřený proud je dán čistě touto kapacitní složkou. Můžeme tak určit kapacitu elektrody a odfiltrovat tento vliv při měření na jiných napětích.

Na grafu se ale jako proud může projevit i jiná změna chemického stavu jednotlivých materiálů v systému, než je zkoumaná reakce. Uvedme si příklad s platinou ve vodním roztoku. Pokud je napětí na elektrodě větší než 1,23 V za standardních podmínek, dochází k reakci vzniku kyslíku. Pokud je napětí nižší než 0,0 V, je na platině naopak vylučován vodík. Obě dvě reakce na voltametričtém grafu vidíme, pokud skenujeme v dostatečně širokém napěťovém oknu. Také pozorujeme nabíjení dvojvrstvy. V okolí nuly, ale v kladných hodnotách potenciálu, však měříme výrazně větší proud. Jedná se o reakci



kdy se protonový iont vodíku adsorbuje na povrchu platiny a neutralizuje, nebo naopak. Změříme-li celkový náboj v této oblasti mezi napětími V_1 a V_2

$$Q_{\text{H}} = \int_{t_1}^{t_2} i dt = \frac{1}{v} \int_{V_1}^{V_2} i dV,$$

víme přesně, kolik atomů vodíku prodělalo zmíněnou reakci. Jestliže ale např. proton adsorbuje na platině na nějakém adsorpčním místě, toto místo obsadí a už zde nemůže adsorbovat

další protony. Pomocí počtu adsorbovaných protonů tedy můžeme zjistit počet adsorpčních pozic. Víme-li pak, kolik adsorpčních pozic připadá na jednotku plochy platiny, můžeme pomocí přepočtu určit reálnou plochu elektrody, která nemusí být shodná s geometrickou. Tímto postupem tedy můžeme získat informaci o *elektrochemicky aktivní ploše*. Něco podobného bylo vašim úkolem v první podúloze seriálové úlohy ve čtvrté sérii.

Problém samozřejmě nastává, pokud neznáme koeficient úměrnosti mezi počtem adsorpčních pozic a jednotkou plochy. Do určení náboje se navíc mohou promítnout i jiné vlivy, jako je zmíněné nabíjení dvojvrstvy nebo jiné děje, které mohou znesnadnit interpretaci. Adsorpce vodíku na platině je sice nejlépe demonstrovujícím případem, je ale možné použít jako adsorbát i molekuly CO či dokonce atomy mědi.

Při cyklické voltametii můžeme provést desítky či stovky po sobě jdoucích cyklů, a sledovat tak například degradační změny na našem systému. Záleží pak na jednotlivých kombinacích materiálu elektrod a elektrolytů, jak konkrétní grafy vypadají a co z nich lze vyčíst. Pro seznámení se s cyklickou voltametii nám tak uvedené informace budou stačit, ačkoli je to zajímavá a široce používaná elektrochemická metoda.

pH a jeho měření

V prvních kapitolách jsme se při řešení elektrochemických rovnic často setkali s ionty H^+ a $(OH)^-$ jako reaktanty nebo produkty. Dokonce jsme podle jejich koncentrace rozlišovali kyselé a zásadité prostředí. Aby nás při čtení seriálu neodradilo množství chemických termínů, začali jsme se věnovat více fyzikálním tématům. Na závěr šestého dílu se však k těmto začátkům vrátíme.

Molární koncentraci rozpuštěných iontů $[H^+]^8$ v roztoku totiž můžeme zjednodušeně popsat pomocí indexu pH (z angl. *potential of hydrogen*) jako

$$pH = -\log[H^+],$$

kde logaritmus je dekadický.⁹ Při desetinásobném zvýšení molární koncentrace se proto hodnota pH sníží o 1. Čistá voda má pH = 7 při teplotě 25 °C, což tedy odpovídá koncentraci protonů $10^{-7} \text{ M} = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Prostředí s tímto pH se označuje jako neutrální. Kyselější prostředí má pH nižší, zásaditější vyšší. Škála pH se zpravidla udává od 0 do 14, může ale nabývat ještě více extrémních hodnot. Jedná se o důležitý parametr pro správné fungování biologických systémů, v průmyslových a medicínských procesech, v životním prostředí, ale také, jak uvidíme za chvíli, v elektrochemii a charakterizaci materiálů.

