

ELEKTROCHEMIE

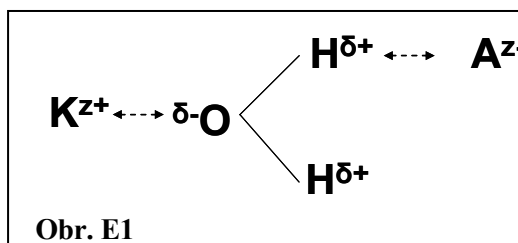
Elektrochemie je část fyzikální chemie studující roztoky **elektrolytů** a děje na elektrodách do těchto roztoků ponořených. Studuje tedy roztoky obsahující nabité částice - ionty. Pojmy elektroda, elektrolyt, elektrolyza, ion, anion, kation zavedl M. Faraday asi kolem roku 1830. Pro fyzikálně-chemický popis roztoků elektrolytů a procesů v nich probíhajících je nutné kromě obecných zákonitostí probraných již dříve brát do úvahy i specifické zákonitosti těchto soustav.

1. Elektrolytická disociace

Základní dějem určujícím specifické chování elektrochemických soustav je **elektrolytická disociace**, což je proces rozkladu elektrolytu v roztoku na nabité ionty - kationty (kladně nabité ionty) a anionty (záporně nabité ionty). Na disociaci elektrolytu se podílejí molekuly rozpouštědla, které umožňují překonání elektrostatických sil mezi ionty a tím i jejich oddálení a tedy disociaci. Pro elektrolyt typu $K_m A_n$ lze proces disociace zapsat rovnicí



S interakcí mezi iontem a molekulou rozpouštědla souvisí pojem **solvatace** nebo pokud je rozpouštědlem voda pojem **hydratace**. Tyto pojmy vyjadřují skutečnost, že náboj iontu způsobí, že určitý počet molekul rozpouštědla s iontem vytvoří asociát (vodíkové atomy vody nesoucí částečný kladný náboj se orientují k zápornému náboji aniontu, zatímco kyslíkový atom ke kationtu – viz schéma na Obr. E1) a tím tyto molekuly jsou vyloučeny z translačního pohybu roztokem.



Pro každý ion je počet molekul rozpouštědla různý a je vyjádřen *solvatačním nebo hydratačním číslem*. Příklady jsou uvedeny v následující tabulce.

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	F ⁻	Cl ⁻	I ⁻
Hydratační číslo	4	3	2	1	3	2	0,7

Pro kvantitativní vyjádření disociace zavádíme pojem *stupeň disociace* α definovaný jako podíl látkového množství elektrolytu disociovaného na ionty a celkového látkového množství tohoto elektrolytu v roztoku, tj..

$$\alpha = \frac{\text{množství disociovaných } K_m A_n}{\text{množství celkové } K_m A_n}$$

Protože se na disociaci elektrolytu podílí rozpouštědlo je logické, že stupeň disociace elektrolytu závisí nejen na koncentraci, ale i na typu rozpouštědla.

Podle stupně disociace rozeznáváme elektrolyty silné pro něž $\alpha=1$ s (u vodných roztoků do této skupiny patří anorganické kyseliny, KOH, NaOH, LiOH a **všechny soli**) a elektrolyty slabé s $\alpha<1$ (u vodných roztoků sem patří některé organické kyseliny, hydroxid amonný).

Při velmi vysokém zředění musí být každý elektrolyt úplně disociovaný tj. $\alpha=1$, neboť v roztoku budou kationty a anionty úplně odděleny molekulami rozpouštědla.

2. Elektroneutralita roztoků elektrolytů

Pro roztok elektrolytu jako celek platí podmínka elektrické neutrality, která říká, že kladné a záporné náboje se v roztoku musí kompenzovat. To lze pro elektrolyt $K_n A_m$ disociující dle rovnice



zapsat ve tvaru

$$n z^+ + m z^- = 0,$$

kde z^+ je kladné a z^- je záporné číslo.

3. Chemické potenciály v roztocích elektrolytů, standardní stavy

Existence iontů v roztocích elektrolytů podmiňuje elektrostatickou silovou interakci mezi nimi i při vysokých zředěních. Navíc je zde interakce mezi iontem a molekulami rozpouštědla, tj. efekt solvatace iontu. Méně podstatné jsou v roztocích elektrolytů interakce mezi nedisociovanými molekulami a lze je proto v prvním přiblížení zanedbat. Tyto jevy vedou k volbě standardního stavu pro rozpuštědlo (složka 1) jako stavu čistého kapalného rozpouštědla za teploty a tlaku soustavy. Pro elektrolyt (složka 2) se naopak volí hypotetický standardní stav, při němž by elektrolyt měl v roztoku o koncentraci 1M (1 mol/dm³) stejné interakce jako v roztoku nekonečně zředěném. Pro tento standardní stav lze psát

$$\mu(T, P, C) = \mu^*(T, P, c^0 \rightarrow 1M) + RT \cdot \ln\left(\frac{c \cdot \gamma_c}{c^0}\right) \quad \gamma_c \rightarrow 1 \text{ pro } c \rightarrow 0M$$

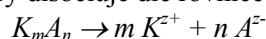
Podíl

$$C_r = \left(\frac{c}{c^0}\right)$$

označuje relativní koncentraci (je bezrozměrná, protože c dosazujeme jako molární koncentraci) a číselně je rovna molární koncentraci.

Protože elektrolyt je v roztoku alespoň částečně disociován na ionty, je nutné zavést veličiny vystihující aktivity a aktivitní koeficienty iontů. Jelikož **není možné zjistit odděleně aktivitu kationtů a aniontů** (vzhledem k podmínce elektroneutality není možné dostat roztok, kde by byly pouze kationty, popř. anionty) zavádí se pojmy střední aktivita elektrolytu a_{\pm} , střední aktivitní koeficient elektrolytu γ_{\pm} a střední relativní koncentrace elektrolytu $C_{r\pm}$, které popisují neideální chování složek v roztoku elektrolytu.

Pro obecný elektrolyt $K_m A_n$, který disociuje dle rovnice



platí následující definice

$$a = a_K^m \cdot a_A^n = a_{\pm}^{(m+n)} \quad \gamma_{\pm}^{(m+n)} = \gamma_K^m \cdot \gamma_A^n \quad C_{r\pm}^{(m+n)} = C_{rK}^m \cdot C_{rA}^n$$

Debye - Hückelova teorie

Pro roztoky elektrolytů vytvořili Debye a Hückel teorii pro výpočet středního aktivitního koeficientu elektrolytu. Tato teorie bere do úvahy pouze elektrostatické interakce mezi ionty v roztoku. Pro zředěné roztoky a elektrolyt disociující na kation s nábojem z^+ a anion s nábojem z^- odvodili vztah

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,329 \cdot 10^5 \frac{|z^+ z^-|}{\sqrt{\epsilon_r \cdot T^3}} \cdot \frac{\sqrt{IS}}{1 + 1,59 \cdot r_i \frac{\sqrt{IS}}{\sqrt{\epsilon_r \cdot T}}}$$

$$IS = \frac{1}{2} \sum_{ionty} c_i z_i^2$$

kde r_i je poloměr iontové atmosféry v [m], ϵ_r je relativní permitivita rozpouštědla, IS je iontová síla (rozměr [mol.m⁻³]). Součet v druhé rovnici se provádí přes všechny ionty přítomné v roztoku, což ukazuje vliv dalších elektrolytů v roztoku na střední aktivitní koeficient daného elektrolytu v roztoku. Iontová síla se zvětšuje, když se koncentrace iontů v roztoku zvětšují.

