

ELEKTROCHEMIE

Elektrochemie se zabývá jak rovnováhami, tak ději v homogenních i heterogenních soustavách, v nichž některé částice nesou elektrický náboj.

ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ

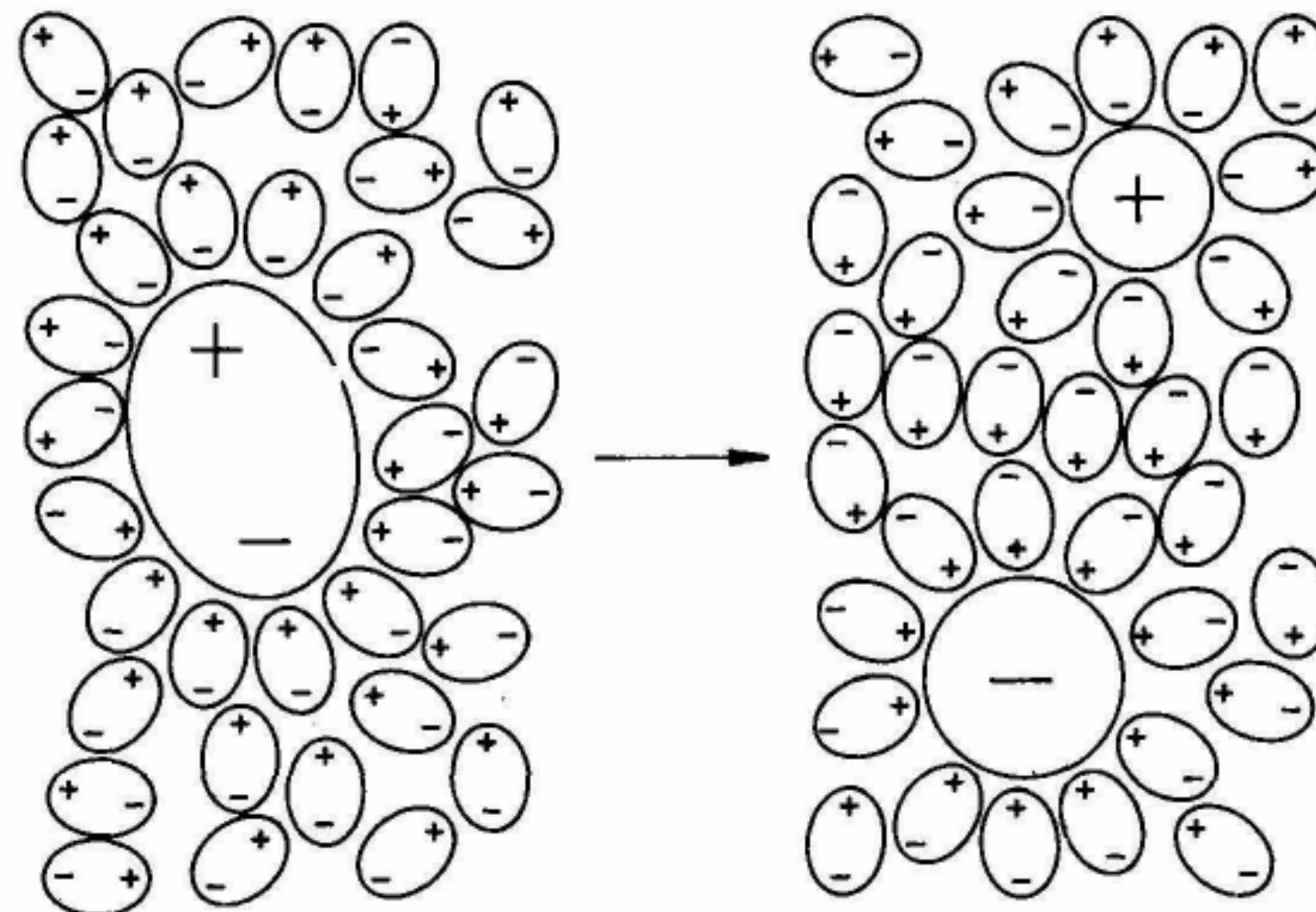
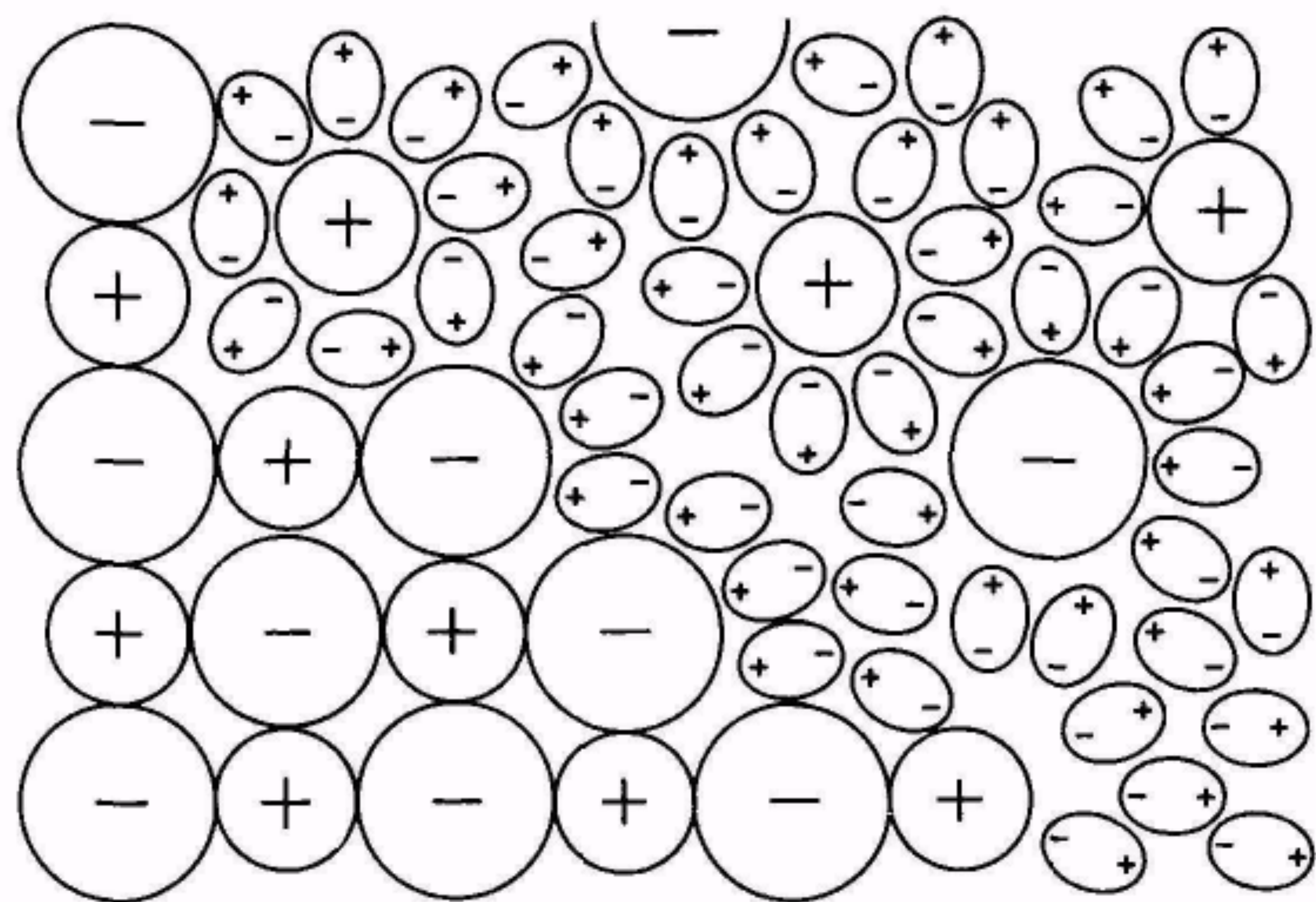
Elektrolyty jsou látky, které se při interakci s molekulami polárního rozpouštědla štěpí (*disociují*) na ionty. Tomuto ději říkáme **elektrolytická disociace**. Elektrolyty jsou buď látky, které jsou již v pevné fázi ve formě iontových krystalů (NaCl, KOH aj.), nebo látky, jejichž molekuly mají velmi polární kovalentní vazbu (HCl, CH₃COOH, fenol aj.).

Interakce vzniklých iontů s rozpouštědlem se dále projeví tak, že vzniklé ionty nejsou v roztoku volné, ale je na ně více či méně pevně vázáno (koordinováno) určité množství molekul rozpouštědla, které tvoří tzv. **solvatační obal iontu**. Nejpodrobněji jsou prostudovány vodné roztoky — obal z molekul vody nazýváme **hydratační obal**.

Ty elektrolyty, které jsou v roztoku disociovány *prakticky úplně*; nazýváme **silné**. V roztoku tedy *nejsou molekuly* daného elektrolytu, *ale jen jeho solvatované ionty*. Příkladem tohoto typu elektrolytu jsou anorganické soli, řada anorganických kyselin — sírová, chlorovodíková, dusičná.

Je-li v roztoku převážná část takového elektrolytu přítomna ve formě elektroneutrálních molekul a jen jeho malá část je disociována na ionty, nazýváme ho **slabým**.

Disociace molekul na ionty je vratná reakce, takže se v roztoku ustaví **disociační rovnováha**.



ROZTOKY IDEÁLNÍ A REÁLNÉ. AKTIVITA

Elektrostatické interakce mezi solvatovanými ionty daného elektrolytu ovlivňují jejich chování v roztocích.

Ve *zředěných* roztocích je tato interakce zanedbatelná, takže ionty se pohybují nezávisle na sobě. Takové **roztoky** nazýváme **ideální** a děje v nich probíhající můžeme vyjádřit pomocí (zpravidla jednoduchých) vztahů obsahujících koncentrace látek.

V koncentrovanějších roztocích jsou již vzdálenosti mezi ionty takové, že se navzájem ovlivňují elektrostatickými silami, což se navenek projevuje odchylkami od ideálního chování.

Jednoduchý tvar rovnic platných pro ideální roztoky tím, že místo koncentrací v nich pro reálné roztoky používá novou veličinu, aktivitu a , která respektuje vzájemné interakce.

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

γ je aktivní koeficient i -lé složky.

Teoretickým zpracováním chování reálných roztoků se zabývá **teorie silných elektrolytů**, kterou vypracovali Debye a Huckel (1923) a později doplnil Onsager a další.

Jestliže mezi aktivitou a koncentrací platí vztah (1), lze chemický potenciál m iontů v

roztoku rozepsat do tvaru: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln (c_i)_r + RT \ln \gamma_i$

Druhý člen, vystihující odchylku od ideálního chování, souvisí s tím, že změna koncentrace daného iontu je provázána **elektrickou prací**. Proto usuzovali, že daný korekční člen se rovná elektrické práci W_{el} , vztažené na jednotkové látkové množství (tedy molární

elektrické práci), a že tedy platí: $RT \ln \gamma_i = \frac{dW_{el}}{dn_i}$

Za některých zjednodušených předpokladů (ionty jsou např. považovány za bodové náboje) nutných pro výpočet dW_{el} pak dostali pro γ_i vztah:

$$-\log \gamma_i = \text{konst.} \cdot (\epsilon_r T)^{-3/2} z_i^2 \sqrt{I}$$

ϵ_r je relativní permitivita, z_i nábojové číslo i -tého iontu a I je iontová síla roztoku,

definovaná vztahem: $I = \frac{1}{2} \sum (c_i)_M z_i^2$

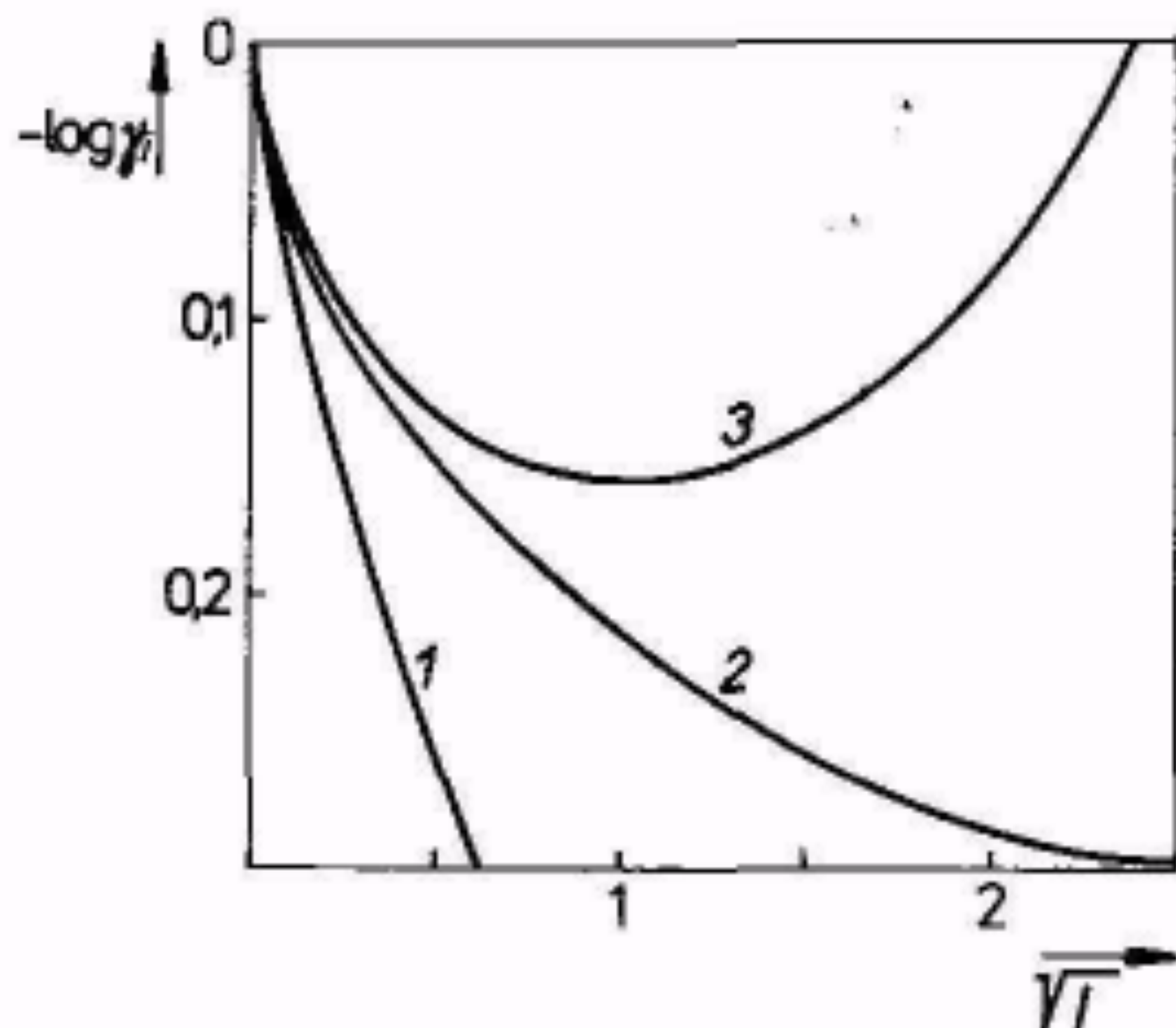
Zahrneme-li člen konst. $(\epsilon_r T)^{-3/2}$ do jediné konstanty A (pro vodu je $A = 0,509 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2}$), můžeme psát:

$$-\log \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I}$$

Ve velmi zředěných roztocích se aktivní koeficient blíží jedné, a tedy aktivita je prakticky rovna koncentraci. S rostoucí iontovou silou logaritmus aktivního koeficientu klesá.

Jednoduchá teorie silných elektrolytů platí přesně jen v nepříliš koncentrovaných roztocích (pro $I < 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). V koncentrovanějších roztocích se provádí korekce na vlastní **poloměr iontu d** , takže dostaneme korigovaný vztah:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + dB \sqrt{I}}$$

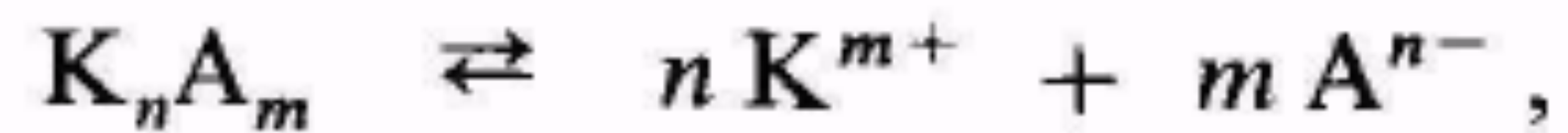


Ten lze užít pro roztok s iontovou silou I v mezích $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \ll I < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Pro ještě koncentrovanější roztoky se rovnice doplňuje o další empirický člen:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + dB \sqrt{I}} + CI$$

Experimentálně lze (např. z potenciometrických měření) získat jen hodnoty **středních aktivitních koeficientů** γ_{\pm} . Pro elektrolyt, jehož disociaci lze popsat rovnicí:



platí mezi $\gamma_{\text{K}^{m+}}$, $\gamma_{\text{A}^{n-}}$ a γ_{\pm} ztah:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{(\gamma_{\text{K}^{m+}})^n (\gamma_{\text{A}^{n-}})^m}$$

Meziiontové působení se uplatní *i v roztocích slabých elektrolytů*, je-li jejich iontová síla taková, že se tyto roztoky chovají jako reálné.

PRODUKT (SOUČIN) ROZPUSTNOSTI

Přidáme-li do rozpouštědla *málo rozpustnou sůl* ve větším množství, než odpovídá nasycenému roztoku, přebytečné množství zůstane *nerozpuštěné* a mezi pevnou fází a rozpuštěnou solí se ustaví *rovnováha*. Protože *sůl je silný elektrolyt*, a je tedy zcela disociována, jde o heterogenní rovnováhu mezi solí v pevné fázi a jejími ionty v roztoku.



Rovnováhu lze charakterizovat rovnovážnou konstantou, kterou v tomto případě nazýváme

produkt (součin) rozpustnosti P : $P_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$

Obecně pro sůl typu K_nA_m platí:

$$P_{\text{K}_n\text{A}_m} = (a_{\text{K}_m^+})^n (a_{\text{A}_n^-})^m$$

např. $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$$P_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = (a_{\text{Hg}^+})^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Po vyjádření aktivit pomocí koncentrací a aktivitních koeficientů dostaneme pro P_{AgCl}

$$\text{vztah: } P_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] (\gamma_{\pm})^2 = P'_{\text{AgCl}} (\gamma_{\pm})^2$$

P' je zdánlivý produkt rozpustnosti, definovaný pomocí relativních molárních koncentrací.

Produkt rozpustnosti P' souvisí též s **rozpustností soli**, což je koncentrace soli v nasyceném roztoku. Pro uni-univalentní elektrolyt, jakým je AgCl, je (relativní) rozpustnost s_r totožná s

$$\text{relativní koncentrací iontů, takže platí: } P'_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s_r s_r = s_r^2$$

U síranu rtuťného je koncentrace rtuťných iontů Hg^+ (disociací vznikají dva ionty) dvakrát větší než koncentrace iontů síranových, která je totožná s rozpustností s_r . Platí tedy:

$$P'_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = [\text{Hg}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2s_r)^2 s_r = 4s_r^3$$

Produkt rozpustnosti některých elektrolytů při 25 °C

Elektrolyt	P	Elektrolyt	P
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Hg_2SO_4	$6,2 \cdot 10^{-7}$
AgCNS	$1,4 \cdot 10^{-12}$	PbSO_4	$1,8 \cdot 10^{-8}$
AgBr	$6,5 \cdot 10^{-13}$	BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,0 \cdot 10^{-16}$	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2S	$3,3 \cdot 10^{-52}$	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$

Produkt rozpustnosti vyjádřený pomocí rozpustnosti a aktivitních koeficientů:

$$P_{\text{AgCl}} = (s_{\text{AgCl}})^2 (\gamma_{\pm})^2$$

Ize převést na tvar: $(s_{\text{AgCl}})_r = \frac{\sqrt{P_{\text{AgCl}}}}{\gamma_{\pm}}$

Ten je užitečný především v případech, kdy je v roztoku vedle iontů málo rozpustné soli přítomen ještě **indiferentní elektrolyt** (nemá s danou solí žádný společný ion — k AgCl je přidán např. NaOH).

