MASARYKOVA UNIVERZITA

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

Katedra chemie

Studijní materiál pro předmět fyzikální chemie (chemická kinetika, elektrochemie)

Příloha bakalářské práce

Brno 2008

Vedoucí práce: Mgr. Hana Cídlová, Dr.

Autor práce: Radek Bartoš

Obsah

1. Chemická kinetika 3
2. Elektrochemie 13

1. Chemická kinetika

Termodynamika - rozhodne, zda uvažovaná reakce je možná. Neposkytne představu o její rychlosti.

Chemická kinetika - popisuje rychlost reakcí z termodynamického hlediska uskutečnitelných.

Základní pojmy

Aktivace = dodání energie reagující soustavě, aby se mohly přerušit existující vazby a místo nich vzniknout nové.

Aktivace může být:

a) **tepelná** – soustavu zahřejeme
b) **světelná** – soustavu ozáříme - světlem (VIS, UV) = fotoreakce
- RTG zářením = radiolýza

Klasifikace chemických reakcí

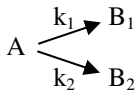
1) podle počtu reakcí vyvolaných aktivací

a) izolované – 1 reakce Př.: $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$
b) simultánní – více reakcí

- *vratné* – z reaktantů vznikají produkty a ve stejném okamžiku z produktů vznikají reaktanty

  $A \rightleftarrows B$ Př.: $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$

- *paralelní* – společné reaktanty (nebo zčásti společné) reagují za vzniku různých produktů



$$A + B \xrightarrow{k_1} y$$
$$A + C \xrightarrow{k_1} z$$

- *následné* – produkt první reakce se stává reaktantem následující reakce
  $A \rightarrow B \rightarrow C$

- komplexní = složitý systém reakcí

2) podle počtu fází

c) homogenní – viz níže

d) heterogenní – velice obtížné matematické zpracování vztahů, nebude probráno

homogenní reakce

- rychlost reakce $\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma C + \delta D$

$$v = -\frac{dc_A}{\alpha\, dt} = -\frac{dc_B}{\beta\, dt} = +\frac{dc_C}{\gamma\, dt} = +\frac{dc_D}{\delta\, dt} \qquad \textbf{(5. 1)}$$

c ..... koncentrace (mol dm^{-3})
t ..... čas
α, β, γ, δ..... stechiometrické koeficienty
A, B, C, D..... látky (A, B … reaktanty, C, D … produkty)

- molekularita a řád reakce

obecná kinetická rovnice: $\boxed{v = k\, c_A^r\, c_B^s}$ **(5. 2)**

v .....rychlost reakce
k .....rychlostní konstanta (závisí na teplotě a druhu reakce)
$c_{A,\,(B)}$ ....koncentrace výchozích látek
r.....dílčí řád reakce vzhledem k látce A
s .....dílčí řád reakce vzhledem k látce B
r + s.....celkový řád reakce

molekularita = nejmenší počet částic, jejichž současná interakce vede k chemické přeměně
- nabývá hodnot 1 nebo 2, velmi vzácně i 3
- !molekularita ≠ řád reakce!

Př.: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$ řád reakce vůči Br_2 = ½ typické pro řetězové radikálové reakce. Molekularita má celočíselnou hodnotu

1. Homogenní izolované reakce

1) $\boxed{A \xrightarrow{k} B}$

A) reakce nultého řádu

$$v = k\, c_A^0 \Rightarrow v = k \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k \quad / \cdot dt$$

$$-dc_A = k\, dt \;/ \int$$

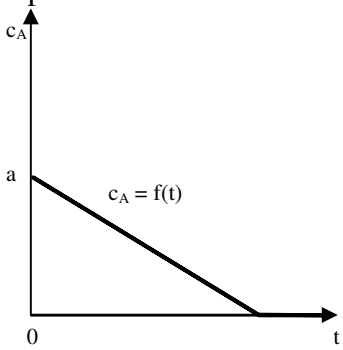
$$-\int_a^{c_A} dc_A = k \int_0^t dt \Rightarrow -\left[c_A\right]_A^{c_A} = k\left[t\right]_0^t$$

$$-\left(c_A - a\right) = k\left(t - 0\right)$$

$$a - c_A = k\, t$$

výsledný vztah: $\boxed{c_A = a - kt}$

př.: fotoreakce



Obr. 5. 1: Závislost koncentrace.....