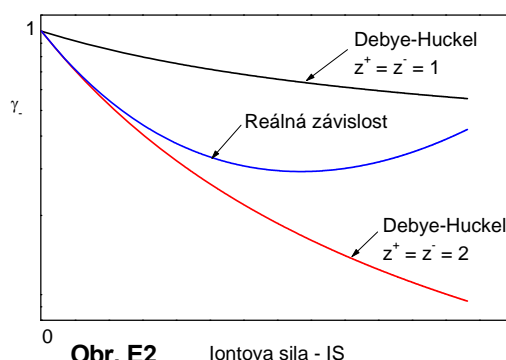
Pokud je rozpouštědlo voda ($\epsilon_r=78,54$) a teplota je 298 K, pak $r_i=3 \cdot 10^{-10}$ m a

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,0371 \cdot |z^+ z^-| \frac{\sqrt{IS}}{1 + 0,0313 \sqrt{IS}}$$

Pro malé hodnoty iontové síly $IS < 5$ mol/m³ lze použít zjednodušený vztah

$$\ln \gamma_{\pm} = -3,71 \cdot 10^{-2} \cdot |z^+ z^-| \cdot IS^{0,5}$$

Dle posledních dvou vztahů je střední aktivitní koeficient daného elektrolytu jednotkový pro nulovou iontovou sílu. To odpovídá volbě standardního stavu pro elektrolyt. Se zvětšováním iontové síly se aktivitní koeficient podle Debye-Hückelova vztahu zmenšuje (viz. Obr. E2).



Obr. E2 Iontova síla - IS

Debye-Hückelův vztah platí pro zředěné roztoky elektrolytů, do hodnot iontové síly asi 100 mol/m³. Pro vyšší hodnoty iontové síly se kromě elektrostatických interakcí mezi ionty uplatňují další silové interakce jako jsou tvorby iontových asociátů (např. K⁺A⁻K⁺) i solvatace iontů molekulami rozpouštědla. Pak se střední aktivitní koeficient může znovu zvětšovat (viz Obr. E2, čárkovaná křivka). Pro tyto efekty dosud obecná teorie nebyla vytvořena.

Střední aktivitní koeficienty elektrolytů lze určit z kryoskopických měření nebo měření osmotického tlaku v roztocích elektrolytů nebo pomocí elektrochemických článků.

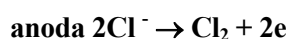
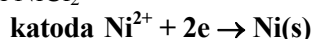
Vedení elektrického proudu roztoky elektrolytů

Přítomnost nabitých iontů v roztocích elektrolytů je příčinou, že tyto roztoky vedou elektrický proud po vytvoření gradientu elektrického potenciálu. Ve srovnání s vodiči prvního druhu - kovovými vodiči, mají roztoky elektrolytů - vodiče druhého druhu mnohem nižší vodivost a dochází v nich k *chemickým změnám* účinkem elektrického proudu.

Elektrolýza- Faradayovy zákony

Elektrolýza popisuje jednu z chemických změn vyvolaných gradientem elektrického potenciálu a to chemické reakce probíhající na elektrodách. Po připojení elektrického napětí k roztoku elektrolytu, projde roztokem elektrický proud I a kationty jsou transportovány k záporné elektrodě *katodě*, anionty pak ke kladné elektrodě *anodě*. Zde dojde k elektrodovým reakcím.

Např. v roztoku soli NiCl₂



Na tyto reakce lze pohlížet jako na chemické reakce, pouze s tím rozdílem, že látkové množství elektronů určujeme na základě náboje prošlého roztokem. Je známo, že 1 mol elektronů nese náboj jeden Farad - F tj. 96484 C/mol. Pro obecnou elektrodovou reakci



a průchod náboje Q systémem, tj. Q/F molů elektronů, se na základě stechiometrie vyloučí $Q/(zF)$ molů látky M . Náboj lze určit z proudu procházejícího elektrolytem

$$n_M |z| F = Q = \int_0^{\tau} I d\tau$$

kde integrace se provádí za dobu průchodu proudu roztokem. Tuto zákonitost objevil M. Faraday v polovině 19 století a nazývá se *Faradayův zákon*.

Protože vážení patří k nejpřesnějším fyzikálním metodám, používá se elektrolýzy pro velmi přesné určení náboje a proudu v přístrojích zvaných *coulometry*, kde se např. v coulometru na Ag sestávajícího z Pt elektrod ponořených do roztoku AgNO₃ a zapojených do série s daným obvodem, váží vyloučené stříbro za určitý čas.

Vodivost elektrolytů

Pro elektrolyty platí Ohmův zákon

$$U = R \cdot I$$

Pro průchod elektrického proudu elektrolytem s průřezem A a délkou L píšeme

$$R = \rho \cdot L / A,$$

kde ρ je specifický odpor. Častěji se používá specifická vodivost $\kappa = 1/\rho$ [S/m]. Pak

$$G = \kappa \cdot A / L,$$

kde G je vodivost [S].

Odpor (vodivost) elektrolytu se měří s využitím konduktometru, jehož hlavní část je vodivostní nádoba sestávající ze dvou Pt elektrod s plochou A a se vzdáleností L . Pro měření se využívá můstku se střídavým proudem, aby se potlačila elektrolyza. Protože je obtížné určit velmi přesně rozměry používaných elektrod a jejich vzdálenost, provede se s danou nádobkou nejprve kalibrační měření odporu (vodivosti) R_z (G_z) u elektrolytu se známou hodnotou specifické vodivosti κ_z . Tím se určí odporová konstanta nádoby K podle vztahu

$$K = L/A = R_z \cdot \kappa_z \quad \text{a pak} \quad \kappa = K/R$$

$$\text{Popř } K = L/A = \kappa_z / G \quad \text{a pak} \quad \kappa = KG$$

Ke kalibraci konduktometru, tj. určení K se používá 1 M roztok KCl, jehož vodivost je přesně proměřena. Moderní typy konduktometrů mají již kalibraci zahrnutu a na displeji je ukazována přímo měrná vodivost.

Molární vodivost

Zkušenost ukazuje, že měrná vodivost elektrolytů závisí na jejich koncentraci. Proto se zavádí pojem molární vodivost Λ . Pro elektrolyt $K_m A_n$ disociující podle rovnice

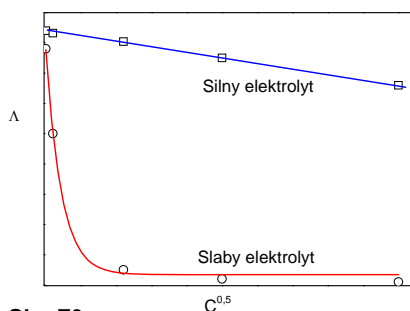


se použije definice

$$\Lambda = \frac{\kappa}{m z^+ C} = \frac{\kappa}{n |z^-| C}$$

kde C je molární koncentrace elektrolytu. Tato definice znamená, že molární vodivost je vztažena na jednotkovou koncentrací zlomků iontů (např. $\text{CO}_3^{2-}/2$, $\text{SO}_4^{2-}/2$, ale $\text{OH}^-/1$)

Molární vodivost závisí rovněž na koncentraci, ale méně než měrná vodivost. Tato závislost je různá pro silné a slabé elektrolyty (viz Obr. E3).