Jeho přidáním se zvětší iontová síla roztoku a hodnota *aktivního koeficientu proto klesne*. Protože P_{AgCl} je konstanta, musí zároveň stoupnout $(s_{\text{AgCl}})_r$. *Přítomnost indiferentního elektrolytu zvyšuje rozpustnost málo rozpustné soli.*

Jiná situace vznikne, přidáme-li elektrolyt, který má s málo rozpustnou solí shodný ion (k AgCl je přidán např. NaCl). Pak platí: $P'_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (s'_{\text{AgCl}})_r \{(s'_{\text{AgCl}})_r + [\text{NaCl}]\}$

Je-li koncentrace přidané soli dostatečná, je $(s'_{\text{AgCl}})_r \ll [\text{NaCl}]$, a tedy platí:

$$P_{\text{AgCl}} = P'_{\text{AgCl}}(\gamma_{\pm})^2 = (s'_{\text{AgCl}})_r [\text{NaCl}] (\gamma_{\pm})^2$$
$$(s'_{\text{AgCl}})_r = \frac{P_{\text{AgCl}}}{[\text{NaCl}] (\gamma_{\pm})^2}$$

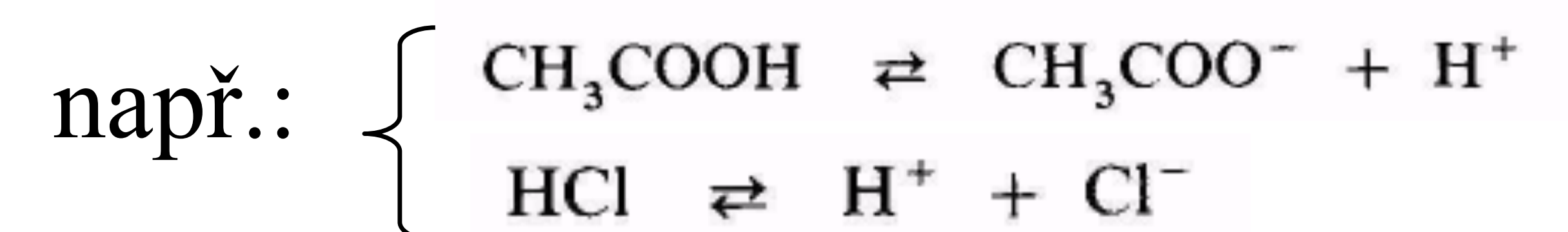
Přidáním elektrolytu se společným ionem se koncentrace společného iontu zvýší a koncentrace druhého iontu, a tím i rozpustnost, podstatně klesne.

KYSELINY A ZÁSADY

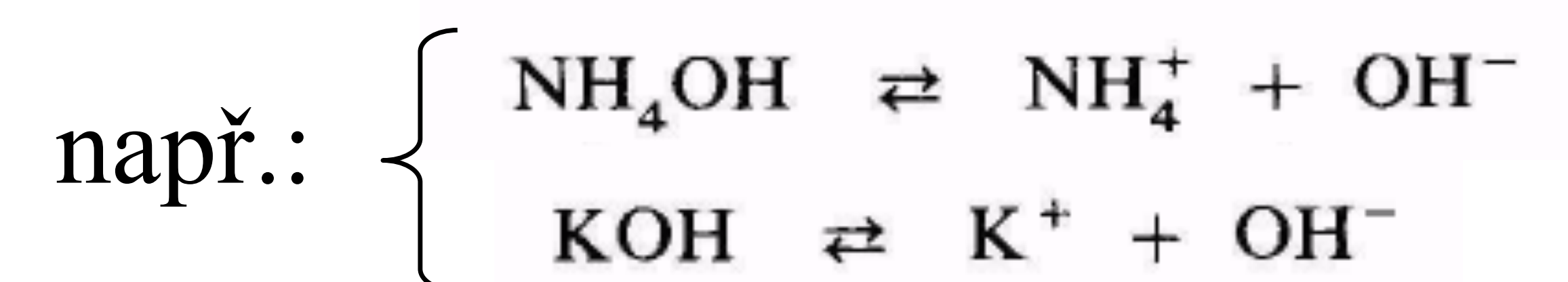
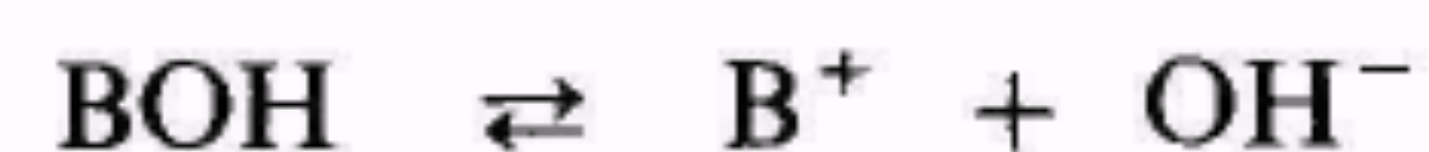
Mezi elektrolyty patří důležitá skupina látek — **kyseliny a zásady (báze)**.

Arrhenius: kyselina je látka schopná odštěpovat proton H^+ ; zásada je naopak látka schopná odštěpit ion OH^- .

Označíme-li kyselinu obecným symbolem HA a její anion A^- , můžeme její disociaci popsat



Obdobně disociaci zásady BOH lze vyjádřit rovnicí:



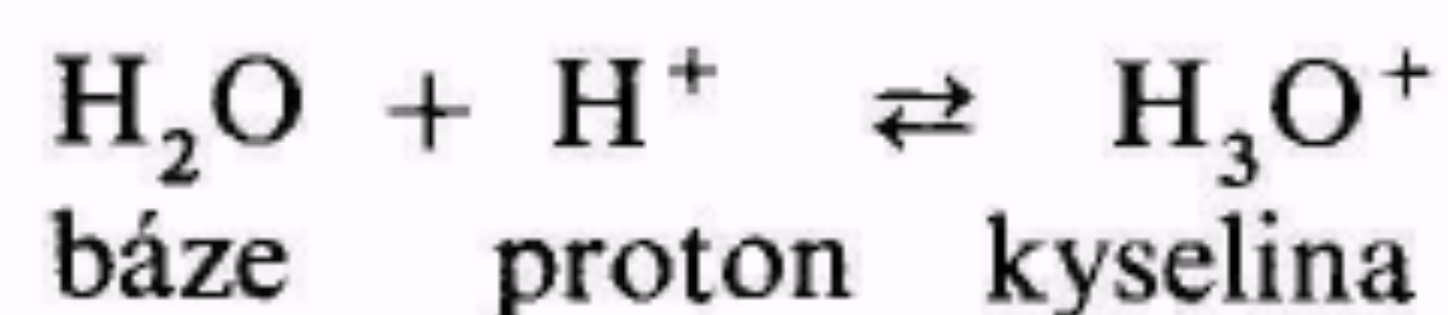
Obecnější teorii kyselin a zásad vypracovali *Bronsted a Lowry* (1922—1923).

Vycházejí z toho, že při všech acidobazických reakcích dochází k **přenosu protonu**. Proto **acidobazické reakce** nazýváme také reakcemi **protolytickými**. Podle této teorie *jsou kyseliny částice schopné odštěpovat proton H^+ a zásady (báze) jsou částice schopné se s protonem spojit*:

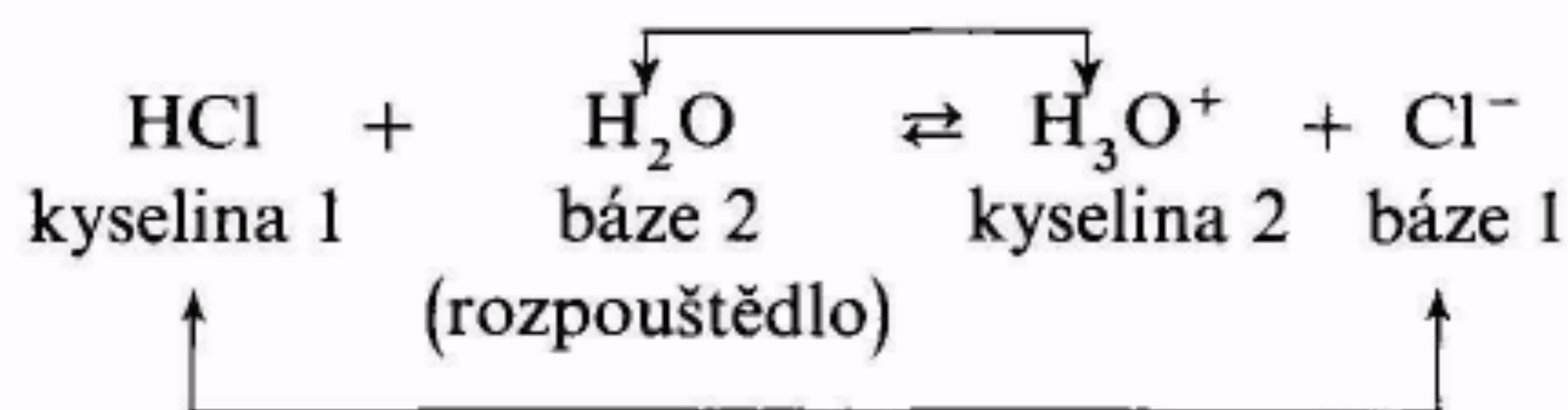


Každé kyselině odpovídá konjugovaná báze a naopak. Tato dvojice, lišící se o proton, tvoří dohromady **konjugovaný pár** neboli **protolytický systém**.

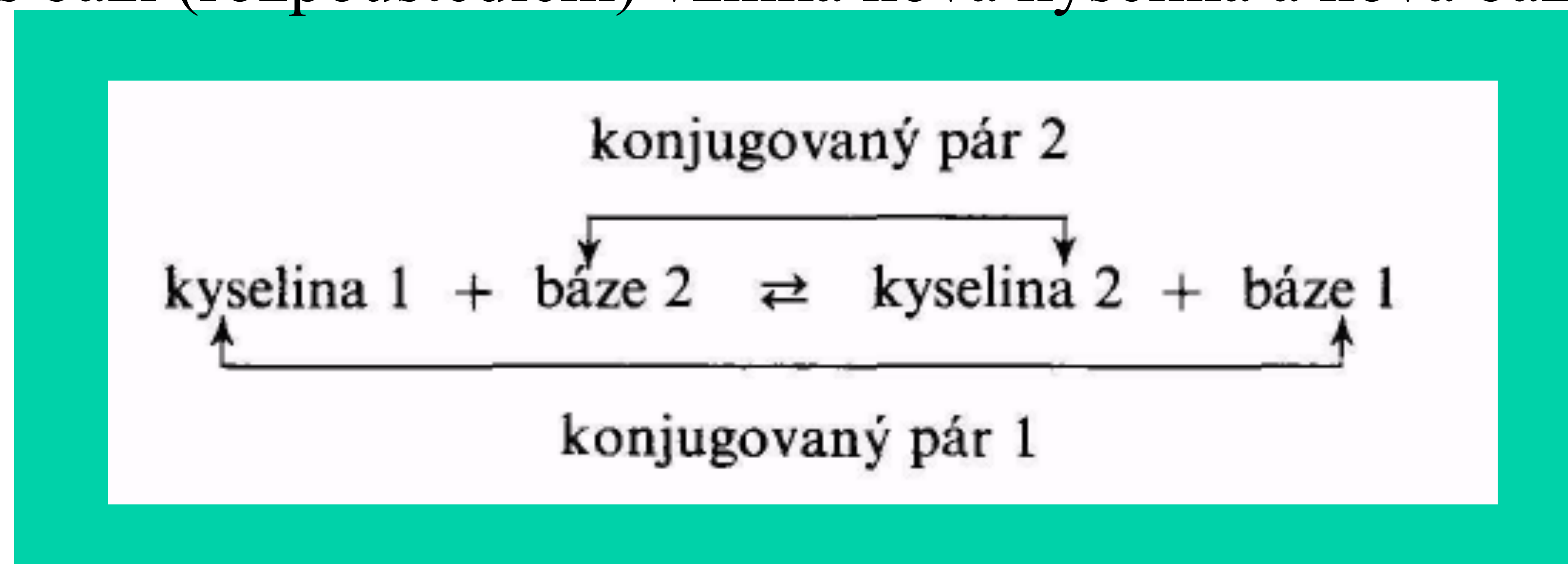
Výraznou odlišností od Arrheniovy teorie je, že protolytické reakce (přenosu protonu H^+) se musí zúčastnit vždy **dva protolytické systémy** —jeden z nich proton uvolňuje, druhý ho přijímá. *Kyselost kyseliny se tedy může projevit jen tehdy, je-li přítomna nějaká zásada schopná proton vázat*. Bázi bývá např. voda:



Reakci probíhající při zavádění plynného chlorovodíku do vody lze formulovat takto:



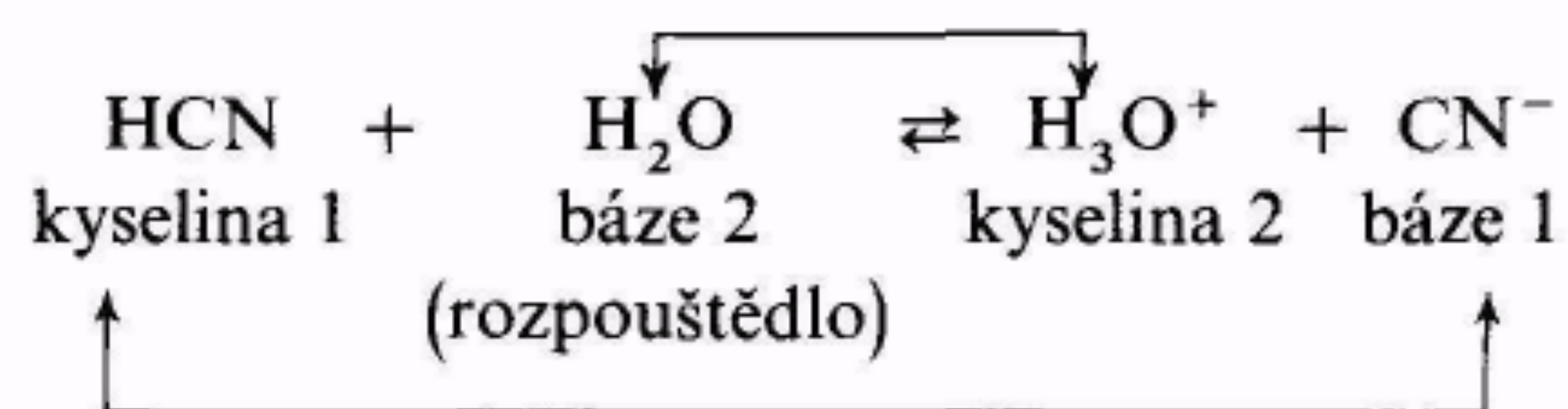
Reakcí kyseliny s bází (rozpouštědlem) vzniká nová kyselina a nová báze. Obecně lze psát:



U protolytických reakcí platí, že *silná kyselina je konjugována se slabou bází a naopak*.

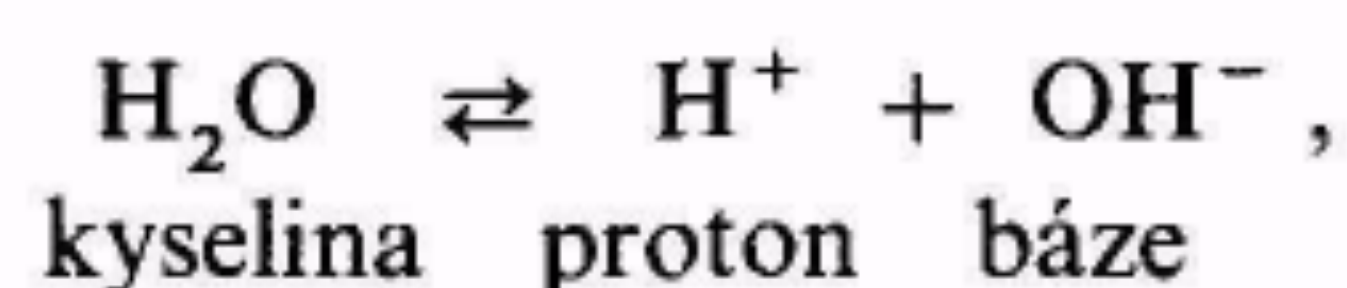
V předcházejícím případě HCl je silná kyselina (má velkou snahu předat proton vodě). Báze Cl⁻ je slabá, její snaha přijmout proton od kyseliny je malá. Rovnováha je tedy posunuta výrazně doprava.

Druhým příkladem je slabá kyselina konjugována se silnou bází:

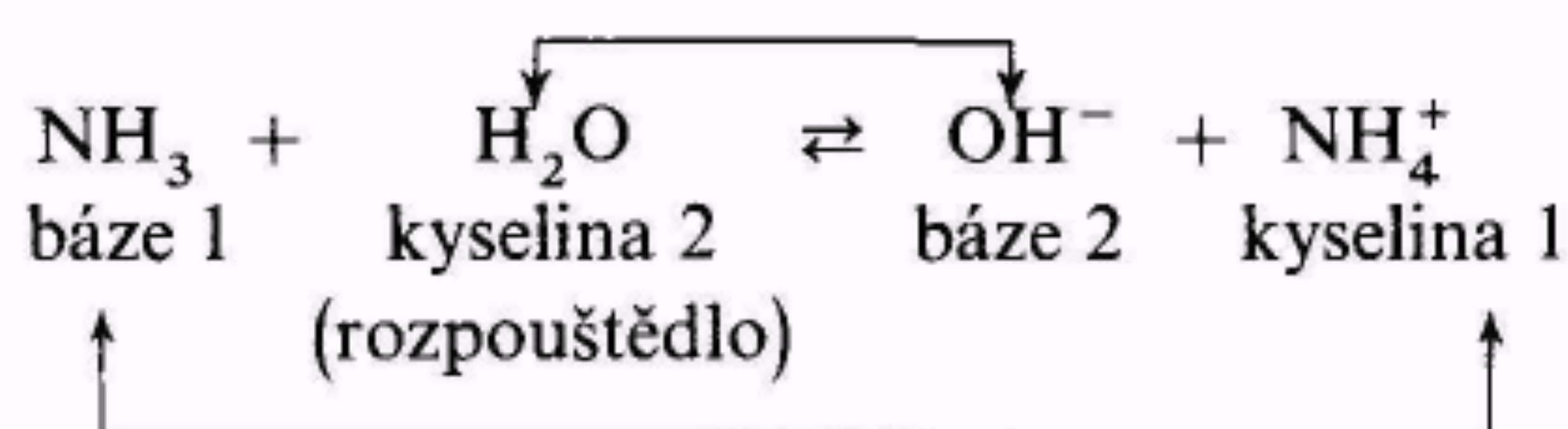


HCN je slabá kyselina (snaha předat proton vodě je malá), kdežto CN⁻ je silná báze (má velkou snahu přijímat proton od H₃O⁺). Proto je rovnováha posunuta výrazně doleva.

Voda jako rozpouštědlo může působit jako slabá báze konjugována se silnou kyselinou H_3O^+ . Může však reagovat i jako slabá kyselina konjugována se silnou bází:



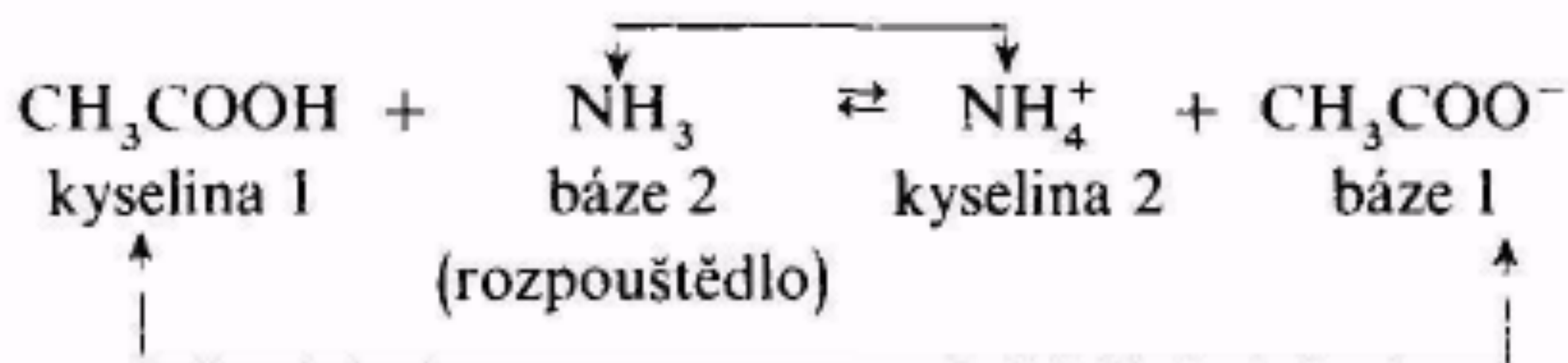
v případě disociace bází:



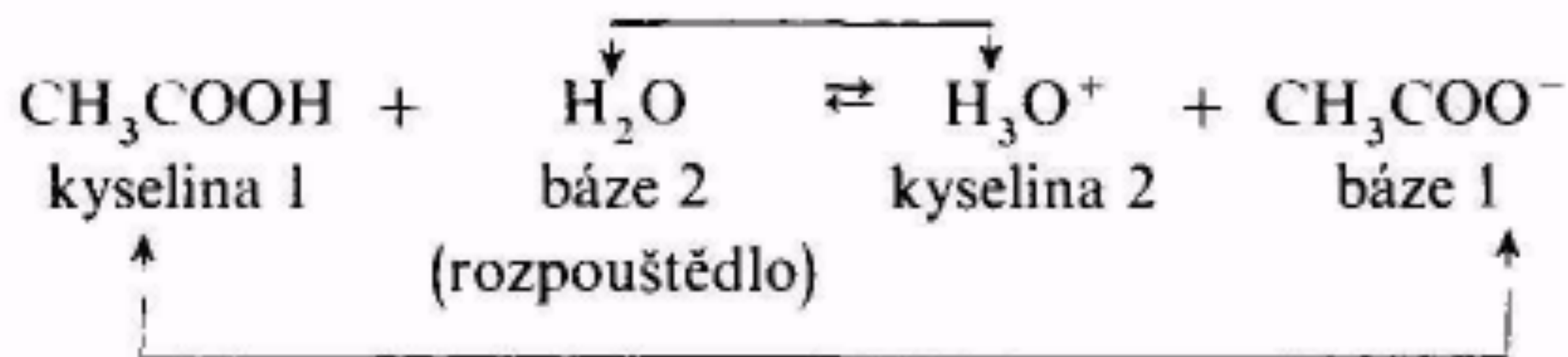
- Voda a další rozpouštědla (např. methanol, ethanol aj.), která mohou protony přijímat i odevzdávat, nazýváme rozpouštědla **amfiprotní**.
- Jejich protikladem jsou rozpouštědla **aprotní** (benzen, tetrachlormethan aj.), která protony nepřijímají ani neodevzdávají, a tedy se protolytických reakcí nezúčastňují.
- Kyselá rozpouštědla, která snadno odštěpují protony (HCl , HF , H_2SO_4), nazýváme **protogenní**.
- Bazická rozpouštědla, která protony naopak snadno přijímají (NH_3 , pyridin aj.), nazýváme **protofilní**.