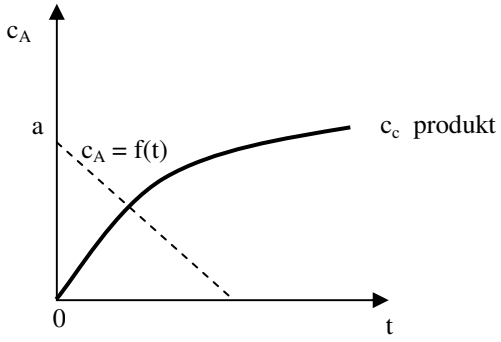
B) reakce 1. řádu

$$v = k\,c_A^1 \Rightarrow v = k\,c_A \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k\,c_A$$

řešení: $\boxed{c_A = a\,e^{-kt}}$

Srovnej: exponenciální zákon radioaktivní přeměny (viz obecná chemie)

$\boxed{N = N_0\,e^{-\lambda t}}$



Obr. 1: ***Reakce prvního řádu.***

poločas reakce = čas potřebný k tomu, aby koncentrace výchozích látek klesla na polovinu

$$\Rightarrow c_{A(t_{1/2})} = \frac{1}{2}a \Rightarrow \frac{1}{2}a = a\,e^{-k.t_{1/2}}$$

$$\boxed{\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

Poločas rozpadu: $\boxed{T = \frac{\ln 2}{\lambda}}$

C) reakce 2. řádu

$$v = k\, c_A^2 \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k\, c_A^2$$

výsledný vztah: $\boxed{\frac{a - c_A}{a\, c_A} = k\, t \Rightarrow \frac{1}{c_A} - \frac{1}{a} = k\, t}$

2) $\boxed{A + B \xrightarrow{k} \text{produkty}}$

$v = k.c_A^1.c_B^1 \Rightarrow$ reakce 2. řádu (1+1=2)

$v = k.c_A.c_B$ .....2 neznámé $\Rightarrow$ nutno řešit substitucí, zavést tzv. rozsah reakce

výsledný vztah: $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b\, c_A}{a\, c_B} = k\, t$

je-li velký nadbytek látky B, pak: b >> a $\Rightarrow c_B$ = konst., protože se téměř nespotřebovává

pak: $-\frac{1}{b} \ln \frac{c_A}{a} = k\, t$

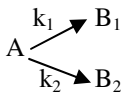
$\ln \frac{c_A}{a} = -b\, k\, t \Rightarrow \ln \frac{c_A}{a} = -k'\, t \Rightarrow \underline{c_A = a\, e^{-k' t}}$ → formální shoda s reakcí pro reakce 1. řádu $\Rightarrow$ (dát odkaz???)

<u>!nadbytkem některé z reagujících složek klesne řád reakce o 1!</u>

2. Homogenní simultánní reakce

A) paralelní (boční) reakce:

a) <u>rozvětvená</u>



$$\left.\begin{aligned} v_1 &= k_1\, c_A^r \\ v_2 &= k_2\, c_A^r \end{aligned}\right\} \boxed{\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2}}$$ Wegscheiderův princip

b) <u>konkurenční</u>

$A + B \xrightarrow{k_1} y$

$A + C \xrightarrow{k_2} z$

komplikované vyjádření výsledné rovnice

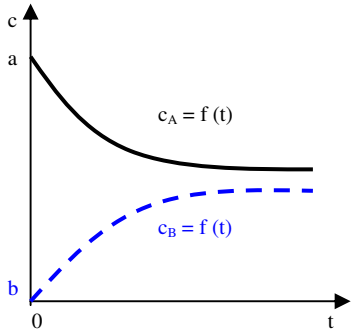
Pro rozvětvené reakce platí tzv. *Wegscheiderův princip:* uvažujeme rozvětvenou reakci a jsou-li obě reakce, tj. $A \rightarrow B_1$, $A \rightarrow B_2$ stejného řádu, pak poměr rychlostí, kterými přibývá látek B_1 a B_2, je konstanta nezávislá na čase.