Obr. E3

Pro **silné elektrolyty** platí experimentální závislost

$$\Lambda = \Lambda_0 + k_c \cdot c^{0,5},$$

kde k_c je experimentální konstanta (pro každý elektrolyt jiná) a Λ_0 je molární vodivost při nekonečném zředění.

Pro **slabé elektrolyty** Arrhenius vyjádřil stupeň jejich disociace α vztahem

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha(C).$$

Stupeň disociace závisí silně na koncentraci, proto i molární vodivost slabých elektrolytů závisí silně na koncentraci, jak je zřejmé z Obr. E3.

Kohlrausch zjistil, že při vysokém zředění se kationty a anionty pohybují nezávisle (silově se vzájemně neovlivňují). Pak platí

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^- .$$

V posledním vztahu Λ_0^+ (Λ_0^-) je molární vodivost kationtu (aniontu) při nekonečném zředění. Z tohoto vztahu vyplývá, že pro každý kationt a aniont dostaneme nezávisle na typu elektrolytu stejnou hodnotu Λ_0^+ a Λ_0^- .

Rychlosti iontů, převodová čísla

Elektrický proud v roztoku elektrolytu je přenášen ionty. Kation a anion mají obecně různé rychlosti a tedy přenesou různé množství náboje. Souvislost mezi nábojem přeneseným ionty a jejich vlastnostmi, lze odvodit z bilance prošlého náboje. Pro elektrolyt $K_m A_n$ disociující v roztoku na kationty K^{z^+} s koncentrací **c.α.m** a anionty A^{z^-} s koncentrací **c.α.n** lze pro bilanční plochu o průřezu A a jednotku času psát:

Tok kationtů ke katodě: tj. náboj přenesený za jednotku času kationty bilanční plochou (všechny kationty, které jsou v objemu $A v^+$ přejdou za jednotku času bilanční plochou A směrem ke katodě)

$$Q^+ = F C . \alpha . m . z^+ . A v^+ .$$

Tok aniontů k anodě: tj. náboj přenesený za jednotku času anionty bilanční plochou (všechny anionty, které jsou v objemu $A v^-$ přejdou za jednotku času bilanční plochou A směrem ke katodě)

$$Q^- = F C . \alpha . n . z^- . A v^- . ,$$

kde v^+ a v^- jsou rychlosti pohybu kationtu a aniontu ke katodě a k anodě. Q' znamená náboj za jednotku času.

Celkový náboj přenesený bilanční plochou:

$$Q = Q^+ + Q^- = C . \alpha . A . F . [m . z^+ . v^+ + n . z^- . v^-]$$

Vzhledem k podmínce elektroneutality $m . z^+ = |n . z^-|$ pak

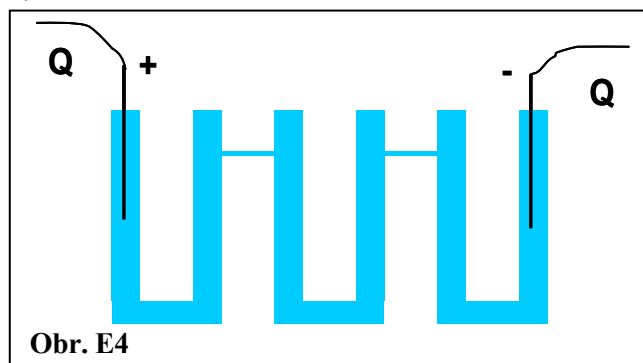
$$I = Q' = C . \alpha . m . z^+ . A . F . [v^+ + v^-]$$

Pro specifickou vodivost κ dostaneme na základě poslední rovnice vztah

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} = \frac{LI}{UA} = \frac{LC \alpha m z^+ F [v^+ + v^-]}{U} = C \alpha m z^+ F [u^+ + u^-] = C \alpha m z^+ [\Lambda^+ + \Lambda^-]$$

kde $u^+ = v^+ / (U/L)$ a u^- jsou pohyblivosti iontů, které jsou prakticky nezávisle na spádu elektrického napětí U/L mezi elektrodami. Závisí jen na koncentraci elektrolytu.

Mezi kationty a anionty mají z hlediska pohyblivosti významné postavení H^+ s $u_0^+ = 36,3 \text{ m}^2/(\text{sV})$ a OH^- s hodnotou $20,52 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}/\text{V}$. Ostatní pohyblivosti jsou menší než $10 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}/\text{V}$. Abnormální pohyblivost protonu se vysvětluje vytvářením a rozpadem vodíkových vazeb, které dominuje nad přenosem samostatné částice H^+ .



Další veličinou určující podíl kationtů a aniontů na přenesení náboje v roztoku elektrolytu jsou přenosová čísla, která měří podíl náboje přeneseného kationtem t_+ a aniontem t_- pomocí rovnic

$$t_+ = \frac{Q^+}{Q^+ + Q^-} = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{\Lambda^+}{\Lambda}$$

$$t_- = \frac{Q^-}{Q^+ + Q^-} = \frac{u^-}{u^+ + u^-} = \frac{\Lambda^-}{\Lambda}$$

Převodová čísla jsou experimentálně dostupná a měří se např. Hittorfovou metodou (viz Obr. E4).

U této metody máme přístroj sestávající ze tří vzájemně propojených prostor, katodového, středního a anodového, v nichž je elektrolyt. Když je na elektrody přiveden náboj (roztokem projde proud), dojde v katodovém a anodovém prostoru k elektrolyze, která změní množství elektrolytu. Měříme celkový náboj prošlý těmito prostory Q a úbytky elektrolytu v katodovém Δn_K a anodovém prostoru Δn_A .

Tyto úbytky budou záviset na typu elektrolytu. Např. pro HCl dostaneme z bilance náboje v katodovém prostoru:

vybití $Q/F/1$ molů protonů na katodě elektrodovou reakcí, tvorba $Q/F/2$ molů H_2

$t_+ \cdot Q/F/1$ molů protonů přijde do katodového prostoru ze středního prostoru

$t_- \cdot Q/F/1$ molů aniontů odejde z katodového prostoru do středního prostoru

Celková změna v katodovém prostoru je $(1-t_+) \cdot Q/F/z^+$ molů protonů a $t_- \cdot Q/F/z^-$ molů aniontů a tedy

$$\Delta n_K = t_- \cdot Q/F \text{ molů elektrolytu.}$$

Analogickým postupem pro anodový prostor dostaneme úbytek elektrolytu

$$\Delta n_A = t_+ \cdot Q/F.$$

Úbytky množství elektrolytu se experimentálně stanoví. Pokud známe náboj, je pak možné vypočítat převodová čísla. Náboj lze stanovit z proudu a času nebo z údaje coulometru zapojeného do série s měřicí aparaturou. Ve středním prostoru se množství elektrolytu nemění a může sloužit pro referenční měření.

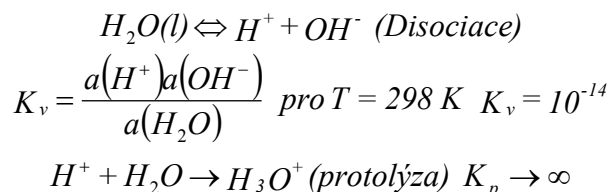
Převodová čísla, stejně jako pohyblivosti iontů závisejí na koncentraci elektrolytu. Pro některé elektrolyty jako je KCl a KNO_3 jsou převodová čísla kationtu a aniontu téměř stejná rovná přibližně 0,5. Této vlastnosti se využívá při konstrukci solných můstku.