Lze ukázat, že táž látka se v jednom rozpouštědle chová jako kyselina, v jiném jako báze. Jako příklad vezmeme bezvodou kyselinu octovou **CH₃COOH**.

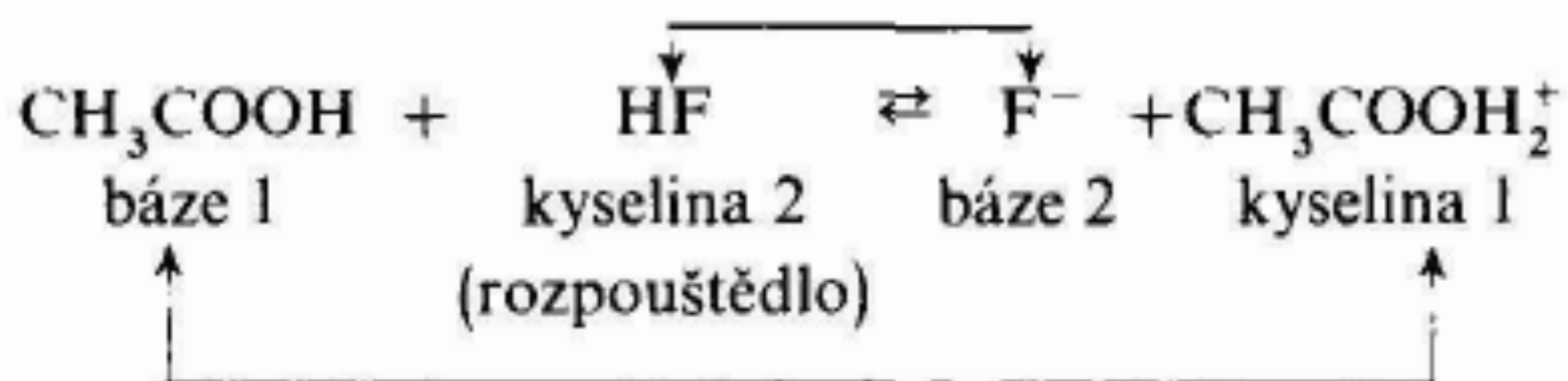
V bezvodém amoniaku se chová jako silná kyselina:



Ve vodě se CH₃COOH chová jako slabá kyselina:



V bezvodé kyselině fluorovodíkové se chová jako báze:



V bezvodém amoniaku se tedy i slabá kyselina chová jako silná, naopak v prostředí ledové kyseliny octové se i silné kyseliny chovají jako slabé.

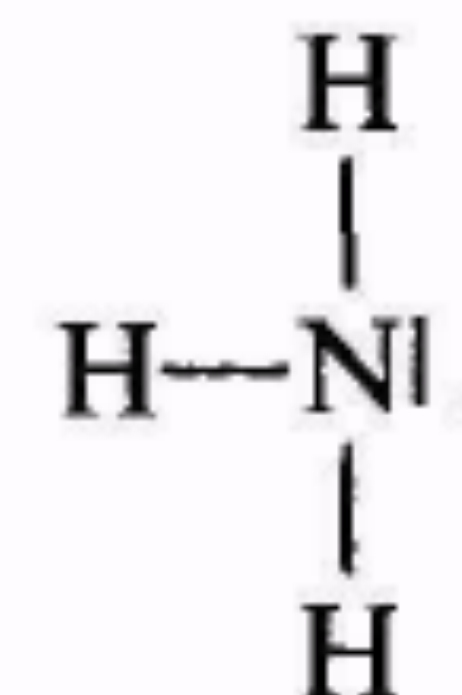
V tomto prostředí lze určit jejich disociační konstanty. Ukazuje se, že kyselost stoupá v řadě:
 $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HBr} < \text{HClO}_4$

Pojem kyselina a báze je tedy relativní a závisí na schopnosti látek vázat či uvolňovat proton.

Lewisova teorie (1923) vychází z elektronové struktury látek a definuje kyseliny a zásady takto:

Zásada je látka mající volný elektronový pár, který může sdílet s jiným atomem za vzniku stabilnější elektronové konfigurace.

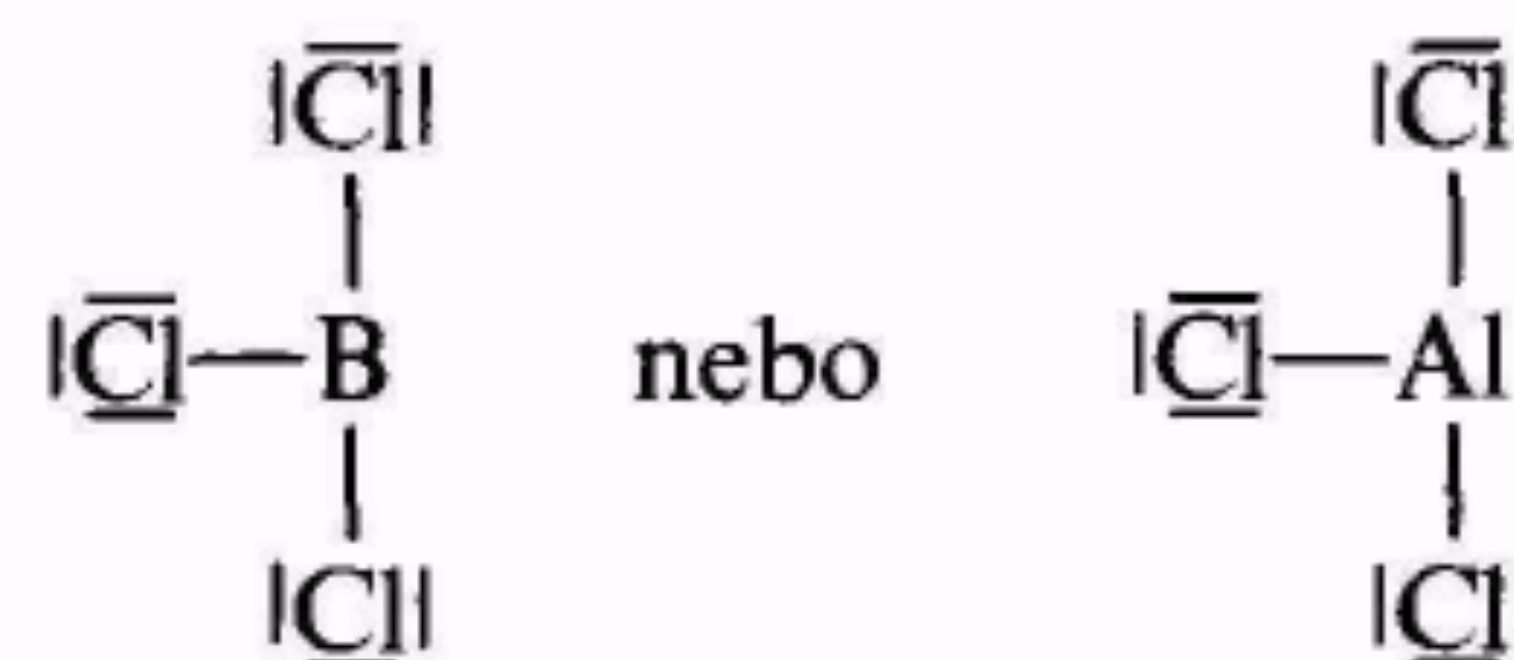
Zásady jsou tedy donorem elektronového páru. Příkladem Lewisovy zásady je:



Lewisovy zásady jsou shodné se zásadami Bronstedovými, neboť látka, která je donorem elektronového páru, je současně schopna být akceptorem protonu H^+ .

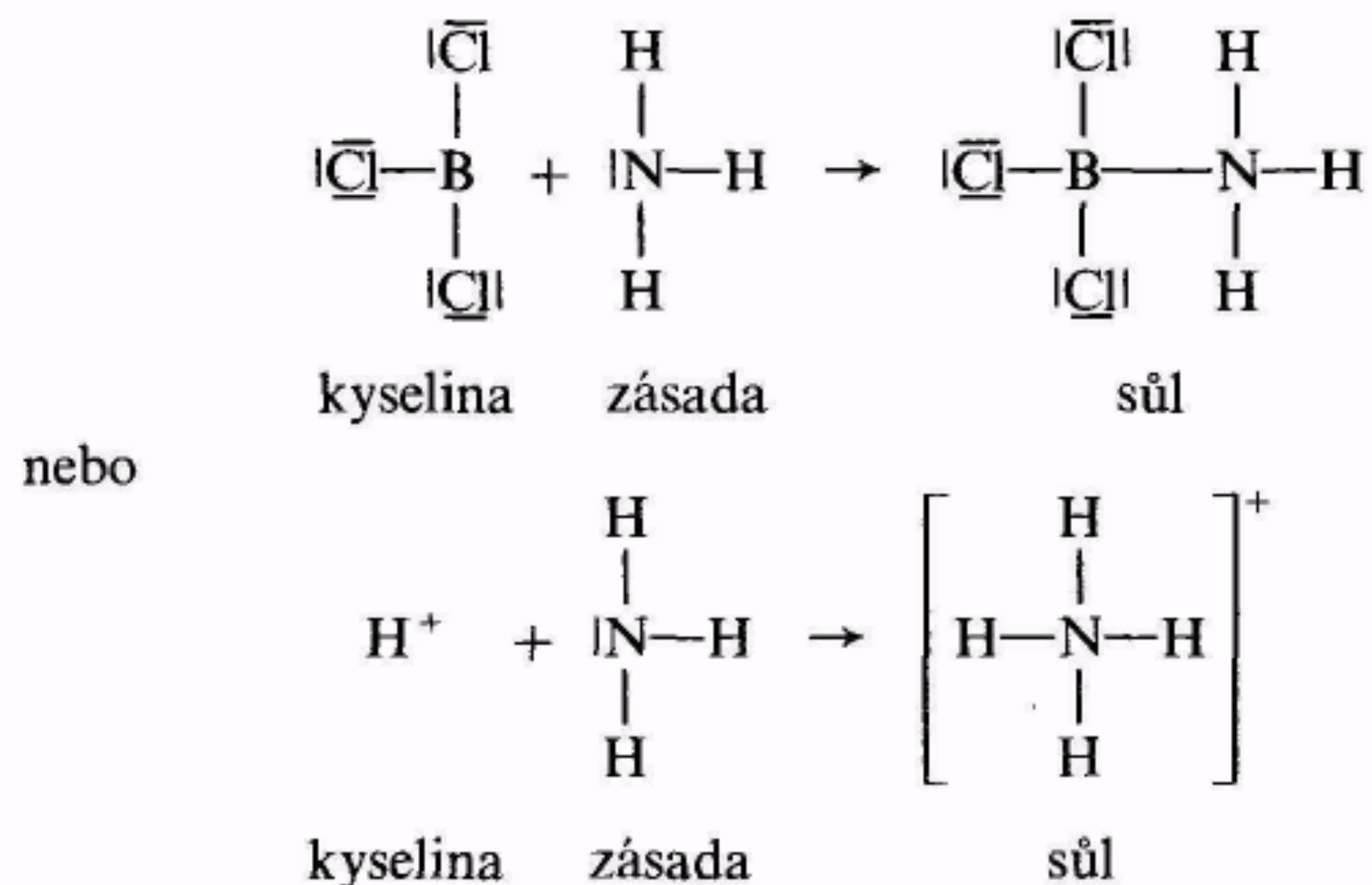
Kyselina je látka, která má vakantní (volný) orbital a může společným sdílením volného elektronového páru jiného atomu tento orbital zaplnit, a vytvořit tak stabilnější elektronovou konfiguraci.

Kyseliny jsou tedy akceptory elektronových párů:



nebo ionty nesoucí kladný náboj, jako H^+ , Co^{3+} , Ag^+ aj.

Neutralizace Lewisovy kyseliny Lewisovou zásadou je vlastně vznik koordinačně kovalentní vazby, např.:



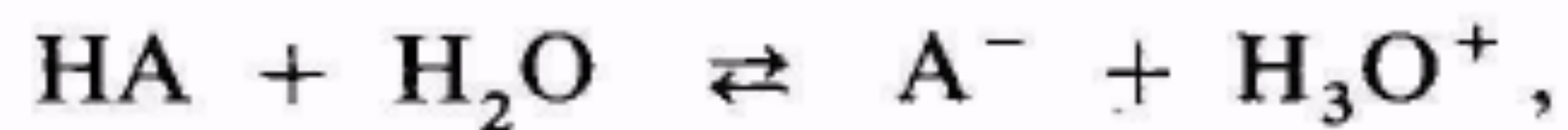
nikoliv konjugovaná
kyselina nebo zásada

Pro potřeby **elektrochemie** používáme zpravidla teorii Bronstedovu, v některých jednoduchých případech i teorii Arrheniovu.

Teorie Lewisova je velmi užitečná zejména při objasňování **reakčních mechanismů**.

DISOCIACE KYSELIN A ZÁSAD

Elektrolytická disociace kyseliny HA ve vodě vede k ustavení disociační rovnováhy



kterou lze charakterizovat rovnovážnou konstantou K :

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Protože koncentrace, a tedy i aktivita vody (rozpouštědla) se při disociaci prakticky nemění, lze touto aktivitou celou rovnici vynásobit. Tím dostaneme novou konstantu

$K_a(\text{HA}) = K_a a_{\text{H}_2\text{O}}$, která se nazývá **termodynamická kyselá disociační konstanta kyseliny HA**:

$$K_a(\text{HA}) = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}}$$

Můžeme-li roztok považovat za ideální (nejsou-li koncentrace příliš velké, a tedy aktivní koeficienty g jsou jednotkové), lze aktivity nahradit koncentracemi a dojdeme ke **kyselá disociační konstantě $K_A(\text{HA})$ kyseliny HA**:

$$K_A(\text{HA}) = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

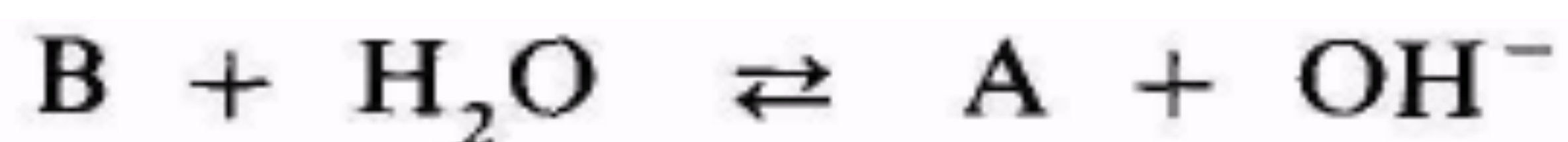
Dosadíme-li za obecný symbol kyseliny nějakou konkrétní kyselinu, např. CH_3COOH , má disociační rovnováha tvar:



a pro kyselou disociační konstantu dostaneme:

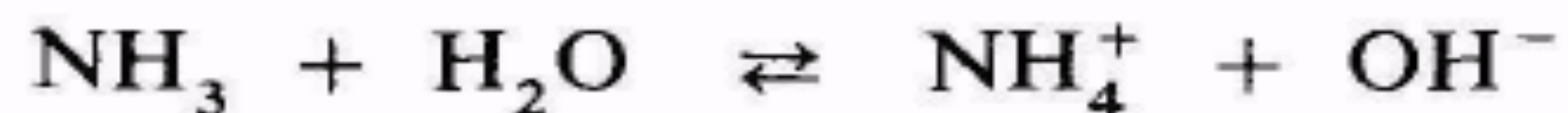
$$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Elektrolytickou disociaci zásady B ve vodě lze charakterizovat rovnováhou:



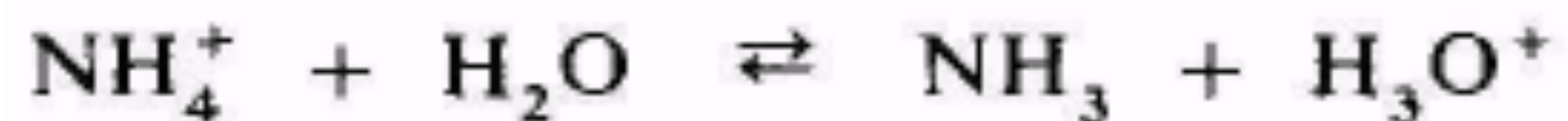
a bazickou disociační konstantou $K_B(B)$ zásady B: $K_B(B) = \frac{[\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$

Vezmeme-li opět nějakou konkrétní zásadu, např. NH_3 , dostaneme rovnováhu:



charakterizovanou bazickou disociační konstantou amoniaku: $K_B(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

Pro některé teoretické úvahy se ukázalo užitečné charakterizovat jak kyseliny, tak báze stejnou (např. kyselou) disociační konstantou. Pak místo bazické disociační konstanty báze B (např. NH_3) se uvádí kyselá disociační konstanta s ní konjugované kyseliny A (NH_4^+). Disociační rovnováha pro konjugovanou kyselinu má v našem konkrétním případě tvar:



Charakterizujeme ji kyselou disociační konstantou kyseliny: $K_A(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

Dá se ukázat, že mezi bazickou disociační konstantou báze a kyselou disociační konstantou s ní konjugované kyseliny platí jednoduchý vztah:

$$K_B(\text{NH}_3) K_A(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_v,$$

K_v je iontový produkt vody.

Hodnoty disociačních konstant jsou tabelovány a mohou sloužit i jako kvantitativní měřítko pro dělení kyselin a zásad na silné a slabé. Za **silné kyseliny a zásady** se považují ty, které mají $K_A(A) > 10^{-3}$, resp. $K_B(B) > 10^{-3}$. Jsou-li tyto konstanty menší než 10^{-3} , jde o kyseliny slabé.

Hodnoty disociačních konstant některých kyselin a zásad při 25 °C.