B) vratné reakce

$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ $\qquad$ $A \xrightarrow{k_1} B \quad B \xrightarrow{k_2} A$

$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$v_2 = \frac{dc_A}{dt} = k_2 c_B$$



Obr. 2: ***Homogenní simultánní reakce – vratná.***

V rovnováze je $v_1 = v_2$

$$k_2 . c_{B_{rov}} = k_1 . c_{A_{rov}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} k_2\, c_{B_{rov}} &= k_1\, c_{A_{rov}} \\ \frac{c_{B_{rov}}}{c_{A_{rov}}} &= \frac{k_1}{k_2} = K_r \end{aligned}}$$

K_r = rovnovážná konstanta (propojení mezi chemickou kinetikou a termodynamikou)!

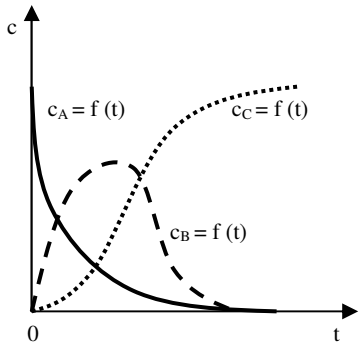
C) následná reakce

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_B - k_1 c_A$$

$$+\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_C$$



celková rychlost reakce je určena nejpomalejší dílčí reakcí

Obr. 3: ***Homogenní simultánní reakce – následná.***

D) komplexní reakce
složité, vzniknou kombinací výše uvedených typů reakcí
např.: $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_3} C$

Chemické reaktory

= prostor, kde probíhá reakce

a) **vsádkové (statické)** – během reakce se do reaktoru nezasahuje (např. kádinka)
b) **průtočné** – do reaktoru během reakce přidáváme výchozí látky nebo odebíráme produkty (např. aparatura při esterifikaci, zařízení při amalgamovém způsobu elektrolýzy roztoku NaCl, chemické děje v živých organismech)

Kinetika složitějších reakcí

1) Řetězová reakce

typ následných reakcí, je specielním případem, kdy spolu reagují radikály, např. reakce $Cl_2 + H_2 \rightarrow HCl$

fáze řetězové reakce:

1. iniciace – vznik radikálů (např. molekula chloru disociuje na radikály Cl·)
   $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl\cdot$

2. propagace – pokračování reakce, radikály nezanikají, ale účastní se chemických dějů, např. chlorový radikál napadá molekulu vodíku za vzniku vodíkového radikálu a chlorovodíku
   $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$
   vodíkový radikál pak napadá molekulu chloru a vzniká molekula HCl a nový radikál chloru
   $H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$
   pozn.: fáze propagace se mnohokrát opakuje (10 000x)

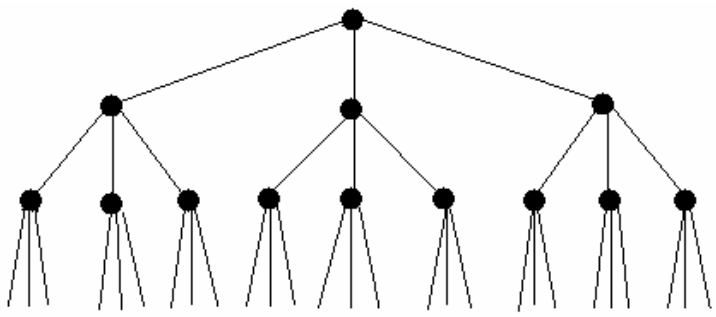
3. terminace – zánik radikálů, př. radikály chloru se spojují a reakce se ukončí (interakce radikálů na neutrální částici)
   $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$
   $H\cdot + Cl\cdot \rightarrow HCl$

Řetězové reakce se dělí na:

a) *nerozvětvené* – v každém reakčním bodu vzniká z 1 radikálu opět jen 1 radikál
   $\underline{Cl\cdot} + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$
   $H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + \underline{Cl\cdot}$

b) *rozvětvené* – v reakčním bodu vzniká více radikálů než zaniká
   $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$
   iniciace: $H_2 \rightarrow 2\,H\cdot$ (při 500 °C)
   propagace: $H\cdot + O_2 \rightarrow HO\cdot + O{:}$ (biradikál)
   $O{:} + H_2 \rightarrow HO\cdot + H\cdot$
   $HO\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$
   $HO\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H$

tj. z 1 radikálu H· vzniknou v následující reakci 3 radikály H· (1→3→9→27)