Chemické rovnováhy v roztocích elektrolytů, iontové rovnováhy

Podobně jako v chemické termodynamice charakterizujeme i v roztocích elektrolytů chemickou rovnováhu pomocí odpovídající rovnovážné konstanty a rovnic, které ji popisují. Vzhledem k tomu, že pro ionty v roztoku a elektrolyt volíme standardní stav látky při teplotě a tlaku systému a $c^0=1 \text{ mol/dm}^3$ budou hodnoty těchto konstant záviset na typu rozpouštědla a tedy v různých rozpouštědlech budou různé. Při výpočtech je rovněž v řadě případů nutné zahrnout vliv interakcí iontů a tedy počítat s aktivitními koeficienty elektrolytů. Tyto rovnováhy zahrnují procesy jako je disociace vody, disociace slabých kyselin a zásad, hydrolýsu solí a rozpustnost solí.

Disociace vody

Specifické postavení v oblasti iontových rovnováh má voda, která je jednak rozpouštědlem pro řadu elektrolytů, jednak sama částečně disociuje. Iontové rovnováhy ve vodě popisují rovnice



Pro nedisociovanou vodu jako rozpouštědlo volíme standardní stav čistá kapalná voda za teploty a tlaku systému. Vzhledem k malému stupni disociace vody lze aktivitu vody považovat v zředěných roztocích za konstantní a rovnou prakticky 1.

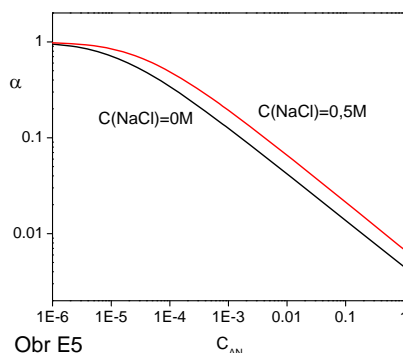
Je zřejmé, že v důsledku protolytické reakce se bude H^+ , proton, v roztoku vyskytovat jen ve formě hydroxoniového ionu H_3O^+ nebo jeho vyšších asociátů. Pro jednodušší způsob zápisu iontových rovnováh se většinou pracuje pouze s označením H^+ .

Na základě aktivity protonu v roztoku se zavádí pojem pH charakterizující kyselost nebo zásaditost roztoku

$$pH = -\log[a(H_3O^+)]$$

V čisté vodě $a(H_3O^+) = a(OH^-) = K_v^{0.5} = 10^{-7}$ a pak $pH = 7$. Pro kyselé roztoky je pH mezi 0 a 7 a pro zásadité je hodnota pH mezi 7 a 14 při 298 K.

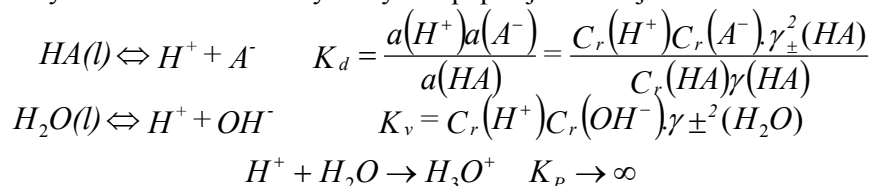
U roztoku elektrolytů ve vodě dochází k obtížím s použitím definice pH , protože není možné měřit individuální aktivity iontů, ale pouze střední aktivity elektrolytu. Podle Debye-Huckelovy teorie je $\gamma_{\pm}(HA)$ je stejné, pro jakoukoliv HA i vodu. Ale pokud budeme mít vedle sebe HCl a H_2SO_4 je $\gamma_{\pm}(H_2SO_4)$ pro stejnou iontovou sílu nižší a vznikne otázka jaký střední aktivitní koeficient použít. Proto se definuje praktická stupnice pH pomocí elektrochemického článku, jak bude ukázáno později.



Obr E5

Disociace kyselin

Rovnováhy ve vodném roztoku kyseliny HA popisují následující rovnice



V předcházejících rovnicích $C_r = c/c^0$ je bezrozměrná relativní koncentrace a $c^0 = 1M$. Pro slabé kyseliny jako CH_3COOH je při 298 K $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$, zatímco pro silnou kyselinu HCl je $K_d = 10^3$.

Při práci se zředěnými roztoky $\gamma(HA) \rightarrow 1$, protože nedisociované kyseliny je málo a tedy se volí stav „nekonečného zředění“ a protože rozhodující jsou elektrostatické interakce mezi ionty. Ve většině případů lze také zanedbat příspěvek iontů vzniklých disociací vody k iontové síle. Použitím stupně disociace lze pak psát

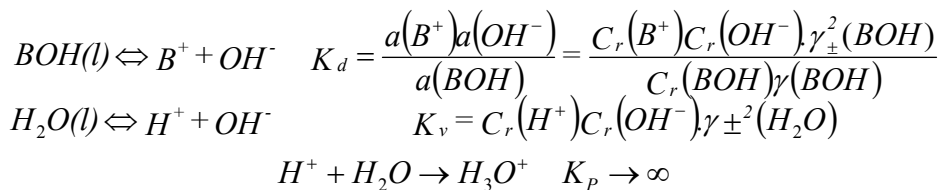
$$K_d = \frac{C_r(H^+)C_r(A^-)\gamma_{\pm}^2(HA)}{C_r(HA)} = \frac{C_{rAN}\alpha^2\gamma_{\pm}^2(HA)}{1-\alpha}$$

kde C_{rAN} je relativní analytická koncentrace kyseliny (získaná z navážky kyseliny a objemu roztoku). Podle Debye-Huckelova vztahu je stejný střední aktivitní koeficient disociované vody a disociované kyseliny HA. Na jeho hodnotu má vliv iontová síla roztoku, při jejímž zvětšování se zmenšuje (v rámci Debye-Huckelovy aproximace – viz Obr E5).

Při praktickém použití předcházejících rovnic počítáme buď disociační konstantu dané kyseliny nebo z její hodnoty pak stupeň disociace za různých podmínek. V druhém případě je nutné provést iterační výpočet spočívající z odhadu hodnoty iontové síly (zahrnutím koncentrací iontů vzniklých disociací silných elektrolytů v roztoku), výpočtu středního aktivitního koeficientu, stupně disociace. Na základě tohoto stupně disociace vypočteme novou hodnotu iontové síly a celý postup opakujeme.

Disociace slabé zásady

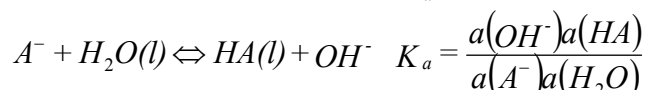
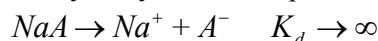
Rovnováhy ve vodném roztoku zásady BOH popisují následující rovnice



Veličiny v předcházejících vzorcích mají analogický význam jako u disociace slabé kyseliny. Hydroxid amonný má disociační konstantu při 25 °C $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Podobně jako v případě slabé kyseliny je možné položit $\gamma(BOH)=1$. Postupy při výpočtu iontových rovnováh jsou obdobné jako u disociace slabé kyseliny.