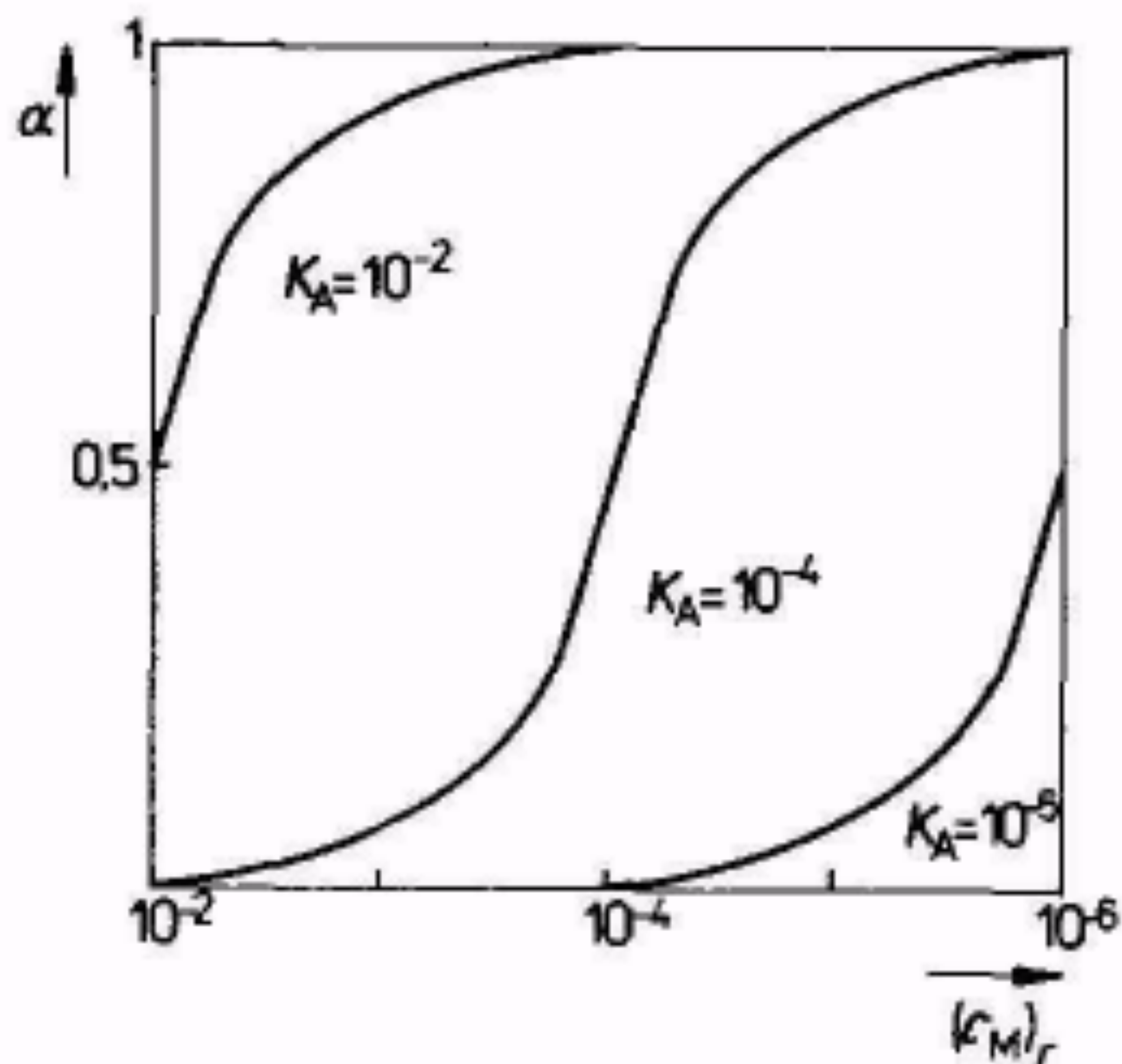
Kyselina		K_A	Zásada	K_B
dichlorooctová		$5,14 \cdot 10^{-2}$	piperidin	$1,3 \cdot 10^{-3}$
monochlorooctová		$1,33 \cdot 10^{-3}$	dimethylamin	$7,4 \cdot 10^{-4}$
<i>orto</i> -chlorbenzoová		$1,2 \cdot 10^{-3}$	ethylamin	$4,68 \cdot 10^{-4}$
mravenčí		$1,77 \cdot 10^{-4}$	methylamin	$4,37 \cdot 10^{-4}$
<i>meta</i> -chlorbenzoová		$1,5 \cdot 10^{-4}$	trimethylamin	$7,4 \cdot 10^{-5}$
<i>para</i> -chlorbenzoová		$1,0 \cdot 10^{-5}$	amoniak	$1,74 \cdot 10^{-5}$
benzoová		$6,3 \cdot 10^{-5}$	pyridin	$1,6 \cdot 10^{-9}$
octová		$1,74 \cdot 10^{-5}$	anilin	$4,1 \cdot 10^{-10}$
fenol		$1,2 \cdot 10^{-10}$	chinolin	$3,5 \cdot 10^{-10}$
oxalová	I *)	$5,02 \cdot 10^{-2}$		
	II	$5,18 \cdot 10^{-5}$		
malonová	I	$2 \cdot 10^{-3}$		
	II	$2 \cdot 10^{-6}$		
jantarová	I	$6,5 \cdot 10^{-5}$		
	II	$2,5 \cdot 10^{-6}$		
jablečná	I	$3,9 \cdot 10^{-4}$		
	II	$7,2 \cdot 10^{-6}$		
vinná	I	$9,7 \cdot 10^{-4}$		
	II	$5,1 \cdot 10^{-5}$		
maleinová	I	$1,5 \cdot 10^{-2}$		
	II	$5,1 \cdot 10^{-7}$		
fumarová	I	$1,0 \cdot 10^{-3}$		
	II	$3,4 \cdot 10^{-5}$		
uhličítá	I	$4,47 \cdot 10^{-7}$		
	II	$5,62 \cdot 10^{-11}$		
fosforečná	I	$7,52 \cdot 10^{-3}$		
	II	$6,23 \cdot 10^{-8}$		
	III	$2,2 \cdot 10^{-13}$		
boritá	I	$6,4 \cdot 10^{-10}$		
	II	$1,8 \cdot 10^{-13}$		
	III	$1,6 \cdot 10^{-14}$		

Arrhenius zavedl **disociační stupeň** α . Je to obdoba stupně konverze; udává frakci, která se rozštěpí na ionty. Symbolem $(c_M)_r$ označme celkovou (analytickou) koncentraci kyseliny HA. Protože před disociací nebyly v roztoku přítomny ionty elektrolytu ($[A^-]_0 = [H_3O^+]_0 = 0$), je tato koncentrace rovna počáteční koncentraci elektrolytu ($[HA]_0 = (c_M)_r$). Pro rovnovážné koncentrace nedisociovaných molekul i vzniklých iontů dostaneme:

$$[HA] = (c_M)_r (1 - \alpha), \quad [A^-] = [H_3O^+] = (c_M)_r \alpha$$

Dosadíme-li tyto vztahy do výrazu pro disociační konstantu: $K_A(\text{HA}) = \frac{(c_M)_r \alpha^2}{1 - \alpha}$

Je-li disociační stupeň tak malý, aby ho bylo možno ve jmenovateli proti jedničce:



$$K_A(\text{HA}) = (c_M)_r \alpha^2$$

dostaneme pro disociační stupeň :

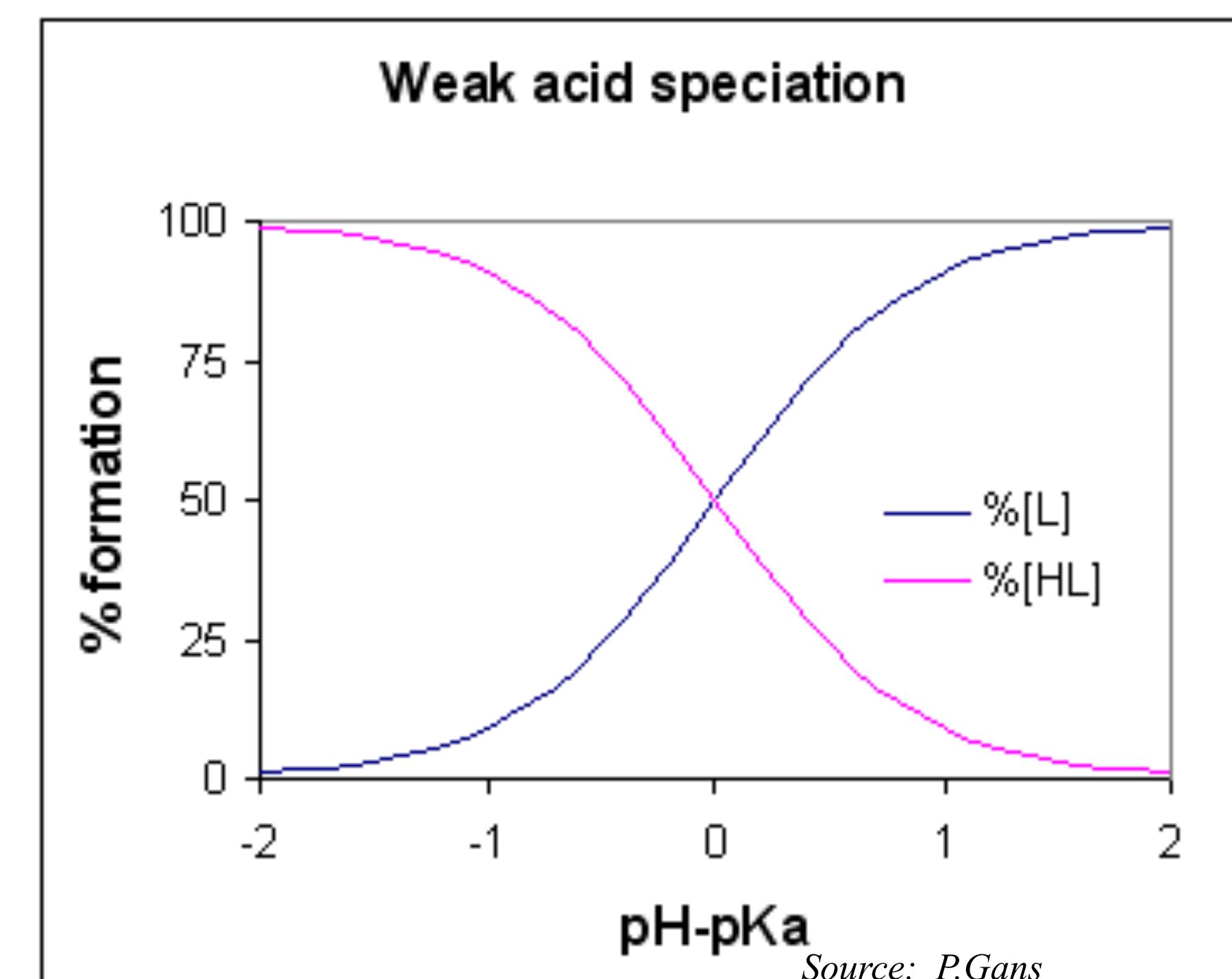
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A(\text{HA})}{(c_M)_r}}$$

Disociace elektrolytu závisí na hodnotě disociační konstanty a roste se zředováním roztoku. Obdobné vztahy lze odvodit i

$$K_A(\text{HA}) = \frac{[\text{A}][\text{H}_3\text{O}]}{[\text{HA}]}$$

Henderson-Hasselbalch equation

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$



pK_a of common substances

$\text{H}_2\text{SO}_4 \dots -3.0, 1.99$

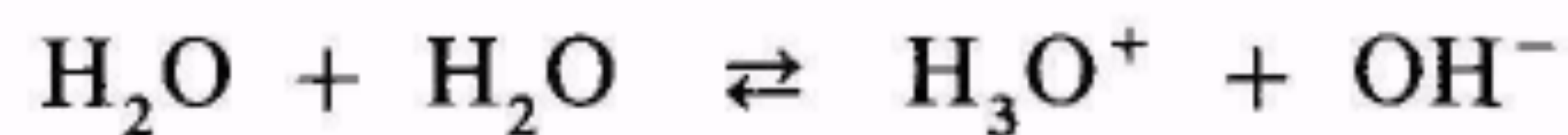
$\text{H}_2\text{O} \dots 15.7$

$\text{H}_3\text{O}^+ \dots -1.7$

$\text{CH}_3\text{COOH} \dots 4.76$

DISOCIACE VODY A pH

Voda patří mezi *amfiprotní* rozpouštědla, tj. její molekuly mohou protony jak přijímat, tak i odevzdávat. Některé molekuly vody proto fungují jako kyseliny, jiné jako zásady. Disociaci vody (**autoprotolýza**) lze tedy vyjádřit rovnicí:



Tuto rovnováhu lze charakterizovat rovnovážnou konstantou: $K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$

Při disociaci vody se v ionty přemění jen velmi málo molekul (při 25 ° C připadá na dvojici iontů H_3O^+ a OH^- asi **555 miliónů** nedisociovaných molekul vody), proto aktivitu nedisociovaných molekul lze považovat za konstantní a lze definovat novou konstantu $K_v = K_a (a_{\text{H}_2\text{O}})^2$, která se nazývá **iontový součin (produkt) vody**:

$$K_v = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

Pro ideálně se chovající roztoky lze ztotožnit aktivity s koncentracemi:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Tato konstanta je velmi důležitá a závisí pouze na teplotě; pro 25 °C má hodnotu $1.02 \cdot 10^{-14}$.

Iontový produkt vody při různých teplotách

$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\text{p}K_v$	$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\text{p}K_v$	$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\text{p}K_v$	$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\text{p}K_v$
0	14,943 5	10	14,534 6	20	14,166 9	30	13,833 0
5	14,733 8	15	14,346 3	25	13,996 5	35	13,680 1

Rovnovážné koncentrace iontů H_3O^+ a OH^- musí být vždy takové, aby se jejich součin rovnal K_v .

Známe-li koncentraci jednoho druhu iontů, můžeme vypočítat koncentraci druhého druhu.

Koncentrace hydroxoniových iontů, která určuje kyselost vodných roztoků, je veličina velmi důležitá a ve vodných roztocích se mění v širokém rozmezí zhruba $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ až $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Proto byla zavedena logaritmická stupnice kyselosti zvaná **stupnice pH**:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Přibližnou hodnotu pH zředěných vodných roztoků ($\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$) lze určit výpočtem ze zjednodušeného vztahu:

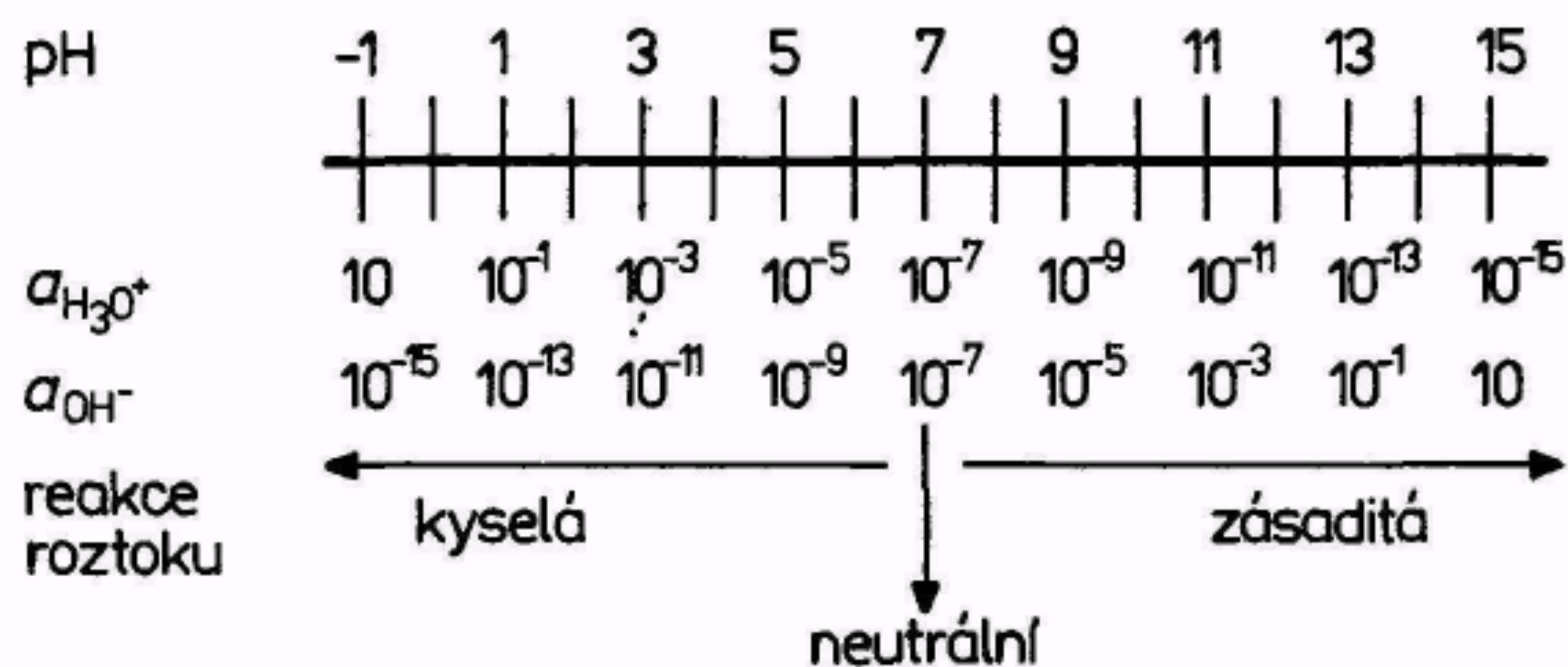
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Použijeme-li pro K_v přibližnou hodnotu 10^{-14} a víme-li, že v čisté vodě je koncentrace H_3O^+ a OH^- iontů stejná, platí:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

V čisté vodě, která se vyznačuje neutrální reakcí, je při 25° C pH rovno 7. V kyselých roztocích je koncentrace hydroxoniových iontů větší než 10^{-7} mol. dm⁻³, a pH je tedy menší než 7. V zásaditých roztocích je naopak koncentrace hydroxoniových iontů menší než 10^{-7} mol. dm⁻³, a pH je tedy větší než 7.



U silných kyselin, kde vzhledem k *prakticky úplné disociaci* lze koncentraci hydroxoniových iontů ztotožnit s celkovou koncentrací kyseliny, můžeme pH snadno vypočítat pomocí definičního vztahu. Tak pro kyselinu chlorovodíkovou, jejíž koncentrace je 10^{-4} mol.dm⁻³ ($[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$), je: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4} = -(-4) = 4$

Zavedme označení: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$; $\text{p}K_v = -\log K_v$; $\text{p}K_A = -\log K_A$; $\text{p}K_B = -\log K_B$; pak lze pro silnou zásadu (např. pro $[\text{NaOH}] = 10^{-4}$) psát:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}] = -\log 10^{-4} = -(-4) = 4$$

a protože $\text{p}K_v = 14 = \text{pH} + \text{pOH}$,

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$$

Takový postup platí pro výpočet pH silné zásady.

U slabých kyselin musíme počítat s jejich částečnou disociací.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (c_{\text{M}})_r \alpha; [\text{HA}]_0 = (c_{\text{M}})_r; \alpha \doteq \sqrt{K_{\text{A}}/(c_{\text{M}})_r}, \text{ platí:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (c_{\text{M}})_r \alpha = \sqrt{K_{\text{A}}(c_{\text{M}})_r}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2}[\text{p}K_{\text{A}} - \log (c_{\text{M}})_r]$$

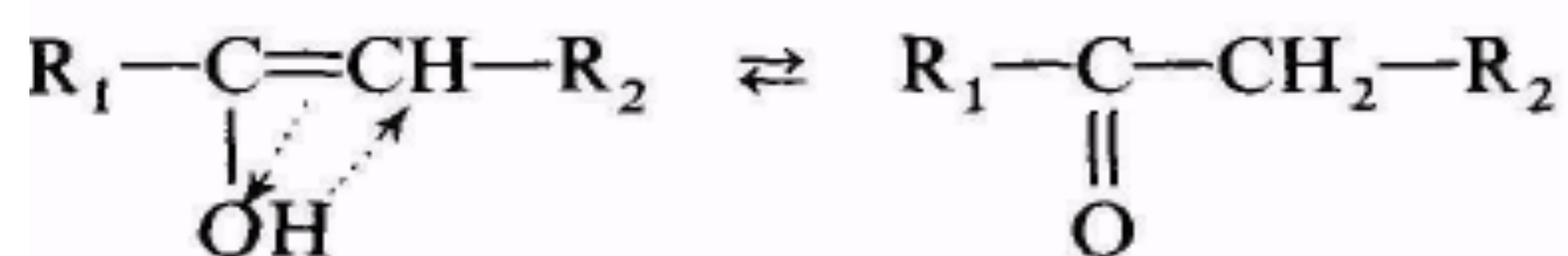
Pro výpočet pH slabé zásady postupujeme analogicky přes výpočet pOH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}[\text{p}K_{\text{B}} - \log (c_{\text{M}})_r]$$

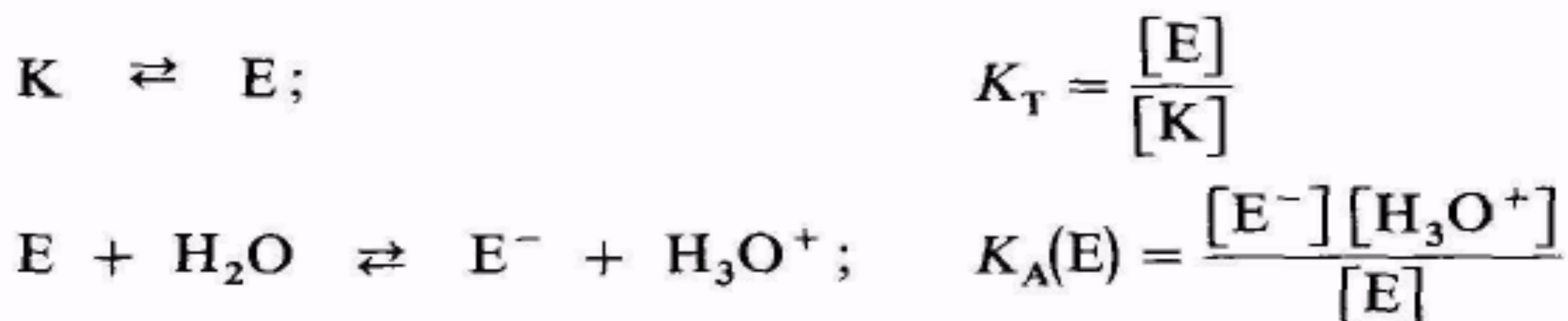
TAUTOMERIE

Pojem tautomerie zavedl do chemie *Laar* (1885) pro rovnováhu dvou izomerních látek, které se ve struktuře liší polohou některého vodíkového atomu.