Obr. 4: Vznik radikálů

2) Fotochemické reakce

Má-li záření podnítit chemickou reakci, musí být absorbováno výchozími látkami, musí přinášet dostatečně velkou energii (modrá a ultrafialová část spektra) a tato energie se nesmí příliš měnit na energii tepelnou nebo světelnou. Jedna molekula může absorbovat nejvýše jedno kvantum ⇒ *zákon fotochemické ekvivalence*.

Energie světelného kvanta: $\boxed{E = h\nu}$

h .....Planckova konstanta ($h = 6{,}626.10^{-24}$ J s)

ν .....frekvence záření ($\nu = \frac{c}{\lambda}$)

c .....rychlost světla ve vakuu ($c = 3 \cdot 10^8$ m s^{-1})

λ.....vlnová délka záření

Příklady fotochemického záření:

1. fotografický proces
2. fotochemická reakce v atmosféře
3. fotosyntéza
4. poškození genetického materiálu (DNA) vlivem UV záření

ad 1) Fotografický proces

fáze:

1. *osvícení filmu* – povrchová vrstva filmu je tvořena AgBr v želatině → osvícením dochází k reakci:
   $Br^- \xrightarrow{h\nu} Br^0 + e^-$
   $2\,Br^0 \longrightarrow Br_2 \uparrow$
   (Br_2 uniká z povrchu)
   ⇒ v místě osvícení je nadbytek e^0 (tzv. latentní obraz)
   Při dlouhé expozici film i bez vyvolání zčerná ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^\circ$)

2. *vyvolávání*
   $2Ag^+$ + hydrochinon → $2Ag^\circ + 2H^+$ + benzochinon
   Přednostně reagují místa s latentním obrazem. Vývojka je mírně alkalická ⇒ zachytáváme H^+ (rovnováha je posunuta směrem zleva doprava). Přerušovací lázeň je kyselá ⇒ H^+ přidáváme.

3. *ustalování* – odstranění zbylého AgBr (černal by)
   $2Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$ (rozpustný)
   Je-li ustalovač vyčerpán, vznikne jen $[Ag(S_2O_3)]^-$, který je málo rozpustný ⇒ nevypere se.

4. *praní a sušení* – thiosíran se na kyslíku rozkládá na hnědý Ag_2S (špatně vypraná fotografie časem zhnědne)

ad 2) Fotochemická reakce v atmosféře

Ozonová vrstva – absorbuje UV záření ⇒ chrání živé organismy před jeho škodlivými účinky, ale O_3 je katalyticky rozkládán:

a) vlivem NO: $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

$NO_2 + O: \rightarrow NO + O_2$

b) vlivem radikálů halogenů (fluor-chlorované uhlovodíky – freony)

$Cl\cdot + O_3 \rightarrow \cdot ClO + O_2$

$\cdot ClO + O: \rightarrow \cdot Cl + O_2$

(O: vzniká reakcí: $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O:$)

Teorie reakční rychlosti

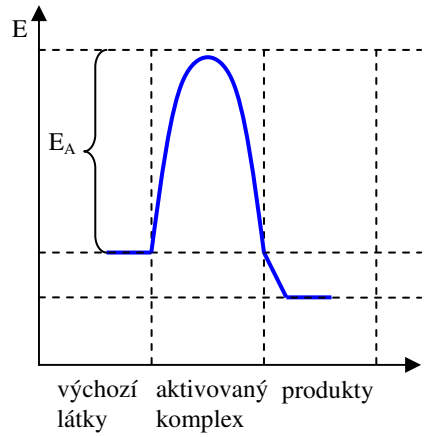
S rostoucí teplotou (zvyšuje se kinetická energie částic) a s rostoucí koncentrací látek roste frekvence srážek částic, tím roste i frekvence účinných srážek (vedoucích k chemické reakci) a rychlost chemické reakce se tak zvyšuje.