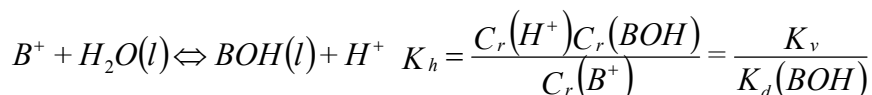
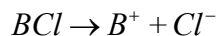
Hydrolyza

Ve vodných roztocích jsou soli silné elektrolyty a tedy jsou úplně disociovány. Pokud jde např. o sůl slabé kyseliny nebo slabé zásady, nemůže anion odvozený od slabé kyseliny nebo kation od slabé zásady existovat v roztoku bez molekul nedisociované slabé kyseliny nebo slabé zásady, protože v rovnováze musí být splněny podmínky iontové rovnováhy slabé kyseliny nebo slabé zásady. Tvorbu molekul slabé kyseliny nebo slabé zásady lze popsat hydrolyzou aniontu slabé kyseliny A^- nebo kationtu slabé zásady B^+ . Pro sodnou sůl slabé kyseliny NaA lze napsat

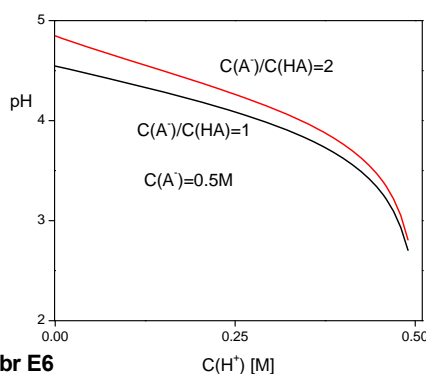


$$K_h = K_a a(H_2O) = \frac{C_r(OH^-)C_r(HA)}{C_r(A^-)} = \frac{K_v}{K_d(HA)}$$

Analogicky pro chlorid slabé zásady BCl



Tyto hydrolytické reakce jsou základem funkce roztoků pro udržování pH (*tlumivé roztoky-pufry*) připravované např. ze směsi kyseliny octové a octanu sodného o dostatečně vysokých koncentracích.



Obr E6

Funkce pufrů spočívá na principu posouvání rovnováhy iontové reakce. Například u pufru složeného z kyseliny octové a octanu sodného přidáním silné kyseliny snížíme obsah OH^- v důsledku disociace vody (viz Obr. E6), ale to je vykompenzováno snížením obsahu A^- a přírůstkem HA. Jsou-li analytické koncentrace kyseliny a octanového aniontu dostatečně vysoké ve srovnání s koncentrací přidané silné kyseliny $C(HCl)$, pak se po jejím přidání tyto koncentrace téměř nemění a relativní koncentrace OH^- (H^+) iontů v roztoku zůstává prakticky konstantní.

Podobně se zvýšení koncentrace OH^- způsobené přidáním silného hydroxidu k pufru kompenzuje snížením koncentrace HA a zvýšením koncentrace A^- . Pokud namícháme směs o dostatečně vysokých koncentracích HA a A^- (alespoň 10x vyšší než u přidané kyselinyhydroxidu) pak se jejich poměr změní jen málo a tedy koncentrace OH^- rovněž.

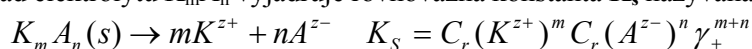
Platí přibližná rovnice

$$\log K_h = \log C_r(\text{OH}^-) + \log\left(\frac{C_{an}(\text{A}^-)}{C_{an}(\text{HA})}\right) \quad C_{an}(\text{A}^-) \gg C_{an}(\text{HCl}), C_{an}(\text{HA}) \approx C_{an}(\text{A}^-)$$

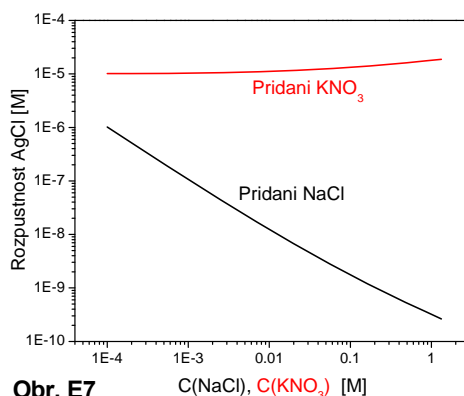
kde C_{an} označuje analytické molární koncentrace (určené z navážky a objemu roztoku) soli a kyseliny.

Rozpustnost solí, součin rozpustnosti

Rozpustnost solí vyjadřuje rovnováhu mezi pevným elektrolytem a elektrolytem v roztoku, kde je plně disociován na ionty. Popisuje tedy případ, kdy v systému máme kromě roztoku i určité množství pevné soli (a to je nezbytné, jinak by nešlo mluvit o rovnováze). Koncentrace elektrolytu v roztoku je v takovém případě koncentrace nasyceného roztoku a při dané teplotě nemůže být překročena. Tuto rovnováhu pro případ elektrolytu K_mA_n vyjadřuje rovnovážná konstanta K_s nazývaná součin rozpustnosti



Aktivita pevného elektrolytu je jednotková, neboť byl pro něj zvolen standardní stav čisté pevné látky za teploty a tlaku soustavy. Při použití těchto rovnic počítáme buď součin rozpustnosti K_s nebo na základě jeho znalosti pak rozpustnost látek za určitých podmínek.



Obr. E7

Rozpustnost elektrolytů lze ovlivnit posouváním rovnováhy rozpouštěcí reakce (viz Obr. E7). To lze provést zvýšením teploty, která zvyšuje hodnotu K_s nebo pomocí přidavku silných elektrolytů. Pokud přidáme elektrolyt, který má společný kationt K^{z^+} (nebo aniont A^{z^-}), pak se v důsledku Le Chatelierova principu musí snížit koncentrace aniontu A^{z^-} (nebo aniontu K^{z^+}), aby součin rozpustnosti zůstal stejný. To odpovídá snížení rozpustnosti daného elektrolytu

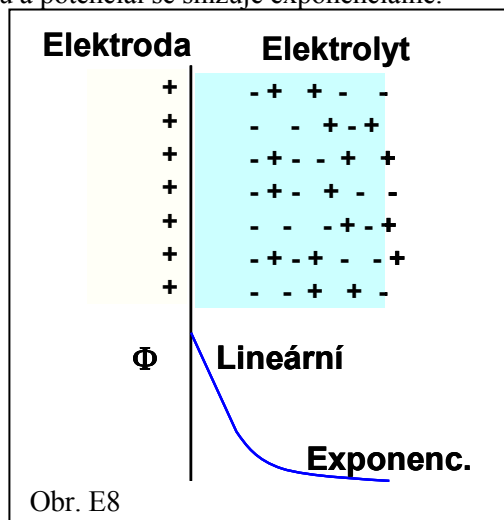
Naopak pokud přidáme silný elektrolyt jehož kationt a aniont jsou různé od iontů studovaného elektrolytu, pak se zvýší iontová síla roztoku, tím se sníží hodnota středního aktivitního koeficientu (podle Debye-Huckelova vztahu). Důsledkem je zvýšení relativní koncentrace A^{z^-} a K^{z^+} tak, aby součin rozpustnosti zůstal stejný (závisí na teplotě a zanedbatelně na tlaku).

ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Tato část elektrochemie studuje termodynamiku a kinetiku dějů probíhajících na elektrodách, které jsou ponořeny do roztoků elektrolytů a navzájem propojeny vnějším vodičem. Na povrchu elektrody probíhá přenos náboje z elektrody na ionty, nebo z iontů na elektrodu. Katoda je pak elektroda odevzdávající elektrony a anoda je elektroda přijímající elektrony.