Elektrochemie nám nabídla poměrně elegantní metodu, jak pH měřit. Uvažujme, že v měřeném roztoku je koncentrace protonů c_{sol} a náš pH-metr má v sobě zabudovanou referenční elektrodu s roztokem o koncentraci c_{ref} . Pak stačí využít znalost Nernstovy rovnice

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{\text{sol}}}{c_{\text{ref}}}\right) = -\frac{\ln 10 RT}{zF} \log\left(\frac{c_{\text{sol}}}{c_{\text{ref}}}\right).$$

Uvažujme, že na referenční elektrodě i ve vzorku probíhá stejná reakce, pouze opačným směrem, proto je $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0$. Ze změřeného napětí E_{reac} tak pouze ze znalosti teploty a referenční koncentrace dostaneme hodnotu pH roztoku jako

$$pH = -\log c_{\text{sol}} = -\left(\log c_{\text{ref}} - \frac{zF}{\ln 10 RT} E_{\text{reac}}\right).$$

⁸Případně iontů $(H_3O)^+$.

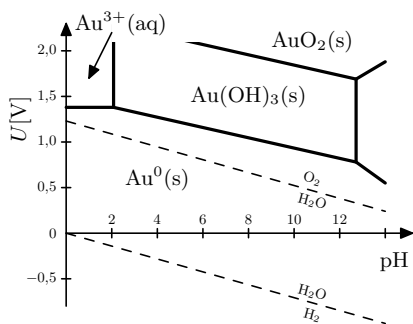
⁹Podobně jako u reakčního kvocientu i tady bychom měli pH správně definovat pomocí *aktivity* iontů. Pro první pochopení však zůstaneme u koncentrace iontů.

Pourbaixův diagram

Doposud jsme se v seriálu věnovali spíše obecným principům nebo jednotlivým elektrochemickým metodám. Zřejmé ale jsou veškeré výsledky ovlivněné tím, co použijeme za materiály v našich elektrochemických systémech. Zásadní jsou reaktanty a produkty, ale také katalyzátory nebo třeba materiál elektrod. Jednotlivé látky můžou v systému za různých podmínek nějak reagovat, a ne vždy jsou tyto reakce chtěné (ve čtvrtém díle jsme si např. rozebrali korozi). Pro fungování našeho systému je tak volba vhodných materiálů naprosto klíčová.

O několik odstavců výše jsme se věnovali pH, které zásadně ovlivňuje vlastnosti prostředí. Dalšími vlivy, které mohou přispívat k reakci jednotlivých materiálů v systému, jsou např. elektrický potenciál, tlak, teplota nebo koncentrace rozpuštěných látek. Právě pH a potenciál ale mají speciální postavení, alespoň v *Pourbaixových diagramech*.¹⁰

Jedná se o grafy, kde je na vodorovné ose vynesena hodnota pH, na svislé je potenciál v daném místě a v závislosti na těchto dvou parametrech je plocha grafu rozdělena na několik oblastí podle toho, v jakém stavu se materiál (pro který je graf vykreslen) vyskytuje. Jako příklad si vezměme Pourbaixův diagram zlata (obrázek 3). V dolní části je oblast, ve které se zlato vyskytuje v oxidačním stavu Au^0 . V tomto rozsahu pH a přiloženého potenciálu se se zlatem nic neděje. Ve střední oblasti s vyšším potenciálem ale vidíme, že stav může být $\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s})$ – na povrchu se vytvoří vrstva hydroxidu zlatitého, která je ve formě pevného skupenství. Dochází k *pasivaci* povrchu.¹¹ Při velmi nízkých hodnotách pH a vysokém potenciálu je ale zlato ve stavu Au^{3+} , což odpovídá jednotlivým rozpuštěným iontům v roztoku. Při takových podmínkách zlato *koroduje* a nedrží již své pevné skupenství. Podobně je tomu při velmi vysokém pH, kde se zlato rozpouští ve formě iontů spolu s kyslíkem a vodíkem.



Obrázek 3: Pourbaixův diagram pro zlato. Vidíme, že zlato se vyskytuje v několika fázích – stabilní kovové Au^0 , ale i rozpuštěné Au^0 a pasivované $\text{Au}(\text{OH})_3$ a AuO_3 .

Pourbaixův diagram je tedy analogií jiných fázových diagramů, např. závislosti skupenství na tlaku a teplotě. I on popisuje stav (*fázi*) daného materiálu za daného pH a potenciálu. Pokud daný materiál chceme v našem systému použít, musíme si být jistí, že bude mít při daných podmínkách tu správnou fázi, tedy že se nebude pasivovat např. svým oxidem, nebo

¹⁰Marcel Pourbaix byl belgický chemik, ale kupodivu také známý pianista. Za svého života ve dvacátém století se zabýval zejména korozi, což ho přivedlo právě k sestavení diagramů, které nesou jeho jméno.