Teorie aktivovaného komplexu – při uskutečnění účinné srážky vytvoří reagující částice nejprve tzv aktivovaný komplex, který je charakterizován určitou hodnotou aktivační energie E_A. Aktivační energie aktivovaného komplexu je určena rozdílem vnitřní energie aktivovaného komplexu a vnitřní energie výchozích látek. Aktivovaný komplex je nestálý (staré vazby ještě úplně nezanikly, ale nové ještě úplně nevznikly) a rychle se rozpadá buď na původní částice, nebo na produkty.

Arrhenius teoreticky odvodil závislost rychlosti reakce na teplotě ⇒ Arrheniova rovnice:

$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$ a po zlogaritmování $\boxed{k = A.e^{-\frac{E_A}{RT}}}$

k ..... rychlostní konstanta
E_A..... aktivační energie (J)
A ..... předexponenciální faktor
T ..... absolutní teplota (K)
R ..... plynová konstanta (R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1})

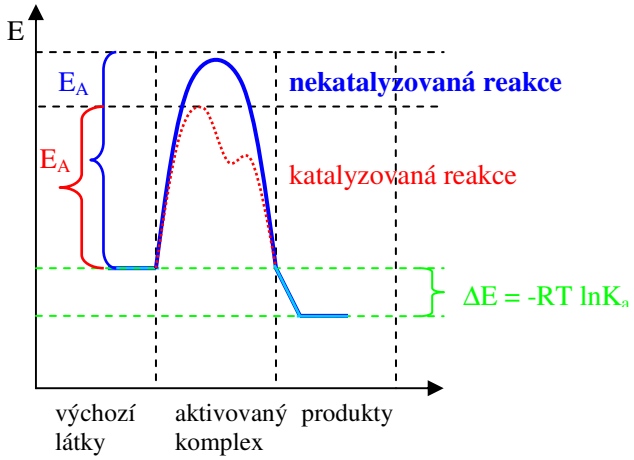


Obr. 5: ???

Katalýza a inhibice

katalyzátor = látka ovlivňující rychlost chemické reakce, účastnící se reakce, ale její koncentrace je na začátku i na konci reakce stejná (nepodílí se na stechiometrii reakce), neovlivňuje rovnováhu vratných reakcí. Katalyzátor působí tak, že mění reakční mechanizmus tak, že aktivační energie klesá.

inhibitor = negativní katalyzátor = látka, která snižuje rychlost reakce



Obr. 6: ***Katalyzovaná a nekatalyzovaná reakce.***

Je-li $E_{a'} > E_a$, je $k' < k \Rightarrow$ zpomalení reakce (inhibice)
Je-li $E_{a'} < E_a$, je $k' > k \Rightarrow$ zrychlení reakce (katalýza)

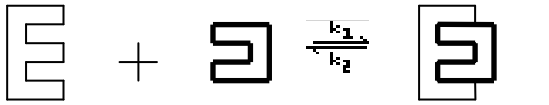
Rozdíl energií výchozích látek a produktů (určující rovnovážnou konstantu) zůstává při katalýze? (nemohu přečíst) nezměněn.

katalytický jed – látka, v jejíž přítomnosti ztrácí katalyzátor svoje katalytické schopnosti (**příklady doplním z fólie, pokud je to možné**)

Mechanismus účinku katalyzátoru:
1. $A + K \xrightarrow{k'} AK$ (pomalejší krok $\Rightarrow$ k´je u této dílčí reakce)
2. $AK + B \rightarrow C + K$ (C – produkty)

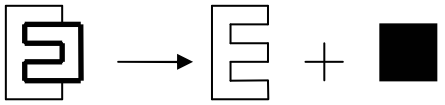
Enzymová katalýza
enzym = vysoce selektivní katalyzátor, katalyzuje reakce probíhající v živých organismech $\Rightarrow$ biokatalyzátor