Dvojice elektrod v roztoku elektrolytu tvoří elektrochemický článek. Používá-li se článku jako zdroje elektrické energie, mluvíme o galvanickém článku, článku, kde se chemická přeměna vyvolá vynaložením energie z vnějšího zdroje se označuje článek elektrolytický.

Při ponoření vodiče první třídy - kovu do roztoku elektrolytu, dojde na fázovém rozhraní mezi kovem a elektrolytem k vytvoření *elektrické dvojvrstvy* (viz Obr. E8). Na straně kovu může být jsou volné elektrony a kladně nabitě atomy kovu. Na straně elektrolytu se k rozhraní s kovem a tedy k elektronovému filmu orientují záporné ionty a ty na sebe vážou ionty kladné z roztoku. Kladné ionty v kovu a vrtva záporně nabitých iontů v elektrolytu tak vytvářejí elektricko dvouvrstvu (vlastně kondenzátor). Potenciál mezi těmito dvěma vrstvami se s vzdáleností mění lineárně. Dále do elektrolytu působí i chaotický pohyb iontů a potenciál se snižuje exponenciálně.



Toto uspořádání, tj. elektrodu ponořenou do roztoku elektrolytu nazýváme *poločlánek*. Elektrický potenciál takového poločlánku tj. elektrickou práci spojenou s přenesením náboje z nekonečna do vnitřku kovu, nelze principiálně určit, protože při průchodu náboje rozhraním kov/roztok dochází k chemickým změnám a energetické změny s nimi spojené nejsou oddělitelné od elektrické práce.

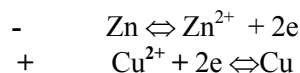
Pokud tento poločlánek spojíme vodivě s jiným, dochází k toku volných elektronů z místa jejich přebytku do místa jejich nedostatku a tím i narušení elektrické dvojvrstvy, což vede k pohybu iontů v roztoku elektrolytu. Systémem pak projde elektrický proud.

Galvanické články

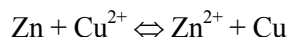
Mějme Zn elektrodu ponořenou do roztoku $ZnSO_4$ o relativní molární koncentraci C_{r1} a Cu elektrodu ponořenou do roztoku $CuSO_4$ o koncentraci C_{r2} . Oba dva roztoky elektrolytů jsou odděleny pórzní přepážkou, která umožňuje jejich elektrické spojení, ale zabraňuje jejich nadměrnému míšení difuzí. V elektrochemii je zvykem zapisovat takový systém ve schématu



kde svislé čáry označují fázová rozhraní a dvě čáry uprostřed spojení bez difúzního potenciálu. Podle přijaté konvence, píšeme chemickou reakci v článku tak, že v levé části probíhá oxidace, v pravé části redukce.



Výsledkem je reakce



Protože tato soustava je mimo rovnováhu, určuje směr reakce hodnota reakční izotermy ΔG_r

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \left(\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})} \right)$$

(aktivity kovů jsou jednotkové pro standardní stav čistý kov za teploty a tlaku systému).

Pokud proces probíhá vratně, tj. je odebírán velmi malý proud, je změna $\underline{\Delta G}_r$ systému rovna maximální možné elektrické práci rovné $w_{el} = -z \cdot F \cdot E$, kde z je počet vyměněných nábojů (v našem případě $z=2$) a E je *elektromotorické napětí článku*. **Toto napětí musí být pro galvanický článek větší než nula.** Pak píšeme

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} \right) > 0$$

V poslední rovnici je E^0 standardní elektromotorické napětí článku, čili napětí pro stav, kdy člen obsahující aktivity je jednotkový (v uvedeném případě poměr aktivity Zn^{2+} a aktivity Cu^{2+} je roven 1). Poslední rovnice se nazývá Nernstova rovnice.

Pokud bychom z poslední rovnice dostali pro galvanický článek $E < 0$, pak by v článku probíhala opačná chemická reakce spočívající v redukcí Zn^{2+} a oxidaci Cu na Cu^{2+} . Takový článek se запиše ve schematu

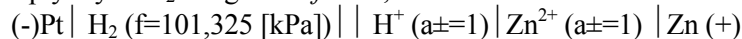


Jak je zřejmé z předcházejících rovnic je elektromotorické napětí článku závislé na aktivitách látek ze kterých je článek tvořen a vzhledem k jeho zavedení pomocí Gibbsovy energie rovněž na teplotě a tlaku. Při odběru i velmi malého proudu dochází ke změnám aktivit látek v článku. Tento proces se zastaví až při $E=0\text{V}$, kdy aktivity reagujících látek dosáhnou rovnovážných aktivit.

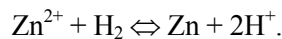
Elektromotorické napětí není závislé na počtu vyměněných nábojů při reakci probíhající v článku.

Poločlánky

Standardní elektromotorické napětí se principiálně dá určit v galvanickém článku, kde zápornou elektrodou je standardní vodíková elektroda, což je Pt elektroda pokrytá Pt černí ponořená do roztoku s $a_{\pm}(\text{H}^+) = 1$ a ofukovaná plynným H_2 s fugací $f=101,3 \text{ kPa}$. Takovému stanovení odpovídá např. článek



S rovnicí

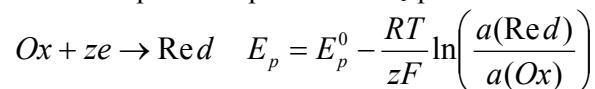


Nernstova rovnice pro tento článek

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(\text{H}^+)^2}{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{H}_2)} \right) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\pm}(\text{H}^+)^2}{a_{\pm}(\text{Zn}^{2+}) \left(\frac{f(\text{H}_2)}{101,325} \right)} \right) = E^0$$

Ačkoliv nemůžeme určit napětí poločlánku, je tento pojem velmi důležitý pro popis galvanických článků. Každý takový článek si lze představit jako sestavený minimálně ze dvou poločlánků. Pokud budeme mít článek sestavený jako výše ze standardní vodíkové elektrody (-) a standardního poločlánku $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn} (+)$, pak z rovnice uvedené výše můžeme určit hodnotu E^0 pro takový článek. Podle **dohody** je standardní elektromotorické napětí vodíkové elektrody rovno **0V**. Na základě dohody lze tedy naměřenou hodnotu E^0 interpretovat jako standardní redukční potenciál pro poločlánek $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$. Tento postup nám umožní určit standardní redukční potenciál E^0 pro různé typy poločlánků.

Pro každý poločlánek definujeme elektrodovou reakci jako redukcí oxidované formy (Ox) na redukovanou (Red). Pak pro redukční potenciál poločlánku E_p píšeme



Pro referenční vodíkovou elektrodu pak píšeme

$$\text{H}^+ + e \Leftrightarrow 0,5\text{H}_2(\text{g}) \quad E_H = -\frac{RT}{1.F} \ln \left(\frac{\sqrt{\frac{f(\text{H}_2)}{101,325}}}{a(\text{H}^+)} \right)$$

Pro standardní podmínky tj $f(\text{H}_2)=101,3 \text{ kPa}$ a $a_{\pm}=1$ je $E_H = 0 \text{ V}$.

Pro zjištění elektromotorického napětí libovolného poločlánku pak používáme článek



kde probíhá reakce



a elektromotorické napětí tohoto článku je rovno $E = E_p - E_H$. Pokud elektromotorické napětí měříme pro jednotkové aktivity oxidované i redukované formy, dostaneme napětí $E = E_p^0$, které se nazývá *standardní redukční elektrodový potenciál* a jeho hodnoty, které jsou menší i větší než nula jsou tabelovány.

