

Elektrochemická rovnováha

Chemické reakce, při nichž dochází ke změně oxidačních čísel prvků, se nazývají **redoxní reakce**. Při oxidaci se oxidační číslo zvyšuje, při redukci se snižuje. Tyto změny obvykle zahrnují přenos elektronů z jednoho atomu či molekuly na další.

Ponoříme-li zinkovou tyč do roztoku síranu zinečnatého, spustí se reakce, při které kovový zinek **odevzdává dva elektrony** a mění se na Zn^{2+} , dokud se znovu nenastolí rovnováha. Proces vede k hromadění elektrického náboje, který označujeme jako **elektroodový potenciál** (E). Ten lze měřit nepřímo, jako rozdíl vůči jinému potenciálu. Rozdíl potenciálů nazýváme **napětí** a měříme jej ve voltech (V).

K překonání problému s měřením absolutního potenciálu vymysleli chemici malý trik: zvolili si jednu z elektrod a rozhodli, že se její potenciál považuje za nulový. Jde o tzv. standardní vodíkovou elektrodu. I elektroodový potenciál je tedy ve skutečnosti **rozdíl potenciálů** (a někdy se proto označuje ΔE).

Množství elektrického náboje (i hodnota elektroodového potenciálu) souvisí s rovnovážnou konstantou reakce. Vzpomeňme si, že ΔG odpovídá maximálnímu množství práce, kterou systém může vykonat. V elektrickém poli je práce konána přesouváním náboje přes **rozdíl potenciálů** (podobně jako je mechanická práce konána přesouváním hmoty v gravitačním poli). Vztah mezi ΔG a E pak vyjadřuje rovnice:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (8)$$

kde n je počet elektronů přenesený v redoxní reakci, F je Faradayova konstanta (rovná se náboji 1 molu elektronů, přibližně $9,648\,530\,9 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), E značí celkový rozdíl potenciálů mezi oběma poloreakcemi.

Pro standardní elektroodový potenciál můžeme vztah odvodit obdobně:

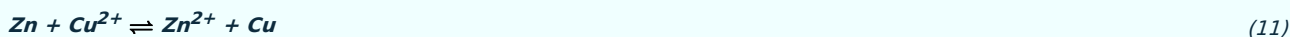
$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K \quad (9)$$

Mimo standardní podmínky má tato tzv. Nernstova rovnice (9) tvar:

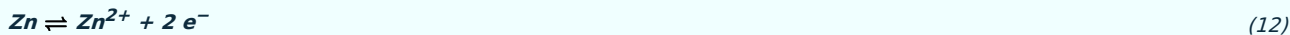
$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{redukováné}]}{[\text{oxidováné}]} \quad (10)$$

Jak lze tyto rovnice použít k odhadu toho, zda určitá redoxní reakce bude či nebude probíhat? Rozhodující hodnotu opět představuje hodnota ΔG příslušné reakce. Lze ji vypočítat z rovnice (8).

Uvažujme reakci:



Dvě poloreakce, které probíhají, jsou:



*Zinek se **oxiduje**, zatímco měď **redukuje**. Standardní elektroodové potenciály se v tabulkách obvykle uvádějí jako redukce, takže hodnota E^0 pro oxidaci zinku musí být vynásobena -1 . Obě poloreakce pak dohromady tvoří **celkový potenciál reakce**. V tomto případě je $E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = +0,76 \text{ V}$ (po obrácení znaménka) a $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$. Celkový rozdíl potenciálů tedy činí $+1,1 \text{ V}$. Pro reakci (11) probíhající ve standardních podmínkách je celkový potenciálový rozdíl kladný, což znamená, že ΔG (v našem případě ΔG^0) je záporné a reakce bude probíhat spontánně. Za nestandardních podmínek musíme použít úplnou Nernstovu rovnici pro obě poloreakce.*