¹¹S tímto termínem jsme se setkali v kapitole o korozi. Pasivační vrstva může být buď ochranná, kdy objemově částí touto reakcí po vytvoření vrstvy už nereagují, nebo nikoli. Pourbaixův diagram nicméně nedává žádnou informaci o tom, který z těchto dvou typů se na povrchu vytvoří.

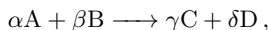
dokonce rozpouštět. Uvedené zlato je ve svém imunním stavu ve velké části diagramu, ale takový hliník se i při velmi nízkých potenciálech pokryje svým oxidem nebo koroduje.

Jak již bylo zmíněno výše, stav látky ovlivňují i další faktory, proto se diagramy zpravidla vykrešlují za standardního tlaku a teploty, protože při jiných parametrech by vypadaly jinak. Dále graf obsahuje pouze termodynamický výsledek v rovnováze, ale neuvádí nic o kinetice přechodu mezi jednotlivými fázemi. Jestliže tedy systém při daném napětí a pH podle diagramu koroduje, může trvat velmi dlouhý čas, než se tato reakce projeví, protože její kinetika může být velmi pomalá.

Jednotlivé oblasti diagramu jsou od sebe oddělené přímkami¹², nemělo by proto být složité tyto přímkypopsat. A skutečně, rozdělení oblastí v diagramu vychází z nám velmi dobře známé Nernstovy rovnice

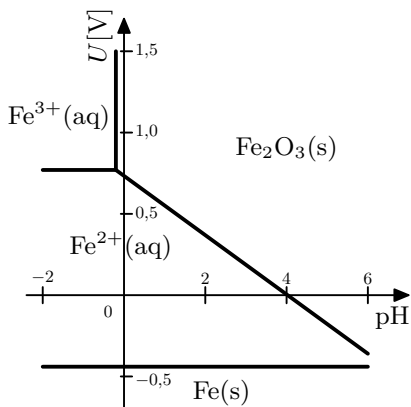
$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln(Q) ,$$

kde E_{reac}° je standardní redukční potenciál a Q je reakční kvocient, který byl zaveden ve druhém dílu seriálu. Pro připomenutí, pokud máme reakci



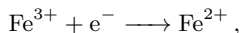
pak reakční kvocient nabývá tvaru

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



Obrázek 4: Pourbaixův diagram pro železo se zakreslenými čtyřmi přímkami, které odpovídají rozebíraným reakcím.

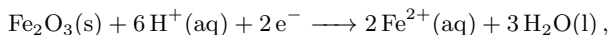
Ukažme si popis jednotlivých hranic na výše zmíněném železu (obrázek 4). Hranici mezi jednotlivými fázemi hledáme vždy pro dvojici reaktantů a produktů, které jsou spolu spojené chemickou reakcí. Začneme reakcí



¹²Alespoň v prvním přiblížení, kterým se tady zabýváme. V literatuře je možné najít složitější příklady.

kteřá má standardní redukční potenciál $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$, a hledejme, jak její redukční potenciál závisí na koncentraci H^+ , tedy na pH. Tato reakce nemá jako reaktanty nebo produkty H^+ , takže zjevně nezávisí na pH. V Pourbaixově diagramu se proto zobrazí jako horizontální přímka na hodnotě $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,77 \text{ V} = E_{\text{reac}}$. Nad touto hranicí je železo v oxidovaném stavu Fe^{3+} , pod ní v redukovanejší formě Fe^{2+} . Pod hranicí napětí $E_{\text{reac}} = 0,77 \text{ V}$ totiž samovolně probíhá redukce tak, jak je naznačeno ve směru předchozí rovnice, takže ionty Fe^{3+} se přemění na Fe^{2+} , proto je pro tuto oblast Fe^{2+} přítomnou formou železa. Nad hranicí $E_{\text{reac}} = 0,77 \text{ V}$ je tomu ale naopak, reakce probíhá v opačném směru, takže vznikají ionty Fe^{3+} . Každopádně je železo v obou dvou případech v rozpuštěné formě.