Mechanismus:
Při enzymové reakci se *substrát* (výchozí látka) váže na tzv. *aktivní místo* enzymu, jehož tvar odpovídá tvaru substrátu $\Rightarrow$ substrát tak zapadá do aktivního místa jako klíč do zámku $\Rightarrow \rightarrow$ *komplex enzym-substrát* $\rightarrow$ proběhne reakce a z aktivního místa se uvolní *produkt*



enzym substrát komplex enzym-substrát

Obr. 7: ***Vznik komplexu enzym – substrát.***



obnovený enzym produkt

Obr. 8: ***Teorie zámku a klíče.***

2. Elektrochemie

Elektrolyty jsou látky s iontovou nebo polární kovalentní vazbou. V roztoku disociují na ionty.
Slabé elektrolyty: částečná disociace (organické kyseliny a báze, H_3PO_4, H_3BO_3, NH_3 …)
Silné elektrolyty: úplná disociace (anorganické kyseliny a báze, soli)

Zápis elektrolytu: $K_xA_y \rightleftarrows x\,K^{z_K} + y\,A^{z_A}$ … disociace, kde

K ..... kation
A ..... anion
x, y ..... stechiometrické koeficienty
z_K, z_A..... nábojové číslo kationtu, aniontu

Rovnovážná konstanta disociace je disociační konstanta. Je zavedena jen pro slabé elektrolyty. $K_d = \frac{[K^{z_K}]^x \cdot [A^{z_A}]^y}{[K_xA_y]}, K_a = \frac{(a_{K^{z_K}})^x \cdot (a_{A^{z_A}})^y}{a_{K_xA_y}}$ **(6. 1)**

Př: H_3BO_3 : $H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^-$

$x = 1, y = 1, z_K = +1, z_A = -1$

disociační konstanta do 1. stupně $K_d = \frac{[H^+]\cdot[H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}$

disociační konstanta do 2. stupně $K_d = \frac{[H^+]\cdot[HBO_3^{2-}]}{[H_2BO_3^-]}$

disociační konstanta do 3. stupně $K_d = \frac{[H^+]\cdot[BO_3^{3-}]}{[HBO_3^{2-}]}$

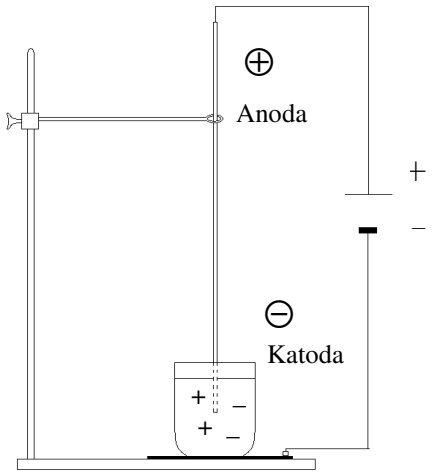
Elektrolýza, Faradayovy zákony

Př.: Coulometr na stříbro

Náplň: $AgNO_3$

Katoda ($\ominus$, platinový kelímek): $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$

Anoda ($\oplus$, tyčinka z Ag)



Obr. 9: ***Schéma coulometru na stříbro.***

Prochází-li obvodem proud, vylučuje se na katodě (tj. na vnitřní straně kelímku) stříbro. Z hmotnosti vyloučeného stříbra lze určit elektrický náboj prošlý obvodem (= princip coulometrie). Hmotnost vyloučené látky lze vypočítat pomocí tzv. Faradayových zákonů.

1. Faradayův zákon: $\boxed{m = A\,q}$ **(6. 2)**

m (g) .... hmotnost vyloučené látky
q (C)..... náboj prošlý obvodem
A ..... konstanta úměrnosti

2. Faradayův zákon: $\boxed{A = \frac{M}{z\,F} \Rightarrow m = \frac{M}{z\,F} \cdot q}$

M (g mol^{-1})..... **molární** hmotnost vylučované látky
z ..... absolutní hodnota nábojového čísla reagujícího iontu (počet přenášených elektronů)
F = 96 487 C mol^{-1} ..... Faradayova konstanta (= $N_A \cdot e^{\circ}$)

Probíhá-li elektrolýza při konstantním proudu I(A) po dobu t(s), je $q = I \cdot t$

Elektrolýzu je nutno provádět stejnosměrným proudem (výtěžek při použití proudu střídavého by byl nulový).