Keto-enol tautometrie



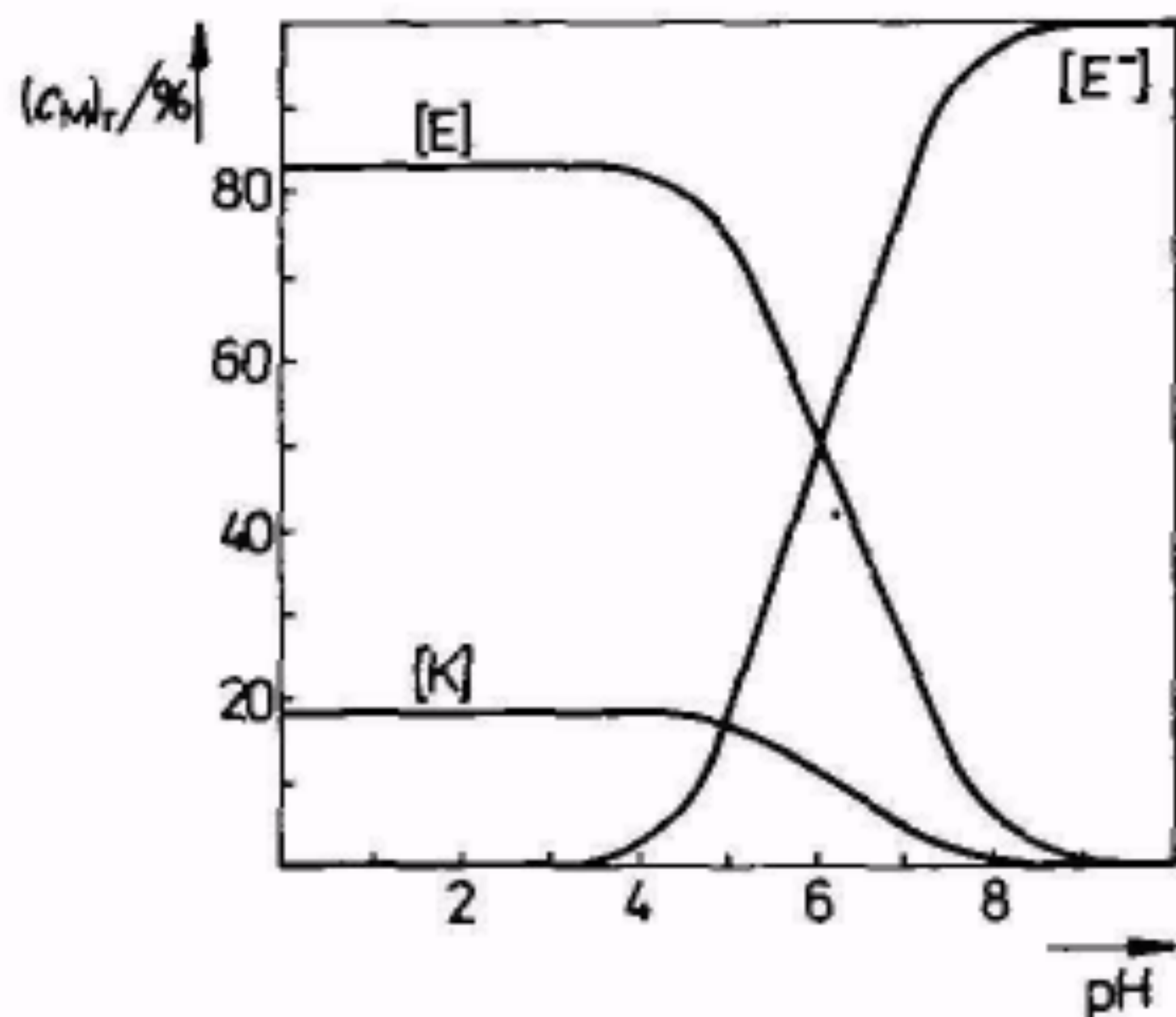
Ve vodném roztoku se současně ustaví dvě rovnovány — již uvedená *tautomerní* rovnováha a *disociační* rovnováha enolformy — charakterizované příslušnými (tautomerní K_T a disociační K_A) konstantami



pak *celková* disociační konstanta:

$$K_A = \frac{[H_3O^+][E^-]}{[K] + [E]} = \frac{K_A(E) K_T}{K_T + 1}$$

Lze vidět, že zatímco poměr $[E]/[K]$ je konstantní a nezávislý na pH, koncentrace $[E]$ i $[K]$ se vzrůstem pH klesají za současného vzrůstu koncentrace enolátu $[E^-]$.



9.5 Keto-enol tautomerie. Koncentrace forem E, E⁻ a K v % celkové koncentrace $(c_M)_r$ v závislosti na pH pro $K_T = 5$ a $K_A(E) = 10^{-5}$

HYDROLÝZA SOLÍ

Rovnováhy, které se ustaví při rozpouštění solí, závisí jak na relativní síle složek tvořících sůl, tak na povaze rozpouštědla.

Sůl jako silný elektrolyt je v roztoku prakticky úplně disociována na ionty. Je-li ve vodě rozpuštěná sůl, která *vznikla neutralizací silné kyseliny silnou zásadou* (např. KCl), pak vzniklé ionty s vodou chemicky nereagují a pH roztoku je stejné, jako bylo pH čistého rozpouštědla.

nebo obecně: $K_h(\text{B}) = \frac{K_v}{K_A(\text{A})}$

Zavedeme-li **stupeň hydrolyzy** γ (analogicky k disociačnímu stupni β a stupni konverze α) jako část z celkového množství rozpuštěné soli, která zhydrolyzovala, lze označit:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (c_M)_r (1 - \gamma); \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = (c_M)_r \gamma$$

Zanedbáme-li ionty OH^- , původně vzniklé disociací vody, je i $[\text{OH}^-] = (c_M)_r \gamma$ dostaneme:

$$\frac{K_v}{K_A(\text{A})} = \frac{(c_M)_r \gamma^2}{1 - \gamma}$$

Je-li stupeň hydrolyzy malý ($1 > \gamma$), dostaneme přibližný výraz: $\frac{K_v}{K_A(\text{A})} = (c_M)_r \gamma^2$,

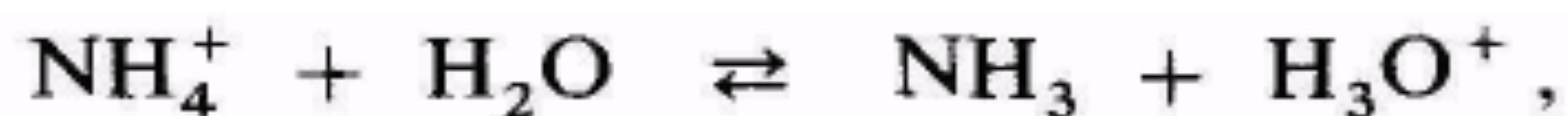
z kterého lze odvodit vztah pro stupeň hydrolyzy:

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_v}{K_A(\text{A}) (c_M)_r}} \quad \begin{aligned} [\text{OH}^-] &= (c_M)_r \gamma = \sqrt{\frac{K_v (c_M)_r}{K_A(\text{A})}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_v}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_v K_A(\text{A})}{(c_M)_r}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} [-\log K_v - \log K_A(\text{A}) + \log (c_M)_r] = \\ &= 7 + \frac{1}{2} [\text{p}K_A(\text{A}) + \log (c_M)_r] \end{aligned}$$

Roztok soli vzniklé ze slabé kyseliny a silné zásady je tím zásaditější, čím větší je koncentrace rozpuštěné soli a čím slabší je příslušná kyselina.

Jako příklad soli silné kyseliny a slabé zásady uvedeme chlorid amonný NH_4Cl . Obdobně jako v předchozím případě pro hydrolytickou reakci, popsanou rovnicí:



lze odvodit výraz pro hydrolytickou konstantu:

$$K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{K_v}{K_B(\text{NH}_3)}$$

a přibližný výraz pro výpočet pH:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}[\text{p}K_B(\text{B}) + \log(c_M)_r]$$

Roztok soli vzniklé ze silné kyseliny a slabé zásady je tím kyselejší, čím větší je výchozí koncentrace soli a čím slabší je příslušná zásada.

Může existovat i sůl vzniklá neutralizací slabé kyseliny slabou zásadou, jako např. octan amonný $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Pro pH roztoku, v němž je rozpuštěna tato sůl, dostaneme:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}[\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) - \text{p}K_B(\text{NH}_3)]$$

Hodnota pH roztoku vzniklého ze soli slabé kyseliny a slabé zásady nezávisí na koncentraci této soli, ale na rozdílu síly kyseliny a zásady, daném rozdílem $\text{p}K_A(\text{A}) - \text{p}K_B(\text{B})$.

Pro sůl $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ je $\text{p}K_A(\text{A}) - \text{p}K_B(\text{B}) = 0$. Hodnota pH roztoku se rozpuštěním této soli nezmění.

PUFRY

Někdy je třeba hodnotu pH nejen znát, ale během nějakého děje *zachovávat* i její konstantní (nebo málo se měnící) hodnotu. Podívejme se, zda existují nějaké roztoky, které si konstantnost hodnoty pH zachovávají.

Bylo zjištěno, že nejlepší **tlumicí schopnost** (čili **maximální pufrační kapacitu**) má pufr, který je tvořen slabou kyselinou (nebo slabou zásadou) a její solí v poměru 1:1.

Zvýšíme-li v něm koncentraci OH^- iontů, poruší se rovnováha daná iontovým produktem vody. K jejímu znovuuustavení dojde spojením většiny přidaných OH^- iontů s ekvivalentním množstvím H_3O^+ iontů za vzniku nedisociovaných molekul vody. *Úbytek hydroxoniových iontů* vede k porušení disociační rovnováhy slabé kyseliny. Ta se opět ustaví tím, že část molekul slabé kyseliny disociuje na příslušné ionty. Koncentrace hydroxoniových iontů se tím doplní téměř na původní hodnotu — pH roztoku zůstane prakticky konstantní.

Zvýšíme-li naopak v tomto roztoku koncentraci H_3O^+ iontů (přidáním silné kyseliny), porušíme disociační rovnováhu slabé kyseliny, která se znovu ustaví tak, že se část přidaných hydroxoniových iontů sloučí s anionty slabé kyseliny na nedisociované molekuly této kyseliny, a tím z roztoku vymizí. Část hydroxoniových iontů, která tímto způsobem z roztoku vymizí, je malá, neboť i koncentrace aniontů kyseliny, jež jsou této reakci k dispozici, je rovněž malá. Zbylé hydroxoniové ionty zůstanou v roztoku a způsobí změnu jeho pH. ***Lze tedy říci, že slabá kyselina je schopna tlumit výkyvy pH způsobené přidáním OH^- iontů, nikoli však výkyvy způsobené přidáním iontů H_3O^+ .***

Aby roztok tlumil výkyvy pH způsobené přidáním *jak OH^-* , tak i H_3O^+ iontů, musíme v něm zvýšit koncentraci aniontů slabé kyseliny. To nejsnáze provedeme přidáním soli této kyseliny.

Je-li pufrem např. kyselina octová spolu s octanem sodným, platí pro koncentraci hydroxoniových iontů z disociační rovnováhy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Na rovnovážné koncentraci nedisociovaných molekul, které se v této rovnici vyskytují, se podílejí jednak nedisociované molekuly kyseliny, kterých je $(c_{\text{kys}})_r(1 - \alpha)$, jednak molekuly, vzniklé hydrolýzou ze soli, kterých je $(c_{\text{sůl}})_r\gamma$. Na rovnovážné koncentraci aniontů se podílejí ty anionty, které vznikly disociací kyseliny (je jich $(c_{\text{kys}})_r\alpha$), a dále anionty soli, které nezhydrolyzovaly (těch je $(c_{\text{sůl}})_r(1 - \gamma)$).

Hledané rovnovážné koncentrace lze tedy vyjádřit rovnicemi:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= (c_{\text{kys}})_r(1 - \alpha) + (c_{\text{sůl}})_r\gamma \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= (c_{\text{kys}})_r\alpha + (c_{\text{sůl}})_r(1 - \gamma) \end{aligned}$$

Je-li kyselina slabá a není-li roztok příliš zředěný, je disociační stupeň i stupeň hydrolýzy velmi malý ($\alpha \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 0$). Pak se předchozí rovnice zjednoduší na:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq (c_{\text{kys}})_r \quad \text{a} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = (c_{\text{sůl}})_r$$

Lze tedy psát

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A(\text{A}) \frac{(c_{\text{kys}})_r}{(c_{\text{sůl}})_r} \quad \text{čili zlogaritmováním} \quad \text{pH} = \text{p}K_A(\text{A}) + \log \frac{(c_{\text{sůl}})_r}{(c_{\text{kys}})_r},$$

který slouží k výpočtu pH pufru složeného ze slabé kyseliny a její soli. Tato rovnice je známa jako **rovnice Hendersonova Haselbalchova**.

Pro pufr, který je tvořen slabou zásadou a její solí, platí analogický vztah:

$$\text{pH} = \text{p}K_v - \text{p}K_B(\text{B}) - \log \frac{(c_{\text{sůl}})_r}{(c_{\text{báze}})_r}$$

vraťme se nyní zpět k “tdn” :

Typ práce	intenzivní	Extenzivní část	Diferenciál
Mechanická práce			
Objemová	$-P$	V	$-P dV$
Elastická	f	L	$f dL$
Gravitační	$\psi=g.h$	$m=\sum m_i n_i$	ψdm
Povrchová	γ	A_S	$g dA_S$
Elektromagnetická práce			
Přenos náboje	φ_i	Q_i	$\varphi_i dQ_i$
Elektrická polarizace	E	$p (m)$	$E.dp$
Magnetická polarizace	B	m	$B.dm$
Chemická práce			
Reakce	μ_i	n_i	$\mu_i dn_i$

Obecné LegendrEROVY transformace

$$U(S, V, n) = TS - PV + \mu n$$

$$H(S, P, n) = TS + \mu n$$

$$A(T, V, n) = -PV + \mu n$$

$$G(T, P, n) = \mu n$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i + XdY$$

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i + XY = f(S, V, [n_i], Y)$$

$$H = U + PV = TS + \sum \mu_i n_i + XY = f(S, P, [n_i], Y)$$

$$A = U - TS = -PV + \sum \mu_i n_i + XY = f(T, V, [n_i], Y)$$

$$G = U + TS - PV = \sum \mu_i n_i + XY = f(T, P, [n_i], Y)$$

$$U[X] = U - XY = TS - PV + \sum \mu_i n_i = f(S, V, [n_i], X)$$

$$H[X] = H - XY = TS + \sum \mu_i n_i = f(S, P, [n_i], X)$$

$$A[X] = A - XY = -PV + \sum \mu_i n_i = f(T, V, [n_i], X)$$

$$G[X] = G - XY = \sum \mu_i n_i = f(T, P, [n_i], X)$$

Transformed $\Delta G'$ values

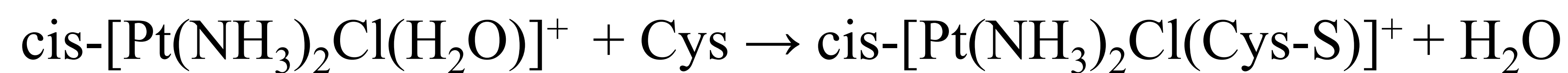
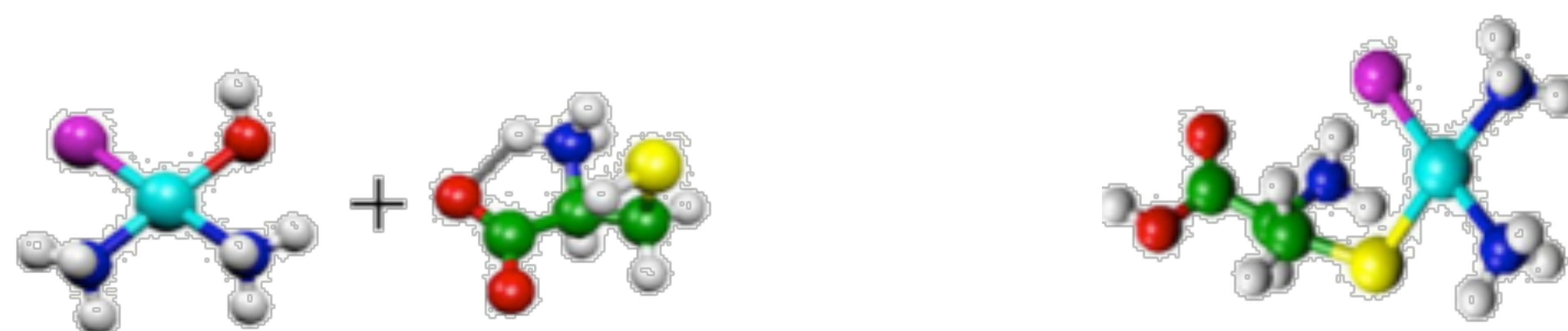
$$G' = G - n_e (H^+) \mu(H^+) \quad \text{Legendreova transformace} \quad \text{pH = const.}$$

R. Alberty, J. Biol. Chem. 243,1337 (1968)

$$K' = \frac{(\sum [C])(\sum [D])}{(\sum [A])(\sum [B])}$$

$$\Delta G'^{\circ} = -RT \ln K'$$

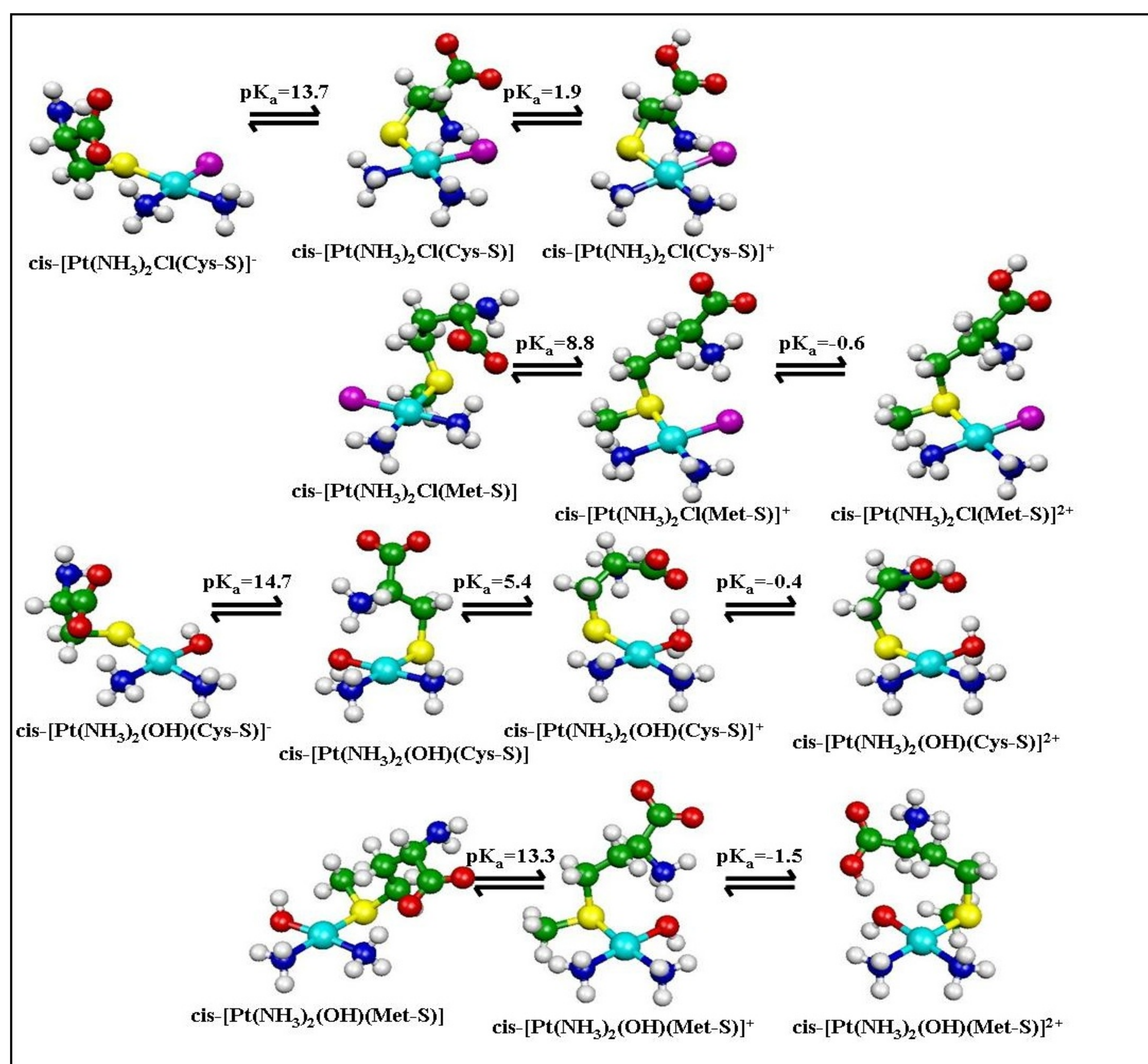
An example:



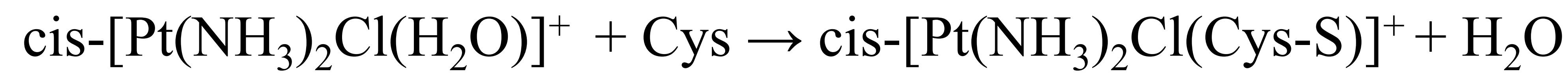
$\sum[X]$ comprises two forms of the reactant Pt-complex:

- ❖ $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$ and $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{OH})]$
- ❖ four different states of cysteine: protonated Cys^+ , neutral Cys , and two deprotonated forms: Cys^- and Cys^{2-}
- ❖ water as H_3O^+ , H_2O , and OH^-
- ❖ $\text{Pt}(\text{Cys-S})$ complex in $1+$, neutral, and $1-$ charged forms

e) pK_a –of Pt(II) complexes in implicit water



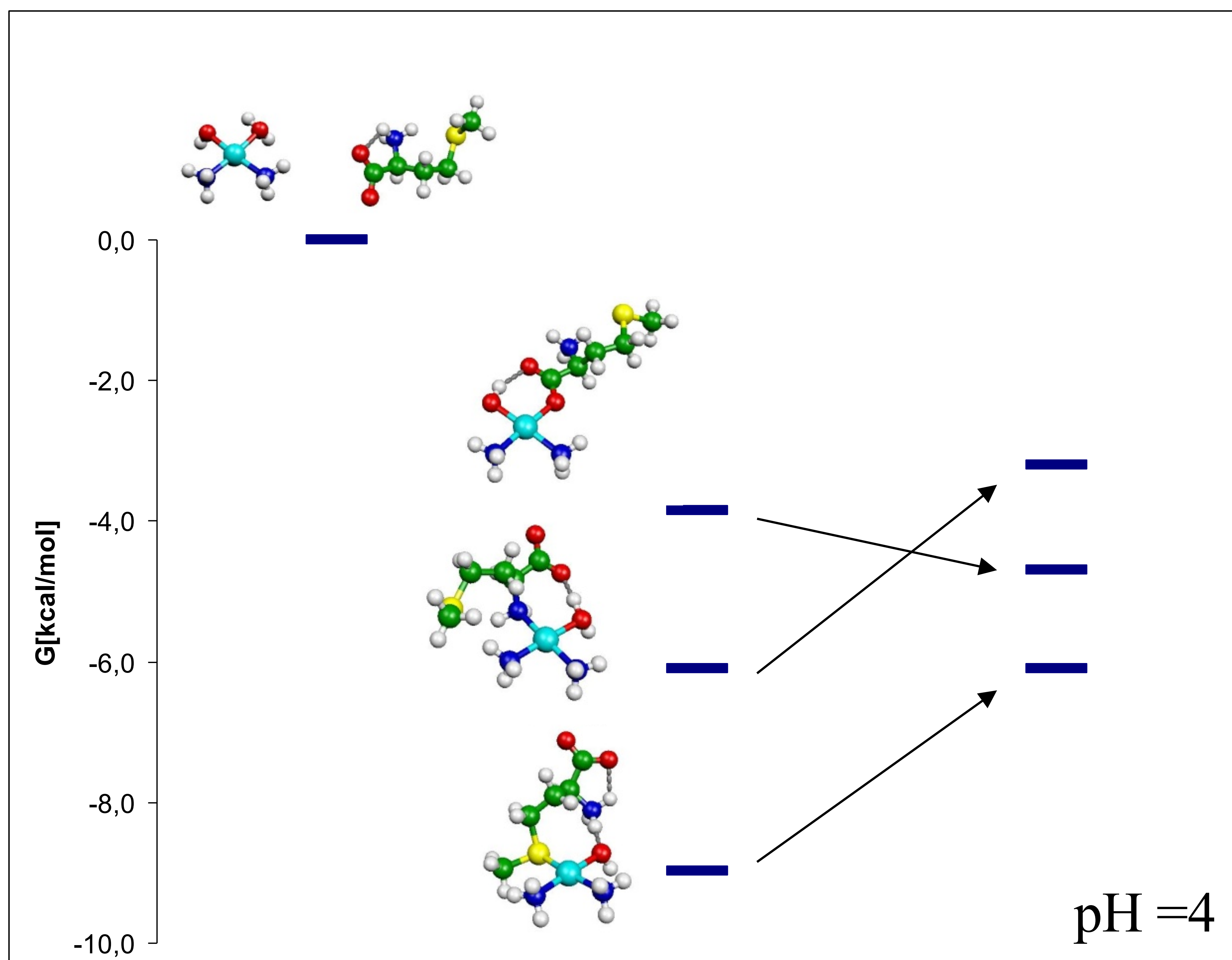
An example:



$\sum[X]$ comprises two forms of the reactant Pt-complex:

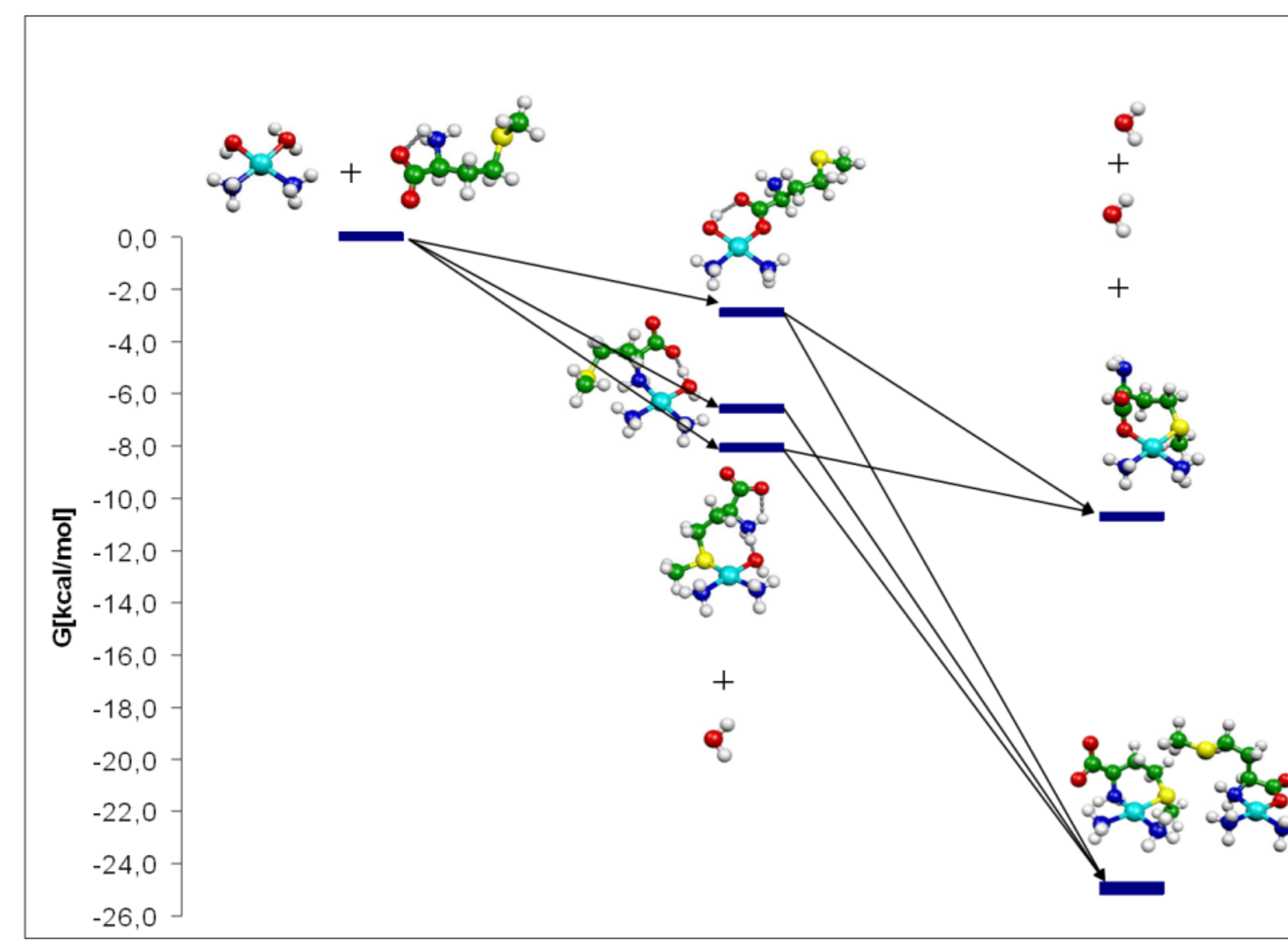
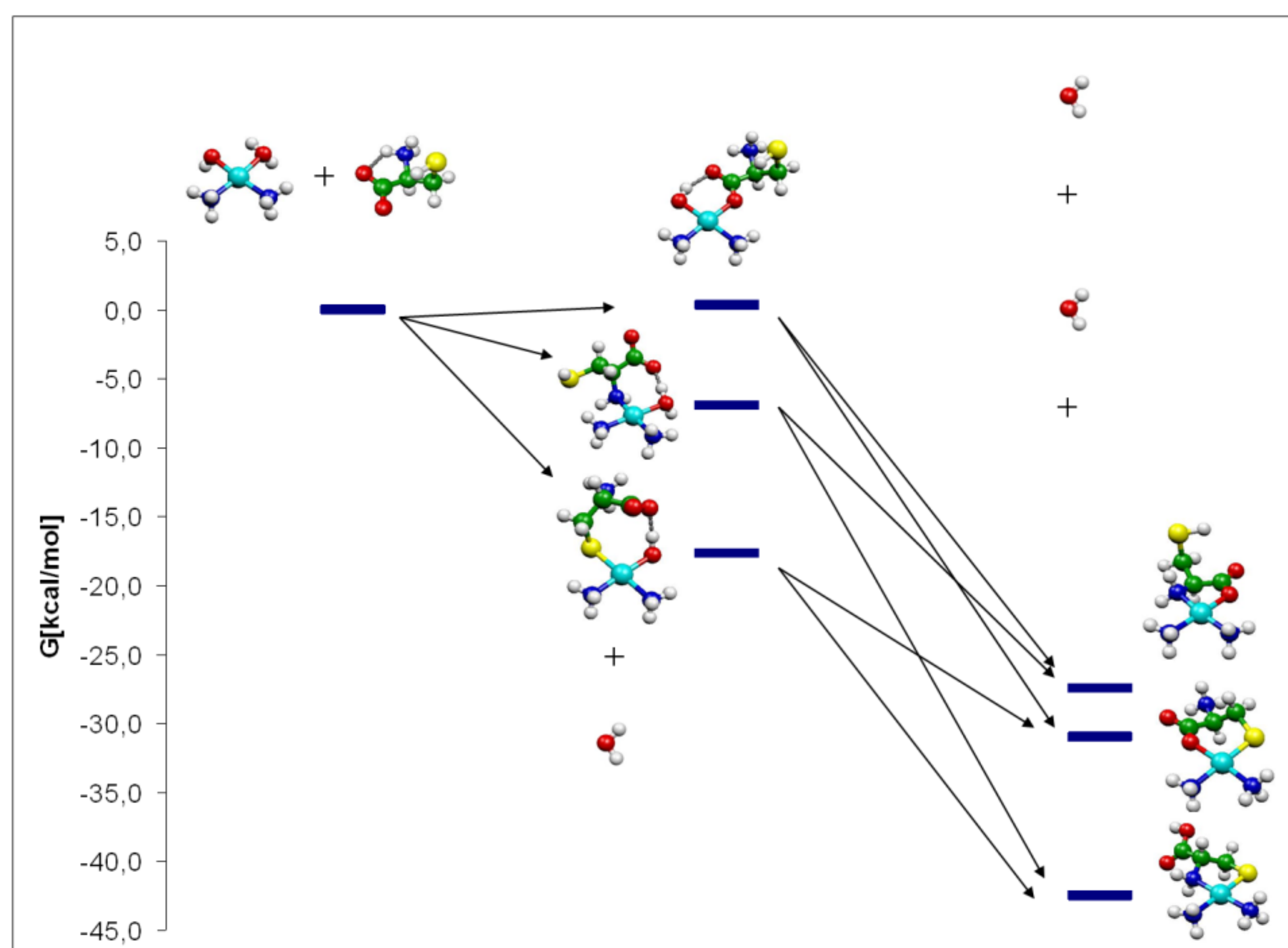
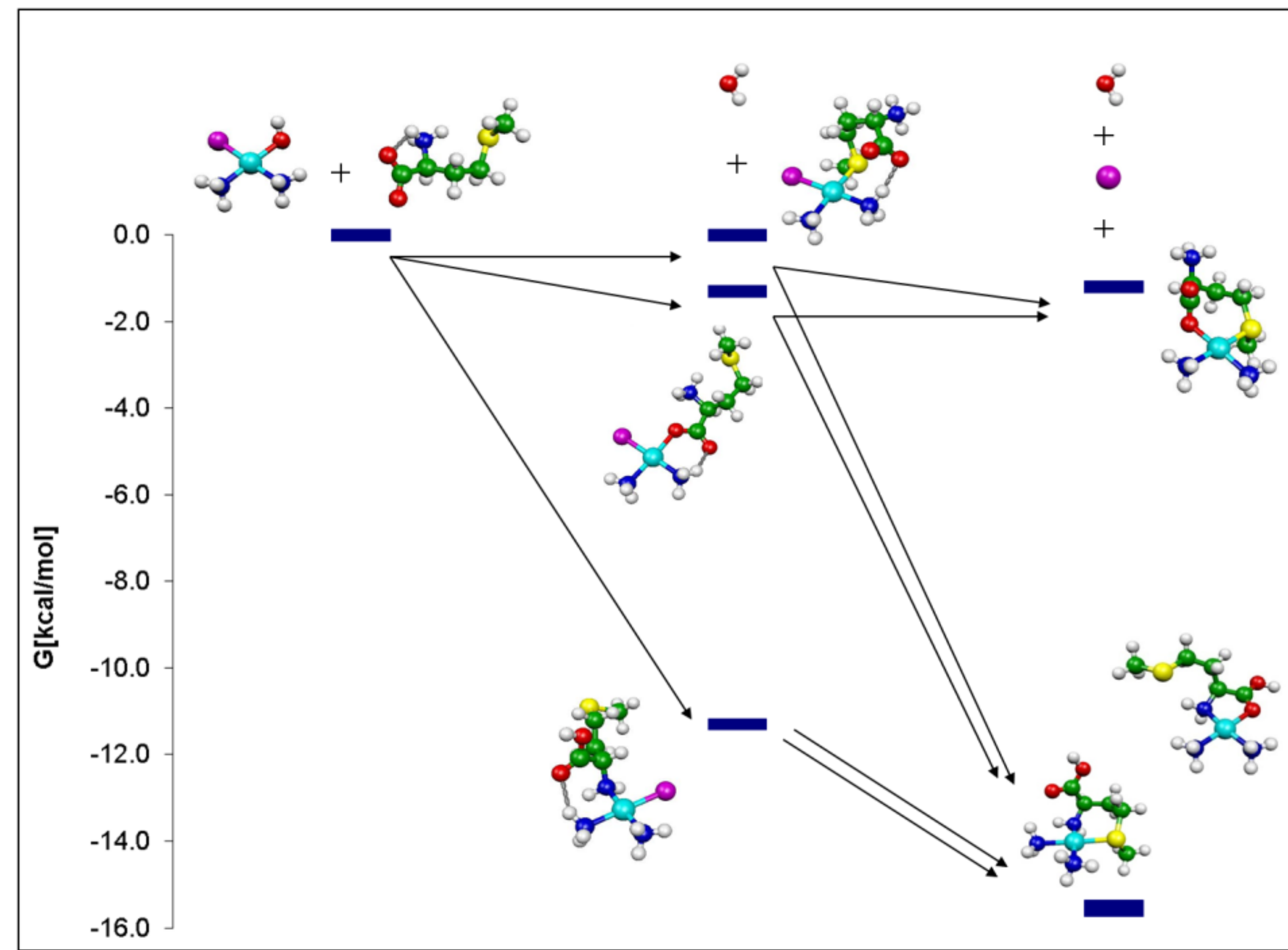
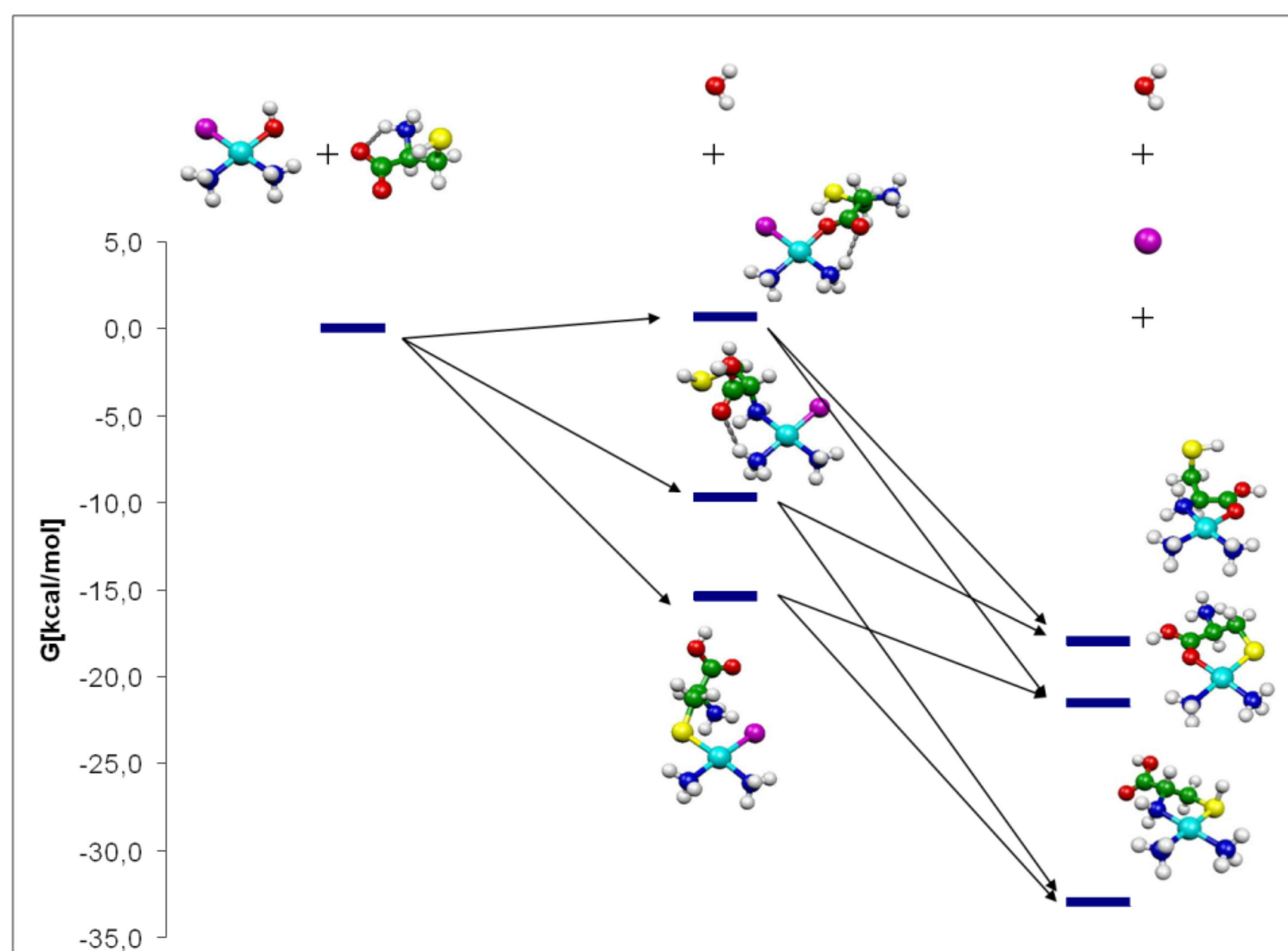
- ❖ $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$ and $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{OH})]$
- ❖ four different states of cysteine: protonated Cys^+ , neutral Cys , and two deprotonated forms: Cys^- and Cys^{2-}
- ❖ water as H_3O^+ , H_2O , and OH^-
- ❖ $\text{Pt}(\text{Cys-S})$ complex in 1+ , neutral, and 1- charged forms

$$K' = \frac{[\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{Cys-S})]^+].[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+].[\text{Cys}]} \times \frac{\left\{ 1 + \frac{K_A^{(\text{OH}^-)}}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_A^{(\text{H}_3\text{O}^+)}} \right\}}{\left\{ 1 + \frac{K_A^{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{OH})]}}{[\text{H}^+]} \right\}} \times \frac{\left\{ 1 + \frac{K_A^{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{Cys-S})]}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_A^{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{Cys-S})]} \cdot K_A^{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{Cys-S})]^-}}{[\text{H}^+]^2} \right\}}{\left\{ 1 + \frac{K_A^{(\text{Cys}^-)}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_A^{(\text{Cys}^-)} \cdot K_A^{(\text{Cys}^{2-})}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_A^{(\text{Cys}^+)}} \right\}}$$