Jako další reakci uvažujeme



jejíž standardní redukční potenciál je $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,73 \text{ V}$. Protože pracujeme s redukčními potenciály, opět jsme ji napsali ve směru redukce. Nyní je směr důležitý, protože nám určuje hodnotu Q , která vystupuje v Nernstově rovnici

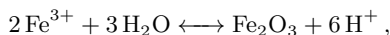
$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{\ln 10RT}{zF} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}^+]^6[\text{Fe}_2\text{O}_3]} \right).$$

Koncentraci vody považujeme za jednotkovou, stejně jako koncentraci pevné látky Fe_2O_3 podle pravidel, která jsme uvedli ve druhém dílu seriálu. Protože pracujeme za standardních podmínek, můžeme uvažovat i $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}$, tedy jednotkovou koncentraci rozpuštěných iontů. Jediným parametrem tak zůstává koncentrace protonů $[\text{H}^+]$, pro kterou platí $\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$. Spolu se $z = 2$ dosadíme do Nernstovy rovnice

$$\begin{aligned} E_{\text{reac}} &= 0,73 \text{ V} - \frac{\ln 10RT}{2F} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^6} \right) = 0,73 \text{ V} + 6 \frac{\ln 10RT}{2F} \log([\text{H}^+]) = \\ &= 0,73 \text{ V} - 3 \frac{\ln 10RT}{F} \text{pH}. \end{aligned}$$

Dostali jsme tedy grafickou závislost přímky $y = q - kx$, kde $y = E_{\text{reac}}$, $q = E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,73 \text{ V}$ a $k = 3(2,3RT)/F \doteq 3 \cdot 60 \text{ mV}$. Na jeden stupeň pH se napětí sníží přibližně o 180 mV . Tato přímka znázorňuje linii přechodu mezi stavy Fe^{2+} a Fe_2O_3 . Pokud je napětí nižší, reakce probíhá jako redukce, v této oblasti je tedy železo ve formě produktu $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Pokud je napětí vyšší při daném pH než nalezená hranice, najdeme železo ve formě oxidu $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. Abychom vymezili oblast, kde se může nacházet železo ve stavu Fe^{2+} , musíme najít průsečík přímek $y_1 = 0,77 \text{ V}$ a $y_2 = 0,73 \text{ V} - 180 \text{ mV} \cdot \text{pH}$. Jednoduchým porovnáním hodnot y obou rovnic zjistíme, že se protínají v bodě s $\text{pH} = -0,22^{13}$

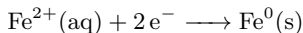
Předchozí přímka závisela jak na pH, tak na potenciálu. V grafu vidíme ale i vertikální přímky, které nezávisí na napětí. Takové reprezentují přechody mezi fázemi, při nichž se nemění oxidační číslo žádného z reaktantů a produktů. Taková reakce je v našem systému např.



¹³Když si najdeme obrázek Pourbaixova diagramu železa na internetu, je tento průsečík mnohdy poměrně daleko v kladným oblastech pH, někde u hodnoty 2. Je to dáno tím, že při našem výpočtu výše jsme uvažovali koncentraci rozpuštěných iontů $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ rovnu 1 M . Pokud ji ale budeme uvažovat nižší, tak se průsečík posune podle Nernstovy rovnice směrem k vyšším pH. Už tady tedy vidíme, že Pourbaixův diagram velmi závisí na podmínkách, za kterých je nakreslený.

a její reprezentace v grafu odděluje oblast s Fe^{3+} a Fe_2O_3 . Její poloha na horizontální ose musí odpovídat průsečíku přímek y_1 a y_2 . Kdyby byla např. na nižším pH, pak by existoval přechod mezi $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ a $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, který by nezávisel na pH a měl konstantní potenciál. To ale podle rovnice reakce není možné, takže vertikální hranice musí ležet na průsečíku dříve vypočítané horizontální a diagonální hranice.

Dále bychom mohli oblast s Fe^{2+} omezit zespodu oblastí s $\text{Fe}^0(\text{s})$. Reakce



opět nezávisí na pH, je to tedy vodorovná přímká na hodnotě $-0,44\text{ V}$.

Pro komplexní Pourbaixův diagram je nutné zahrnout všechny možné reakce, která pro daný systém nastávají, což jeho sestavení poměrně komplikuje. Také u diskutovaného železa jsme pro jednoduchost zmínili pouze reakce v oblasti s nižším pH. Pokud však takový diagram máme k dispozici, jeho analýzou můžeme rychle zjistit, jestli při daných podmínkách bude náš materiál (většinou kov) v kovovém stavu, zda bude oxidovaný, či se bude rozpouštět.

Něco navíc – metody operando

Všech šest dílů jsme se snažili ukázat, že elektrochemie jako obor nestojí mimo fyziku, ale že je úzce spjata s mnoha oblastmi fyziky, jako je termodynamika nebo elektromagnetismus. Toto propojení jsme viděli hlavně z teoretického hlediska, kdy jsme z fyzikálních základů odvodili různé elektrochemické reakce. Na závěr celého letošního roku si ale ukažme, že i v rámci experimentů lze využít nejrůznější oblasti fyziky pro studium elektrochemických systémů.