Typy poločlánků

Elektrody prvního druhu

Na těchto elektrodách (poločlancích) se přímo vyměňují ionty mezi elektrodou a roztokem. Rozeznáváme *elektrody kationtové*, které popisuje schéma $M^{z+} | a(M^{z+}) | M$ a rovnice

$$M^{z+} + ze \rightarrow M \quad E_p = E^0(M^{z+} / M) - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{1}{a(M^{z+})} \right)$$

Aktivita kovu je jednotková. K těmto elektrodám patří elektrody kovové (měděná elektroda ponořená do roztoku měďnatých iontů) i elektroda vodíková, kde však Pt má funkci nosiče a přenos náboje probíhá mezi molekulami H_2 a protony.

Dále do této skupiny patří *elektrody aniontové*, které popisují rovnice $A^{z-} | a(A^{z-}) | A$

$$A + ze \leftrightarrow A^{z-} \quad E_p = E^0(A / A^{z-}) - \frac{RT}{zF} \ln(a(A^{-}))$$

K těmto elektrodám může patřit např. elektroda fluoridová nebo chloridová, realizované Pt drátkem pokrytým Pt černí v příslušném elektrolytu

Elektrody druhého druhu

Skládají se ze tří fází, kovu, jeho málo rozpustné soli a z elektrolytu se stejným aniontem jako málo rozpustná sůl. Sem patří např. elektroda argentochloridová popsaná schématem



$$AgCl(s) + e \leftrightarrow Ag + Cl^- \quad E_p = E^0(AgCl / Ag / Cl^-) - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-))$$

V poslední rovnici je $E^0(AgCl/Ag/Cl^-)$ standardní redukční potenciál argentochloridové elektrody, který má při 298 K hodnotu 0,222 V. Potenciál této elektrody E_p závisí na aktivitě Cl^- iontů v roztoku elektrolytu.

Někdy se používá rovněž nasycená argent-chloridová elektroda. Pak pro popis je nutné přidat další reakci



U nasycené argentochloridové elektrody je při konstantní teplotě $a(Cl^-)$ konstantní, daná maximální rozpustností KCl a tedy i potenciál nasycené argentochloridové elektrody je konstantní roven 0,1736 V při 298 K.

Podobná elektroda je kalomelová elektroda nebo nasycená kalomelová elektroda popsaná schématem



$$Hg_2Cl_2(s) + 2e \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^- \quad E_p = E^0(Hg_2Cl_2 / Hg / Cl^-) - \frac{RT}{F} \ln(a(Cl^-))$$

U této elektrody je standardní redukční potenciál roven 0,268 V. I u nasycené kalomelové elektrody je aktivita chloridových iontů určena aktivitou nasyceného roztoku KCl, která je závislá pouze na teplotě. Potenciál je pak 0,2438 V při 298 K.

Elektrody oxidačně-redukční

U těchto elektrod má velký význam chinhydronová elektroda tvořená Pt drátem ponořeným do nasyceného roztoku chinhydronu, který v roztoku disociuje na chinon Ch a hydrochinonu ChH. Tato elektroda je popsaná rovnicí

$$Ch + 2H^+ + 2e \leftrightarrow ChH \quad E_p = E^0(Ch / ChH) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(ChH)}{a(Ch)a(H^+)^2} \right)$$

Namícháme-li směs tak, aby $a(\text{Ch})=a(\text{ChH})$, pak tato elektroda reaguje na změnu aktivity protonů v roztoku a tedy na pH.

Iontově selektivní elektrody

Skládají se z baňky z pórezního skla naplněné roztokem elektrolytu o známé aktivitě měřených iontů $a(st.)$. Ponořením baňky do roztoku o aktivitě měřených iontů $a(mer.)$ je pak vytvořen potenciál elektrody

$$E_p = E_a - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(st.)}{a(mer.)} \right)$$

V poslední rovnici je E_a tzv. asymetrický potenciál elektrody, který se určuje kalibrací roztokem o známé aktivitě měřených iontů. Nejznámější elektrodou je elektroda skleněná na měření aktivity vodíkových iontů, vyrábějí se i elektrody halogenidové jako je např. fluoridová elektroda.

Difuzní potenciál

Na rozhraní dvou elektrolytů 1 a 2 s různými aktivitami oddělených např. pórezní přepážkou, dochází k difuzi iontů, aby se koncentrační rozdíly vyrovnaly. Tím se na rozhraní vytvoří difuzní potenciál ε_d , který např. pro dva roztoky elektrolytu KCl lze zapsat ve tvaru

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{F} (t_+ - t_-) \ln \left(\frac{a_{\pm}(1)}{a_{\pm}(2)} \right)$$

Z této rovnice je zřejmé, že difuzní potenciál, který je příčinou nevratnosti galvanických článků lze potlačit, pokud $t_+ = t_-$. Pro eliminaci difuzních potenciálů na rozhraní elektrolytů, se používají tzv. *solné můstky*, což jsou U-trubice naplněné např. roztokem KCl, u něhož je podmínka rovnosti hodnot převodových čísel kationtu a aniontu prakticky splněna.

Použití poločlánků při popisu galvanických článků

Na základě rovnic odvozených pro poločlánky je možné odvodit výsledné rovnice pro elektromotorické napětí libovolného galvanického článku (Nernstovu rovnici). Tuto rovnici lze použít jednak pro výpočet elektromotorického napětí článku, pokud známe aktivity látek v článku. Pak sestavíme článek z poločlánků, vyjádříme jejich elektromotorická napětí. Elektromotorické napětí E

$$E = E_{\text{pravý}} - E_{\text{levý}}$$

kde označení 'pravý', 'levý' se vztahuje na pravou část (levou část) schématu. Pokud E vyjde záporné, obrátíme schéma článku, tj. poločlánek pravý zaměníme za levý.

Druhou možností je, že známe schéma článku a jeho E a určíme aktivity iontů. Tento postup se používá např. pro měření pH v článku sestaveného ze skleněné elektrody (vodíkové nebo chinhydronové elektrody) jako měrné a kalomelové elektrody jako referenční. Referenční elektroda je spojena s nádobkou, v níž je měrná elektroda solným můstkem a tím je eliminován difuzní potenciál.

Schema takového článku je



q elektromotorické napětí se popíše rovnicí

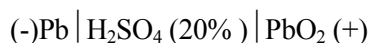
$$E = E^0(kal.nas) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(\text{H}^+)}{1} \right) = E^0(kal.nas) + \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \text{pH}$$

Na základě tohoto článku a posledního vztahu byla definována *praktická stupnice měření pH*, kdy se nejprve změří elektromotorické napětí článku s kalibračním roztokem o známém pH - $E(\text{ref.})$ a poté u měřeného roztoku $E(\text{mer.})$

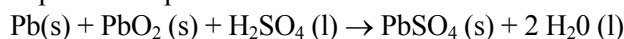
$$\text{pH}(\text{mer.}) = \text{pH}(\text{ref.}) + \frac{F}{RT \ln 10} (E(\text{mer.}) - E(\text{ref.}))$$

Akumulátory

Galvanických článků se v praxi používá i jako zdrojů stejnosměrného proudu v akumulátorech. Jeden z typů je akumulátor olověný popsany schématem



Reakce probíhající v článku při odběru proudu



Po vyčerpání kapacity akumulátoru se provede jeho nabíjení (elektrolýza v důsledku připojení elektrického napětí) a předcházející reakce probíhá ve směru tvorby Pb a PbO₂.