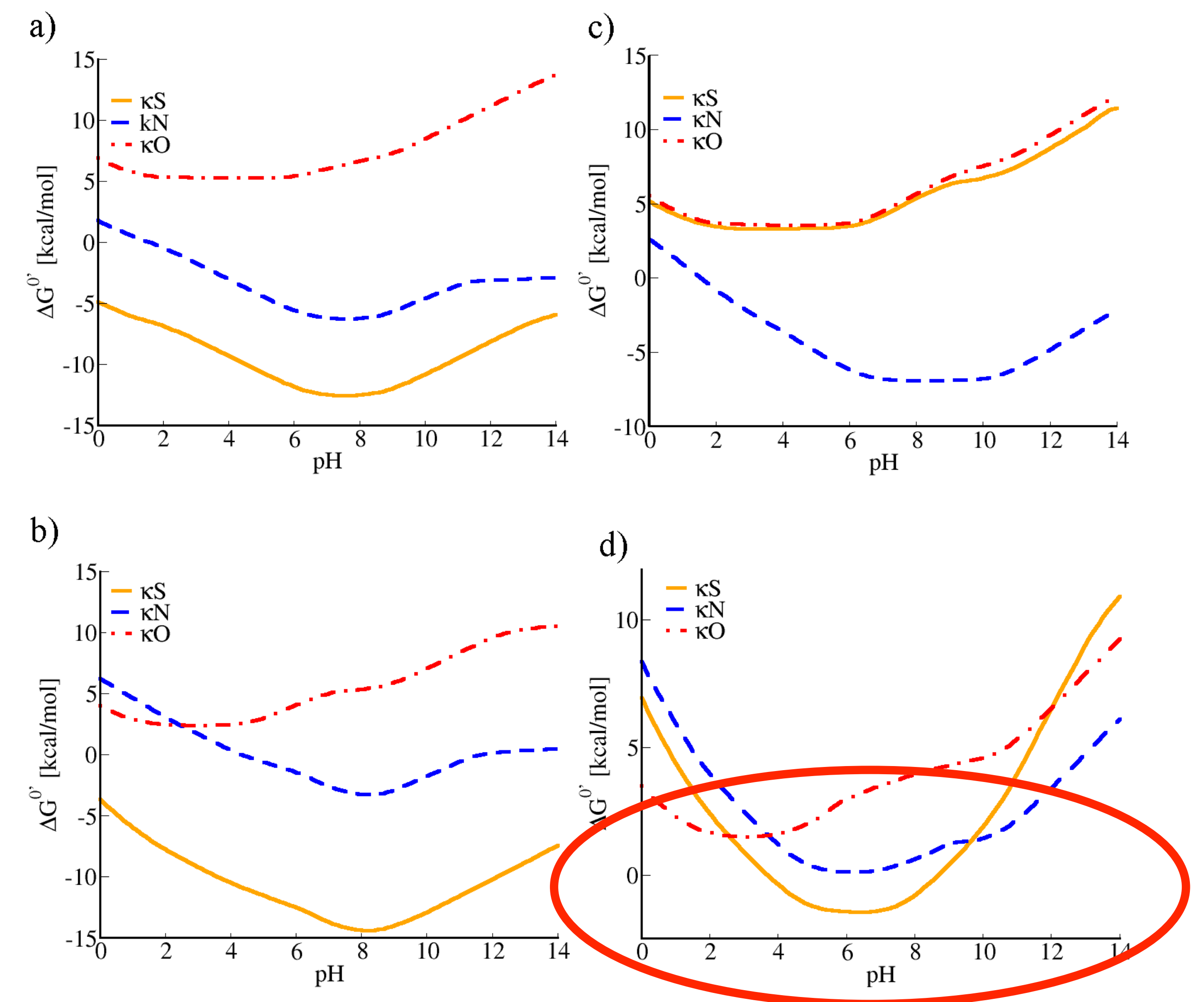
... pH = 7



$$\Delta G^{0'} = f([H^+])$$

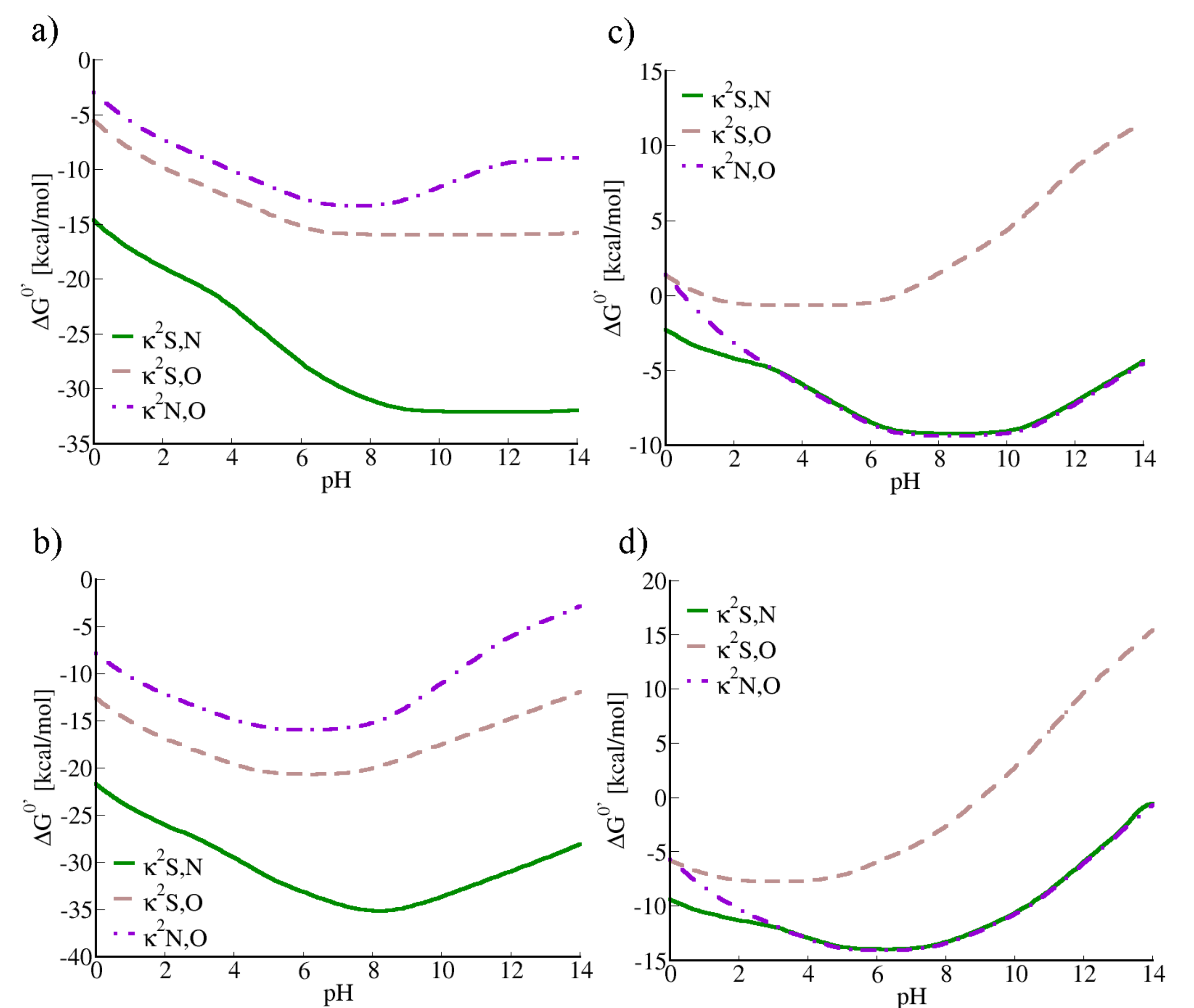
pH dependence of the $\Delta G^{0'}$ (T,p,pH) of the reaction of:

- a) mono-aquated cisplatin with cysteine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Cys} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{Cys})]^+ + \text{H}_2\text{O}$.
 b) di-aquated cisplatin with cysteine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Cys} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{OH}(\text{Cys})]^+ + \text{H}_2\text{O}$
 c) mono-aquated cisplatin with methionine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Met} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{Met})]^+ + \text{H}_2\text{O}$
 d) di-aquated cisplatin with methionine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Met} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{OH}(\text{Met})]^+ + \text{H}_2\text{O}$



pH dependence of the $\Delta G^{0'}$ (T,p,pH) of the total reaction of:

- a) mono-aquated cisplatin with cysteine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Cys} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cys})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$.
 b) di-aquated cisplatin with cysteine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Cys} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cys})]^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$
 c) mono-aquated cisplatin with methionine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Met} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Met})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$
 d) di-aquated cisplatin with methionine $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{Met} \rightarrow \text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Met})]^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$



ELEKTROLÝZA V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ

Ze základních elektrochemických pojmů, které zavedl již Faraday, jsme se dosud setkali s pojmy ion, kation, anion a elektrolyt.

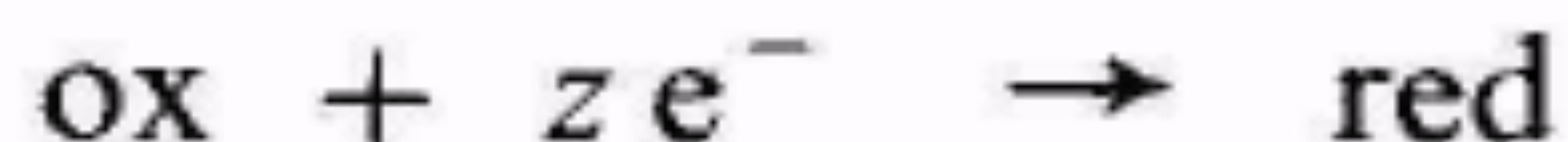
Látky, které mají schopnost vést elektrický proud, nazýváme **vodiče**.

U vodičů první třídy (kovů) je náboj přenášen elektrony, jejich elektrický odpor s rostoucí teplotou stoupá.

U vodičů druhé třídy (elektrolytů) je náboj přenášen putováním čili migrací iontů v elektrickém poli, odpor vodičů druhé třídy s rostoucí teplotou klesá.

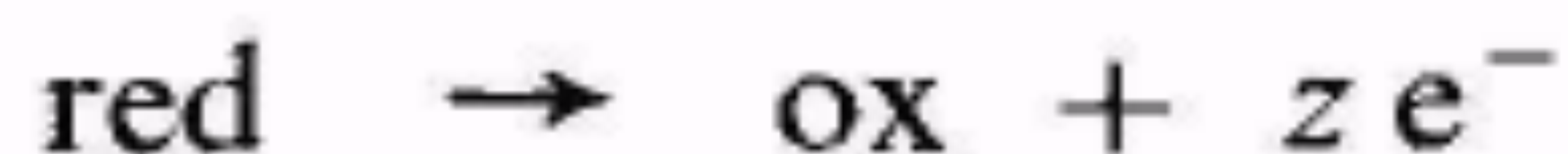
Způsob vedení proudu vodiči první třídy je jiný než u vodičů druhé třídy. Katodou je do elektrolytu přiváděn proud ve formě elektronů, v elektrolytu přenášejí náboj ionty a z anody jsou opět odváděny elektrony. Musí tedy v místech styku vodičů první a druhé třídy docházet při průchodu elektrického proudu k chemickým změnám, k **elektrolýze**.

Na katodě je elektron, přiváděný zvnějšku, předán iontu nebo molekule v roztoku. Protože chemický děj, při kterém látka přijímá elektron, se nazývá **redukce**, znamená to, že *na katodě dochází vždy k redukci látek*:



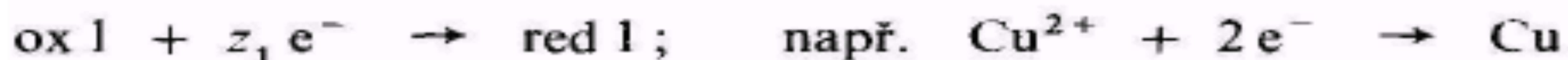
ox a red jsou oxidovaná a redukováná forma látky, **z** je počet přenesených elektronů (nábojové číslo).

Anoda elektrony od iontů nebo molekul přijímá. Chemický děj, při kterém látky elektrony ztrácejí, se nazývá **oxidace**. *Na anodě tedy vždy dochází k oxidaci iontů nebo molekul:*

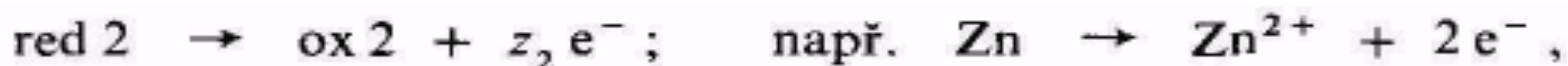


Uvedené oxidační nebo redukční děje **nemohou probíhat izolovaně**, ale (obdobně jako u dějů acidobazických) vždy proběhne děj oxidační i redukční současně (počet vyměněných elektronů v obou dílčích dějích musí být stejný).

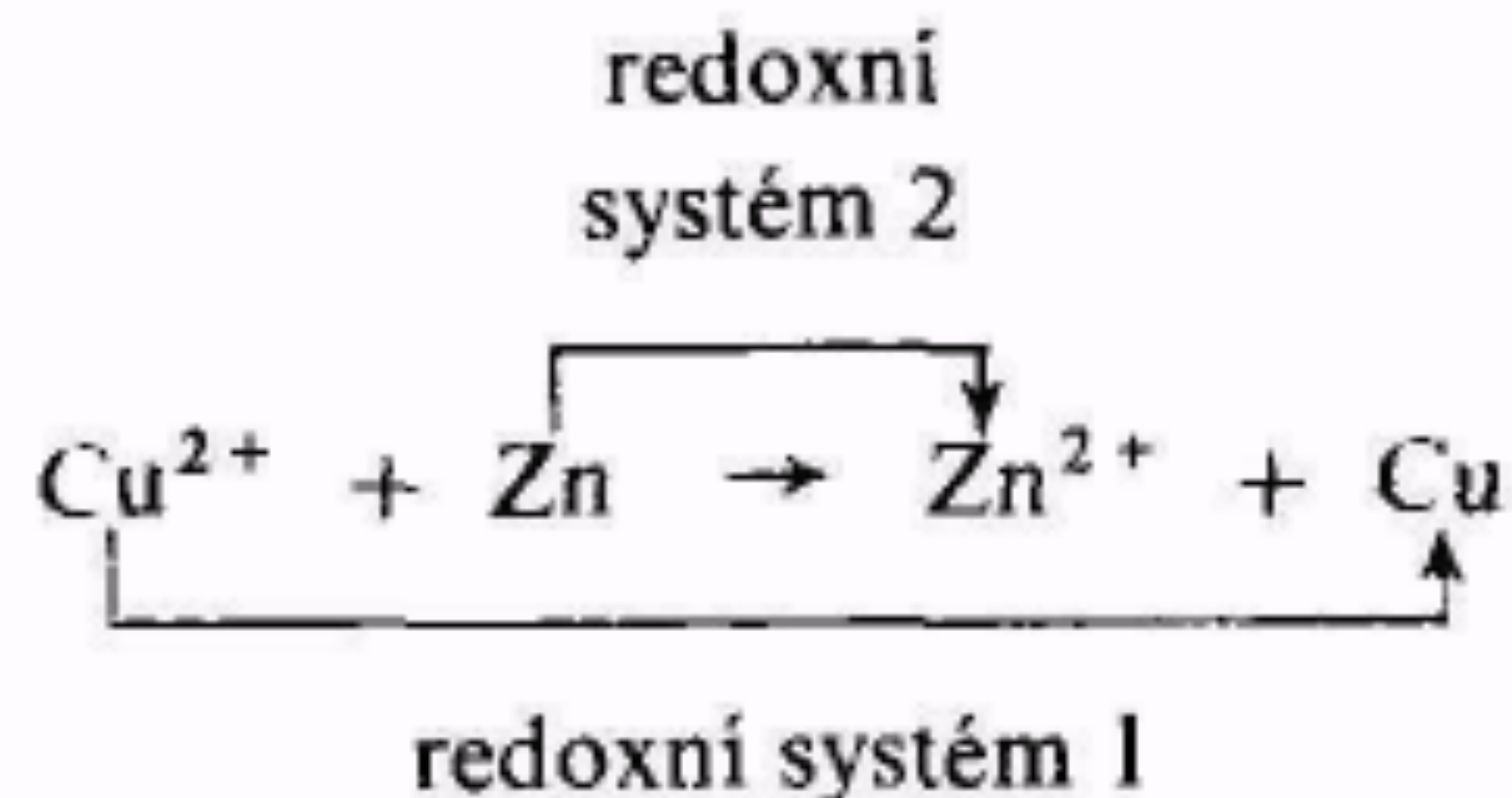
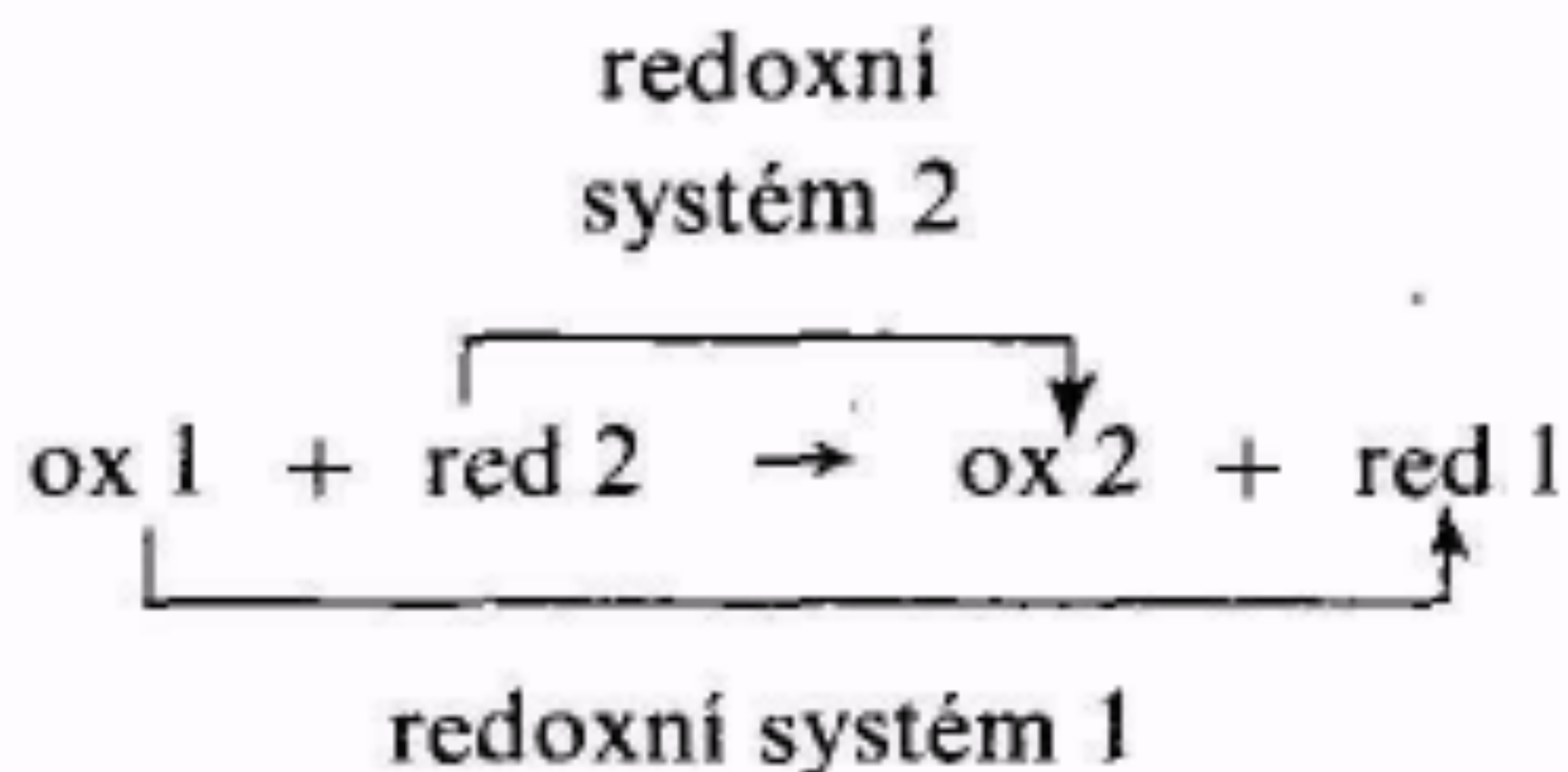
Probíhá-li na katodě redukční děj:



a na anodě děj oxidační:



proběhne v celém systému redukčně-oxidační (redoxní) děj:



Kvantitativní stránku elektrolýzy studoval Faraday a formuloval ji ve svých dvou **zákonech elektrolýzy**, které dnes shrnujeme do jediného vztahu:

Podle Faradaye je *množství látky přeměněné při elektrolýze na elektrodě vyjádřené hmotností m přímo úměrné prošlému náboji Q* :

$$m = AQ,$$

kde A je konstanta zvaná *elektrochemický ekvivalent*, pro niž lze odvodit vztah:

$$A = \frac{M}{z e N_A} = \frac{M}{zF}$$

M je molární hmotnost, z je počet elektronů potřebných k oxidaci/redukci jedné částice a F je Faradayův náboj [$F = (9,648456 \pm 0,000027) \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Je-li elektrický proud procházející roztokem konstantní, lze náboj nahradit součinem proudu a času ($Q = It$) a po dosazení za A dostaneme nejznámější podobu **Faradayova zákona**:

$$m = \frac{MIt}{zF}$$

ELEKTRODOVÉ ROVNOVÁHY

Rovnovážné napětí článků

Širší význam pojmu elektroda zahrnuje *soustavu tvořenou vodičem prvního a druhého druhu*, mezi kterými může probíhat **elektrodový děj** (tj. děj spojený s přenosem náboje přes fázové rozhraní se přenášejí buď elektrony, nebo ionty).