Mějme elektrochemický systém, který je předmětem našeho vědeckého výzkumu a chceme popsat, co přesně se v něm děje. Představili jsme některé elektrochemické metody, které nám samy o sobě dávají velmi zajímavou informaci. Může nás ale napadnout, že bychom chtěli systém zkoumat zároveň i nějakou jinou fyzikální metodou.

Základní myšlenkou *operando* měření je zkoumání elektrochemického systému, když zrovna pracuje – na elektrody je připojeno napětí a probíhá elektrochemická reakce. Tento systém ale zároveň zkoumáme pomocí ještě nějaké další experimentální metody, která nám dává další informaci o aktuálním stavu systému. Můžeme tak pozorovat, jestli má změna napětí nějaký vliv na katalyzátor v našich reakcích nebo jak se v průběhu měření mění jednotlivé parametry našeho systému. V následujících odstavcích proto prolétneme několik takových experimentálních metod. Mimochodem, za rozvoj každé ze zmíněných experimentálních technik byla udělena Nobelova cena za fyziku.

Ve druhém díle seriálu jsme se zmínili o používání ušlechtilých kovů jako katalyzátorů pro elektrolýzu vody a výrobu vodíku. Reakce probíhají na nanočásticích těchto kovů. Kovy mají periodickou strukturu – mřížku. Když na ni posvítíme rentgenovým zářením o správné vlnové délce, dochází k uspořádanému rozptylu rentgenových paprsků do určitých směrů – *difrakci*. Když tyto paprsky detekujeme, můžeme z jejich směru a intenzity získat informace například o mřížkové konstantě atomů kovu nebo o velikosti částic. To vše v závislosti na elektrochemických parametrech, za kterých náš systém běží.

Kromě difrakce existují i další metody, které využívají rentgenové záření pro zkoumání vzorků. Jako další jmenujeme *fotoelektronovou spektroskopii*. Jednotlivé fotony mají dostatečnou energii na to, aby z materiálu vyrazily elektrony (vnější fotoelektrický jev). Tyto elektrony byly vázány v atomových obalech, na jejich vyrazení byla potřeba nějaká energie. Ta je charakteristická nejen pro každý prvek, ale dokonce i pro chemickou vazbu! Můžeme tedy zjistit, v jakém chemickém stavu se při elektrochemických procesech náš vzorek nachází.

Uvedme ještě dvě mikroskopické metody – *skenovací tunelový mikroskop* a *mikroskop atomárních sil*. Tyto mikroskopy využívají velmi ostrý hrot (s poloměrem např. 10 nm), který je ve velmi malé vzdálenosti od povrchu. S takovou sondou se pohybujeme těsně nad povrchem a skenujeme bod po bodu jeho tvar. Díky ostrému hrotu jsme dokonce schopni rozlišit jednotlivé atomy povrchu! Je tedy možné zkoumat procesy na povrchu elektrod na atomární úrovni!

Samozřejmě většinou není možné provádět *operando* měření v klasických elektrochemických celách, ale je potřeba design a podmínky měření vhodně upravit. Díky těmto externím metodám, jejichž výčet by jistě měl být delší než předešlé tři odstavce, jsme však schopni odhalit efekty, které nám mohou napovědět v cestě za vývojem lepších elektrochemických systémů.

Několik slov závěrem

Na začátku prvního dílu jste byli osloveni slovy *Milí řešitelé*, na závěr se však už více hodí *Milí kolegové*, protože vaše znalosti o elektrochemii už jsou na velmi vysoké úrovni. Samozřejmě by se o tomto bohatém a velmi zajímavém oboru na pomezí fyziky a chemie dalo napsat několik seriálů, ukázali jsme si ale alespoň základní zákony a experimentální metody. Protože jste řešitelé fyzikálního semináře, snažili jsme se zvýraznit fyzikální jevy, na kterých byly jednotlivé kapitoly založené, takže doufáme, že nám všechny ty chemické pojmy a názvosloví nezbytné pro celý průběh tohoto textu nakonec odpustíte. Kde to šlo, měli jsme na paměti zmínit přesah do běžného života či zmínění různých zajímavostí a na první pohled nenápadných souvislostí. Při naší cestě jsme potkali mnoho inspirujících osobností a zmínili udělení 12 Nobelových cen. Věříme, že vám celý seriál připadal alespoň trochu zajímavý a zanechal ve vás stopu. V oblasti elektrochemie totiž máme na co navazovat, protože českoslovenští vědci byli v tomto oboru opravdovými světovými hvězdami.

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/>.