Aplikace elektrolýzy
- analytické (coulometrie, polarografie, elektrogravimetrie)
- preparativní (přípravy a výroby látek)

Coulometrie: Měří elektrický náboj prošlý obvodem. Zařízení = coulometr (viz coulometr na Ag). **Jedna ze základních analytických metod.**

Elektrogravimetrie: Stanovená látka se z roztoku vyloučí na tzv. pracovní elektrodě. Rozdíl hmotnosti této elektrody po elektrolýze a před ní je roven hmotnosti látky původně obsažené ve zkoumaném roztoku. **Jedna ze základních analytických metod.**

Technické využití elektrolýzy:
Př.: elektrolýza nasyceného roztoku NaCl:

Anoda ($\oplus$): $2\,Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\,e^-$

Katoda ($\ominus$, Hg): $2\,Na^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Na^0, 2\,Na + 2\,x\,Hg \rightarrow 2\,NaHg_x$

Amalgam je odveden z reaktoru, rozložen:

$$2\,NaHg_x + 2\,H_2 \rightleftarrows 2\,NaOH + H_2 + x\,Hg$$

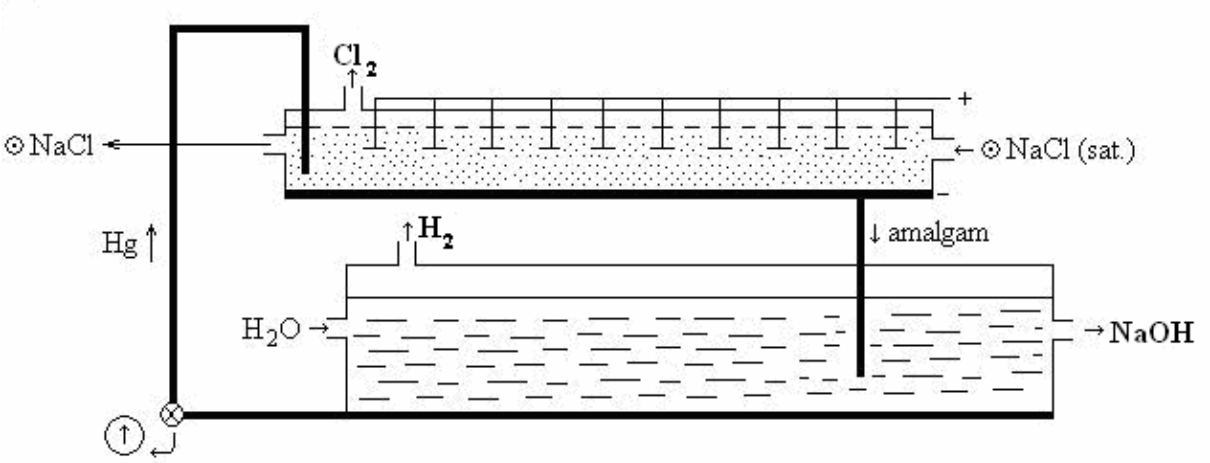
Není-li oddělen vznikající NaOH od vznikajícího Cl_2, běží další reakce:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$$

Schémata elektrolyzerů

a) Elektrolýza se rtuťovou katodou



Obr. 10: ***Schéma elektrolyzéru – elektrolýza se rtuťovou katodou.***

b) Diafragmová elektrolýza

Anoda (⊕): $2Cl^- \rightarrow \mathbf{Cl_2} + 2e^-$

Katoda (⊖, ocelová): $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ (vždy)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow \mathbf{H_2}$$

$\Rightarrow$ Hromadění OH^- a Na^+ u katody (tedy **NaOH**)

Diafragma omezuje migraci OH^- k anodě, tedy reakce $Cl_2 + OH^-$ je omezena

c) Membránová elektrolýza (1975)

Stejné reakce jako u diafragmové elektrolýzy. Katodický a anodický prostor jsou odděleny membránou, která propouští jen kationty.