KINETICKÉ JEVY NA ELEKTRODÁCH

Všechny předcházející vztahy odvozené pro galvanické články platí za předpokladu, že článek pracuje vratně, tj. dodává do vnějšího okruhu nekonečně malý proud. Pokud tato situace nenastává, má elektroda jiný potenciál než rovnovážný. Rozdíl mezi skutečným a rovnovážným potenciálem elektrody je *přepětí* η , které vyjadřuje tzv. *polarizaci elektrod*.

$$\eta = E - E_{\text{rev.}}$$

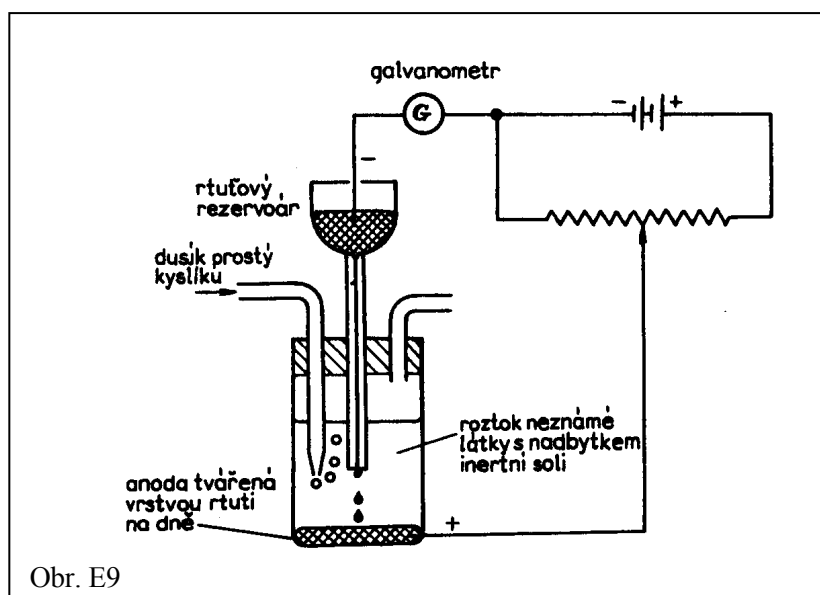
Přepětí je způsobeno konečnou rychlostí procesů u elektrody, které zahrnují difuzi výchozích látek k elektrodě, adsorpci těchto látek na elektrodě, přenos náboje mezi adsorbovanými částicemi a elektrodou a tím tvorbu produktů, desorpci produktů z elektrody a difuzi produktů od elektrody.

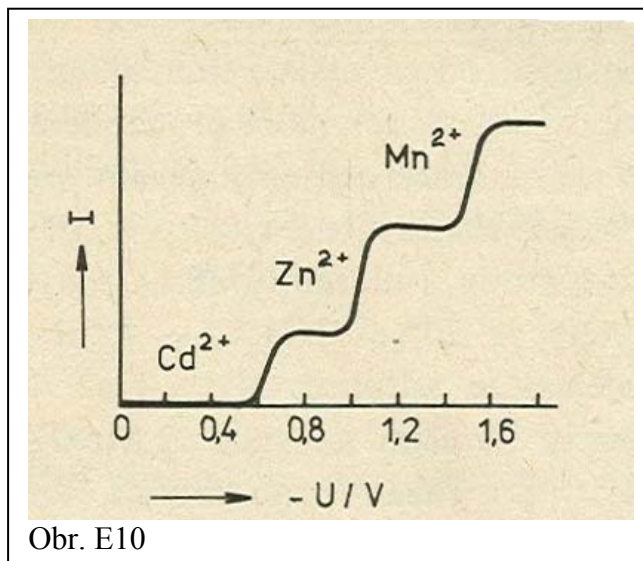
Obecně se přepětí zvyšuje s proudovou hustotou (I/S), což souvisí s tím, že je některý z předcházejících kroků brzděný a potřebujeme tedy vyšší potenciál, aby tento krok mohl proběhnout. Podle toho, který krok je nejpomalejší a tedy určující celkovou rychlost procesu hovoříme např. o přepětí difuzním (nejpomalejším dějem je difuze) nebo přepětí přenosu náboje (nejpomalejší děj je přenos náboje).

Pro difuzní přepětí platí vztah

$$\eta_d = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C(\text{elektroda})}{C(\text{roztok})} \right).$$

kde $C(\text{elektroda})$ je koncentrace látky těsně u elektrody a $C(\text{roztok})$ je koncentrace látky v roztoku. Toto přepětí lze potlačit intenzivním mícháním elektrolytu. U elektrod s difuzním přepětím (elektrody s malou plochou) se při zvyšování vloženého napětí zmenšuje koncentrace iontu u elektrody až do okamžiku, kdy se vyrovnají rychlost přívodu iontu k elektrodě a rychlost jeho vyloučení. Proud procházející soustavou dosáhne limitní hodnoty I_d a dále se nezvyšuje do té doby, dokud napětí nenabude hodnotu umožňující vyloučení dalšího iontu. Tento princip se používá při metodě *polarografie* zavedené J. Heyrovským, kde katoda je tvořena kapičkou rtuti (silně polarizovaná) a anoda plošnou rtuťovou elektrodou (viz schéma na Obr. E9)





Elektrolytické články, přepětí vodíku

Efekty polarizace elektrod mají velký praktický význam v elektrolytických člancích při elektrolýze roztoku elektrolytu. Připojíme-li vnější napětí na elektrody v roztoku obsahujícím několik druhů kationtů, dojde k průchodu proudu až po dosažení určitého napětí. Toto napětí je dáno rovnicí pro poločlánek tvořený nejsnáze redukovatelným kovem, tj. kovem tvořícím poločlánek s nejvyšší hodnotou E^0 . Např. pro směs Cd^{2+} , Zn^{2+} a Mn^{2+} se stejnými aktivitami 0.0001, je nejsnáze redukovatelným kovem Cd ($E^0 = -0,401$ V). Podle Nernstovy rovnice pro tento poločlánek, redukci Cd^{2+} odpovídá napětí asi -0,52 V. Zvyšováním napětí stoupá proud roztokem. Cd by se mělo vylučovat a proud zvyšovat až do napětí, odpovídajícímu poločlátku druhého kovu Zn (jehož $E^0 = -0,7628$ V): Tedy podle Nernstovy rovnice vypočteme napětí asi -0,87V. Ve skutečnosti to však nenastane, protože se uplatní koncentrační polarizace rtuťové kapkové elektrody. Pro určité napětí se vyrovnají rychlost přívodu Cd^{2+} k elektrodě s rychlostí vybíjení těchto kationtů na elektrodě. Výsledkem je to, že proud dosáhne ustálené hodnoty a nemění se do doby než se začne elektrolyzovat další kationt (Zn^{2+}).

Do elektrolyzovaného roztoku se přidává KNO_3 , který zajišťuje vedení proudu. Vzhledem k hodnotě $E^*(\text{K}^+/\text{K}) - \eta = -2\text{V}$ se na katodě draslík vylučuje až při napětích nižších jak 2V. Rovněž vodík má na rtuťové kapkové elektrodě vysoké přepětí, což umožňuje polarograficky vyloučit např. i draslík a sodík.