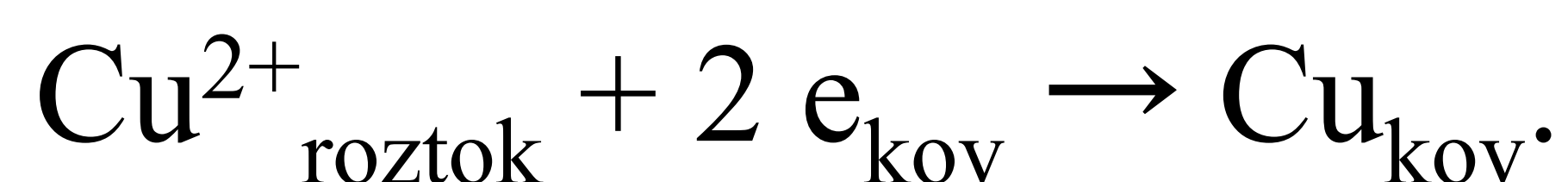
Tato soustava se nazývá též **poločlánek**. Může jím být např. kov ponořený do roztoku elektrolytu obsahující kationty tohoto kovu.

Při ponoření kovu (např. mědi) do roztoku elektrolytu se projeví

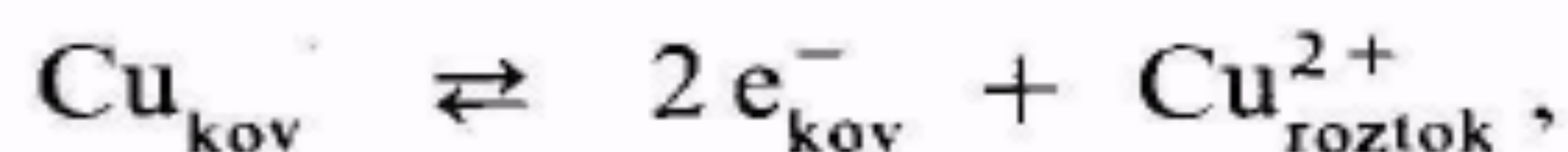
- jednak snaha kovu „se rozpouštět“ (do roztoku přecházejí kationty kovu), zatímco odpovídající množství elektronů zůstává v pevné fázi jde o oxidaci atomů mědi



- jednak snaha kationtů z roztoku začlenit se do krystalické struktury kovu (kompenzující anionty zůstávají v roztoku v bezprostřední blízkosti fázového rozhraní — tento děj je redukcí měďnatých kationtů z roztoku



Prvním z obou dějů získává kov vzhledem k roztoku záporný náboj, druhý vede ke stavu opačnému. Na fázovém rozhraní se ustaví rovnováha popsaná v našem případě rovnicí



která je příčinou vzniku určitého **potenciálového rozdílu** mezi kovem a roztokem.

Tento potenciálový rozdíl však *nelze měřit*, neboť připojením měřidla by na fázových rozhraních jeho přívodů a měřené soustavy vznikly další potenciálové rozdíly a měřili bychom jejich součet.

Spojením dvou vhodných poločlánků lze získat **galvanický článek**, schopný produkovat *elektrickou práci*.

- Vnitřní okruh galvanického článku je tvořen *dvěma kovy* (které nejsou v přímém kontaktu) a *elektrolytovým systémem*. V článku může být jeden společný elektrolyt nebo je v každém poločlánku elektrolyt jiný a je zabezpečeno takové jejich vodivé spojení, aby se navzájem nemísily (např. přes diafragmu nebo pomocí solného můstku).
- Ve vnějším okruhu je zařízení k získávání elektrické práce nebo měřicí zařízení.

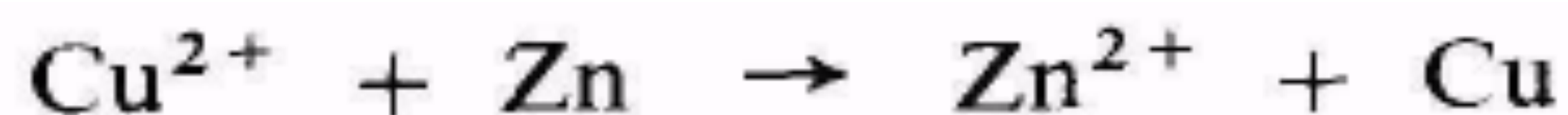
Mezi přívody článku lze naměřit určitý potenciálový rozdíl. Je-li článek v termodynamické rovnováze (neodebíráme z něj žádný proud), je změřený potenciálový rozdíl roven **rovnovážnému napětí článku U** .

Vybíjíme-li článek přes vnější odpor R proudem I , pak na přívodech článku (na jeho svorkách) změříme **svorkové napětí** U_{sv} ($U_{sv} = RI$), které je o člen $R_{vn}I$ (R_{vn} je vnitřní odpor článku) menší než napětí rovnovážné:

$$U = U_{sv} + R_{vn}I = (R + R_{vn})I$$

Je zřejmé, že rovnovážné napětí U se skládá z několika potenciálových rozdílů existujících na všech fázových rozhraních v článku. Obecně nutno uvažovat potenciálové rozdíly v každém poločlánku, dále na styku různých elektrolytů a na spojení vnitřního a vnějšího okruhu článku.

Mějme opět redoxní děj popsany rovnicí:



Jde o *rozpouštění* kovového zinku, ponořeného do roztoku mědnatých iontů za současného vylučování kovové mědi na povrchu zinku. Tento děj je *samovolný*, Gibbsova energie při něm klesá ($dG < 0$).

Elektrochemická článková reakce spojená s průchodem proudu začne probíhat po uzavření vnějšího okruhu.

Dá se ukázat, že elektrická práce produkovaná článkem (daná součinem rovnovážného napětí U a přeneseného náboje $2F$) se rovná afinitě příslušného chemického děje:

$$-2FU = \Delta G = \mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Zn}}$$

Rozepíšeme-li chemické potenciály na členy se standardními potenciály μ° a členy s aktivitami (s přihlédnutím k tomu, že látky v pevné fázi jsou ve svých standardních stavech, tj. $\mu_{\text{Cu}} = \mu^{\circ}_{\text{Cu}}$, $\mu_{\text{Zn}} = \mu^{\circ}_{\text{Zn}}$), dostaneme:

$$U = \frac{\mu^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} + \mu^{\circ}_{\text{Zn}} - \mu^{\circ}_{\text{Cu}} - \mu^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Elektrodový Potenciál. Typy Elektrod

Rozdělme pravou stranu předcházející rovnice na dvě části tak, aby každá obsahovala jen členy týkající se jedné elektrody:

$$U = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}}^{\circ}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(\frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Zn}}^{\circ}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

Označme:

$$\frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}}^{\circ}}{2F} = \pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ};$$

$$\frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Zn}}^{\circ}}{2F} = \pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ};$$

$$\pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}};$$

$$\pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Pro rovnovážné napětí (Daniellova) článku pak dostaneme jednoduchý vztah:

$$U = \pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Rovnovážné napětí článku U je dáno rozdílem potenciálů π jednotlivých elektrod. Absolutní hodnoty potenciálů $\pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ a $\pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ nelze přímo stanovit (obsahují členy se standardními potenciály, jejichž hodnota závisí na volbě standardního stavu), ***lze je však navzájem porovnávat.***

Za srovnávací byla zvolena **standardní vodíková elektroda**, pro jejíž π° byla při všech teplotách definitivně stanovena nulová hodnota.

Nyní lze definovat novou veličinu charakterizující i -tou elektrodu, nazvanou elektrodový potenciál E .

Je to rovnovážné napětí článku, sestaveného z i -té elektrody a ze standardní vodíkové elektrody:

$$E_i = U_i = \pi_i - \pi_{\text{st. vod.}}^\circ$$

Pro elektrodový potenciál zinkové a měděné elektrody dostaneme:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Rovnice tohoto typu odvodil poprvé *Nernst*; podle něho se rovnice nyní nazývají.

Pro elektrodový potenciál elektrody, na níž se ustaví redoxní elektrodová rovnováha „ $\text{ox} \rightarrow z \cdot \text{e}^- + \text{red}$ “ lze odvodit **Nernstovu rovnici** v obecném tvaru:

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

z je počet elektronů vyměněných při redoxním ději, a_{ox} , a_{red} jsou aktivity oxidované a redukované formy a $E_{\text{ox/red}}^{\circ}$ je standardní elektronový potenciál.

Tento standardní potenciál je přímo roven elektrodovému potenciálu $E_{\text{ox/red}}$ v případě, že poměr aktivit oxidované a redukované formy je jednotkový [je-li $(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) = 1$, pak $\ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) = 0$, tedy $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ}$].

Typy elektrod

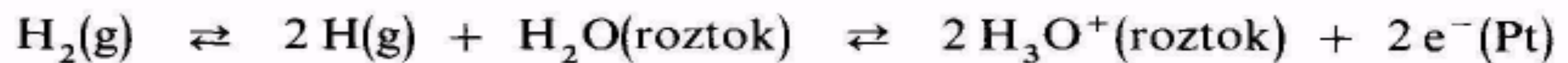
Podle materiálu elektrody a druhu roztoku, do něhož je ponořena, rozlišujeme elektrody prvního druhu, druhého druhu, redukčně-oxidační (redox) a iontově selektivní.

Elektrodou prvního druhu — kationtovou — je např. **elektroda stříbrná**, kde mezi kovem a ionty v roztoku se ustaví rovnováha $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$. Nernstova rovnice pro tuto elektrodu má tvar:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Tuto elektrodu tvoří stříbrný plíšek, ponořený do roztoku obsahujícího stříbrné ionty.

Mezi elektrody prvního druhu patří i **elektroda vodíková**. Je tvořena platinovým plíškem, pokrytým platinovou černí, a sycena plynným vodíkem pod určitým relativním tlakem $(p_{H_2})_r$. Na platinové černi se ustaví rovnováha mezi molekulami a atomy vodíku, které se účastní vlastního elektrodového děje. To lze vystihnout:



Aktivitu redukované formy a_H lze vyjádřit z disociační rovnováhy molekulového vodíku $K_D = a_H^2/a_{H_2}$, ve které a_{H_2} je úměrná relativnímu tlaku, pod kterým je elektroda sycena ($a_{H_2} = k'(p_{H_2})_r$):

$$a_H = \sqrt{K_D a_{H_2}} = \sqrt{K_D k'(p_{H_2})_r} = k \sqrt{(p_{H_2})_r}$$

Dosazením do obecné Nerstovy rovnice a shrnutím konstantních členů do E° (podle definice je nulový) dostaneme:

$$E_{H_3O^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O^+}}{\sqrt{(p_{H_2})_r}}$$

Sytíme-li vodíkovou elektrodu pod atmosférickým tlakem (tj. pod tlakem 101 325 Pa), je relativní tlak jednotkový; pak Nerstovu rovnici pro tuto elektrodu můžeme psát ve tvaru:

$$\begin{aligned} E_{H_3O^+/H_2} &= \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} = \frac{2,303RT}{F} \log a_{H_3O^+} = \\ &= -\frac{2,303RT}{F} \text{pH} = -0,059 2 \text{pH} \end{aligned}$$

Člen $2,303RT/F$ má při $25^\circ C$ hodnotu $0,0592 V$.

Z rovnice je vidět, že *potenciál vodíkové elektrody klesá úměrně se vzrůstajícím pH roztoku.*

Lze ji proto použít k měření pH.

Mezi elektrody prvního druhu patří také **elektrody aniontové** (např. elektroda chlorová) a **amalgámové**.

Elektrody druhého druhu jsou tvořeny kovem, pokrytým jeho málo rozpustnou solí a ponořeným do roztoku, který obsahuje stejný anion jako tato sůl. Příkladem může být **elektroda argentchloridová**. Je to stříbrná elektroda potažená vrstvičkou chloridu stříbrného, ponořená do roztoku obsahujícího chloridové anionty.

Aktivita stříbrných iontů je nepřímo úměrná aktivitě chloridových iontů. Konstantou úměrnosti je produkt rozpustnosti, tedy $(a_{Ag^+}) = P_{AgCl}/(a_{Cl^-})$. Po dosazení do Nernstovy rovnice dostaneme:

$$\begin{aligned} E_{AgCl/Ag} &= E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = \\ &= \underbrace{E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln P_{AgCl}}_{E_{AgCl/Ag}^\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = E_{AgCl/Ag}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \end{aligned}$$

Standardní potenciál argentchloridové elektrody tedy v sobě zahrnuje standardní potenciál stříbrné elektrody a člen s produktem rozpustnosti AgCl.

Elektroda druhého druhu je **elektroda kalomelová**. Je tvořena rtuť, která je pokryta málo rozpustným chloridem rtuťným Hg_2Cl_2 (kalomelem) a převrstvena roztokem chloridu draselného.

Kalomelová elektroda je snadno realizovatelná a její potenciál je dobře reprodukovatelný, proto se používá při potenciometrických měřeních jako **elektroda referentní (srovnávací)**.

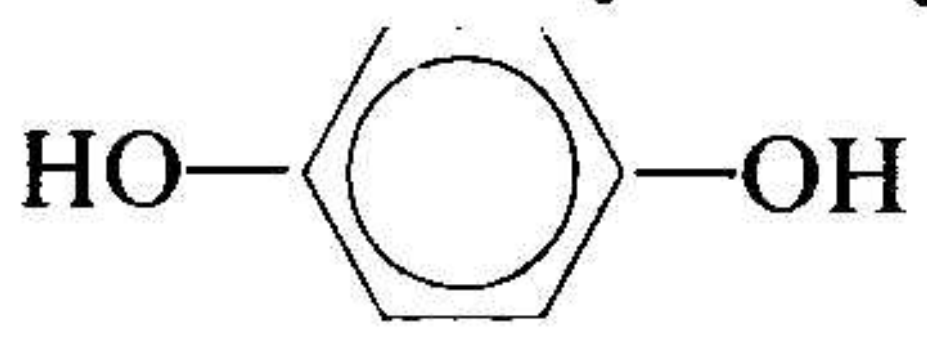
Elektrody redukčně-oxidační jsou tvořeny elektrodou z ušlechtilého kovu (platiny), jež je ponořena do roztoku obsahujícího oxidovanou i redukovanou formu dané látky. Na rozdíl od předchozích druhů elektrod zde vlastní kovová elektroda pouze zprostředkuje přenos elektronů a **obě formy látky (oxidovaná i redukovaná) jsou ionty**, které jsou v roztoku. Oxidovaná forma má snahu přijímat na elektrodě elektrony a redukovat se, redukovaná forma má tendenci opačnou. Každá z těchto tendencí je úměrná aktivitě příslušné formy v roztoku. Potenciál redoxní elektrody, např. **ferro-ferri elektrody**, charakterizované elektrodovou rovnováhou $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$, lze vyjádřit rovnicí:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

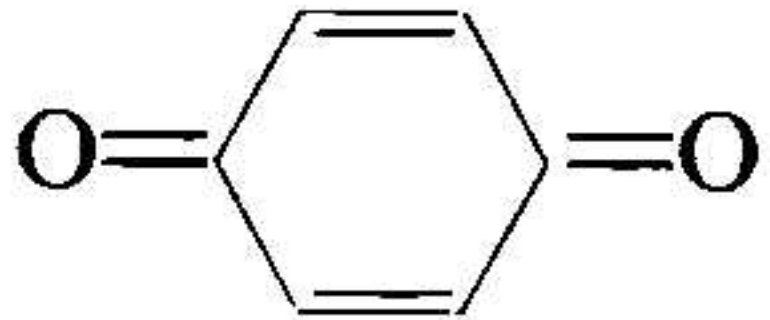
$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ je standardní elektrodový potenciál této elektrody.

Protože první formulaci vztahu pro elektrodový potenciál redoxních elektrod provedl Peters, nazývají se tyto **rovnice Nernstovy-Petersovy**.

Zajímavou a často používanou redoxní elektrodou je **elektroda chinhydronová**.

Chinhydron je ekvimolární směs chinonu a hydrochinonu. Hydrochinon ( označme ho H_2Ch) je slabá kyselina, charakterizovaná disociační konstantou:

$$K_A(H_2Ch) = \frac{(a_{Ch^{2-}})(a_{H_3O^+})^2}{a_{H_2Ch}}$$

Anion hydrochinonu Ch^{2-} je redukována forma, která je v rovnováze s formou oxidovanou, tvořenou chinonem  (označme ho Ch). Pro potenciál chinhydronové elektrody tedy platí:

$$E_{chin} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ch}}{a_{Ch^{2-}}} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ch}(a_{H_3O^+})^2}{K_A(H_2Ch) a_{H_2Ch}}$$

Po spojení všech členů, které jsou konstantní, lze rovnici upravit na tvar:

$$E_{chin} = E_{chin}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} = E_{chin}^\circ - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}$$

Závislost potenciálu chinhydronové elektrody na pH je stejná jako u vodíkové elektrody; rozdíl je jen v hodnotě standardního elektrodového potenciálu (pro 25°C je $E_{chin}^\circ = +0,6992 \text{ V}$).

Závislost platí do $\text{pH} = 8$. Pro vyšší hodnoty pH se tato závislost mění; navíc dochází k oxidaci hydrochinonu vzdušným kyslíkem a elektrodový potenciál se stává nereprodukovatelným.

Iontově selektivní (membránové) elektrody jsou realizovány membránou, kterou mohou procházet jen určité ionty (např. H_3O^+).

Oddělíme-li touto membránou dva roztoky s různou koncentrací těchto iontů, začne se difúzí jejich koncentrace vyrovnávat. Protože však nemůže současně dojít i k přechodu příslušného množství aniontů (membrána je pro ně nepropustná), vytvoří se v koncentrovanějším roztoku přebytek záporných nábojů, ve zředěnějším naopak přebytek kladných nábojů. Na obou stranách membrány tak vznikne určitý rozdíl potenciálů, který podporuje transport H_3O^+ iontů opačným směrem, tj. ze zředěnějšiho roztoku do koncentrovanějšího.

Tyto dva protichůdné děje vedou k ustavení rovnováhy, při které se na membráně ustaví tzv. **Donnanův potenciál f_D** . *Hodnoty Donnanových potenciálů jsou přímo měřitelné.*

Sestavíme-li galvanický článek tak, že roztoky na obou stranách membrány spojíme solnými můstky se stejnými referentními elektrodami, je změřené rovnovážné napětí tohoto článku přímo rovno Donnanovu potenciálu $U = f_D$.

Nejčastěji používanou iontově selektivní elektrodou je **elektroda skleněná**. Je to tenkostěnná banička (membrána) ze speciálního skla, naplněná zpravidla roztokem kyseliny chlorovodíkové nebo pufrům, do které zasahuje referentní argentchloridová elektroda. Mezi takovou elektrodou a vnějším roztokem se ustaví rovnováha charakterizovaná elektrodovým potenciálem E_{sk} :

$$E_{sk} = \text{konst} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{konst} - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}$$

Také tato elektroda se užívá k měření pH roztoku.

Standardní elektrodové potenciály některých elektrod při 25 °C

Elektroda	$\frac{E^\circ}{\text{V}}$	Elektroda	$\frac{E^\circ}{\text{V}}$
Li ⁺ /Li	-3,01	Ni ²⁺ /Ni	-0,23
K ⁺ /K	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Ba ²⁺ /Ba	-2,92	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Sr ²⁺ /Sr	-2,89	H ⁺ /H ₂	0,000
Ca ²⁺ /Ca	-2,84	Cu ²⁺ /Cu	+0,344
Na ⁺ /Na	-2,713	OH ⁻ /O ₂	+0,401
Mg ²⁺ /Mg	-2,38	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Al ³⁺ /Al	-1,66	I ⁻ /I ₂	+0,536
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Hg ²⁺ /Hg	+0,798
Fe ³⁺ /Fe	-0,44	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Cd ²⁺ /Cd	-0,402	Br ⁻ /Br ₂	+1,066
Tl ⁺ /Tl	-0,335	Cl ⁻ /Cl ₂	+1,358
Co ²⁺ /Co	-0,27	F ⁻ /F ₂	+2,85
I ⁻ , AgI(s)/Ag	-0,152	Cl ⁻ , AgCl(s)/Ag	+0,222
Br ⁻ , AgBr(s)/Ag	+0,071	Cl ⁻ , Hg ₂ Cl ₂ (s)/Hg	+0,268
OH ⁻ , HgO(s)/Hg	+0,098	SO ₄ ²⁻ , Hg ₂ SO ₄ (s)/Hg	+0,615
Br ⁻ , Hg ₂ Br ₂ (s)/Hg	+0,140	SO ₄ ²⁻ , PbSO ₄ (s)	
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0,41	PbO ₂ (s)/Pb	+1,685
Ti ³⁺ /Ti ²⁺	-0,37	BrO ⁻ /Br ⁻	+1,33
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+0,154	MnO ₂ /Mn ²⁺	+1,236
Cu ²⁺ /Cu ⁺	+0,167	ClO ₄ ⁻ /Cl ⁻	+1,35
[Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,356	ClO ₃ ⁻ /Cl ⁻	+1,45
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,771	PbO ₂ /Pb ²⁺	+1,456
Hg ²⁺ /Hg	+0,905	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	+1,51
chinhydronová (a _{H+}) = 1	+0,699	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	+1,61