Srovnání jednotlivých uspořádání:

a) ekologicky nevýhodná (Hg)
b) málo čistý NaOH
c) potřeba velmi čistého roztoku NaCl

} žádná technologie není „nejlepší“

Silné elektrolyty

Aktivita a aktivitní koeficienty

Neideální roztoky (zejména elektrolytů): v termodynamických vztazích vystupuje aktivita.

$$\boxed{a_i = c_i \gamma_i}$$

a_i ..... aktivita i-tého iontu (bezrozměrné číslo)
c_i ..... látková koncentrace i-tého iontu
γ_i ..... aktivitní koeficient i-tého iontu
Pro velmi **(nekonečně)** zředěné roztoky $a_i \to c_i$, $\gamma_i \to 1$

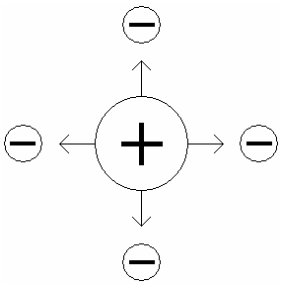
Ale! $\oplus$ i $\ominus$ ionty jsou vždy přítomny společně $\Rightarrow$ termodynamické vztahy poskytnou jen hodnoty středních aktivitních koeficientů $\gamma_\pm$.

$$K_xA_y \rightleftarrows x\,K^{z_K} + y\,A^{z_A} \qquad \gamma_\pm = \sqrt[(x+y)]{\gamma_+^{\,x}\ \gamma_-^{\,y}}$$

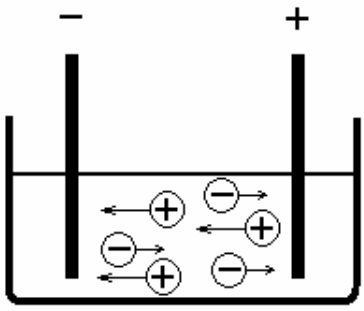
$$\text{Př: } K_2SO_4: \qquad K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^+ + SO_4^{2-} \qquad x=2, y=1$$

$$\gamma_\pm = \sqrt[3]{\gamma_{K^+}^{\,2}\ \gamma_{SO_4^{2-}}^{\,1}}$$

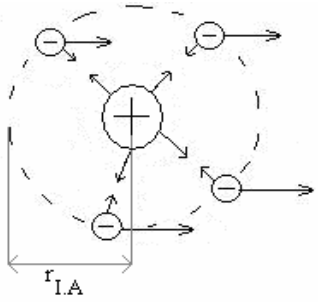
Výpočet aktivitních koeficientů – Debyeova – Hückelova teorie



Obr. 11: ***Schéma silového působení iontů.***



Obr. 12: ***Pohyb iontů v roztoku*** [3]**.**



Vysvětlivky:
..... koule nahrazující iontovou atmosféru
$r_{I.A}$ ..... poloměr iontové atmosféry
⊕ ..... centrální ion

Obr. 13: ***Působení náboje na kulové ploše se středem v centrálním iontu.***

Pohyb iontů v roztoku je narušován silovým působením opačně nabitých iontů. Pro popis silového působení byl ze souboru iontů zvolen jeden, tzv. centrální ion. Ten je obklopen opačně nabitými ionty, které tvoří tzv. iontovou atmosféru. Debye a Hückel nahradili působení iontové atmosféry působením náboje na kulové ploše se středem v centrálním iontu. Její poloměr je tzv. poloměr iontové atmosféry.

Na základě termodynamických úvah odvodili vztah

$$\log\gamma_{\pm} = -\frac{|z_k\, z_A|\,\overline{A}\sqrt{I_c}}{1+a\,\overline{B}\sqrt{I_c}}$$ Debyeův – Hűckelův zákon (platí pro $I_c < 0{,}1$ mol dm^{-3})

$\gamma_{\pm}$ .....střední aktivitní koeficient
z_K, z_A.....nábojová čísla kationtu a aniontu
$\overline{A}, \overline{B}$ .....tabelované konstanty ($\overline{A}_{25\,^\circ C} = 0{,}5107\,\text{mol}^{-1/2}\,\text{kg}^{1/2}$, $\overline{B}_{25\,^\circ C} = 0{,}329\cdot 10^{-10}\,\frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{mol}^{1/2}\,\text{m}}$)
a .....kontaktní vzdálenost (= nejmenší vzdálenost, na kterou se mohou ionty přiblížit)
I_c .....iontová síla

$$I_c = \frac{1}{2}\sum_i c_i\, z_i^{\,2}$$

c_i..... koncentrace i-tého iontu v roztoku
z_i .... nábojové číslo i-tého iontu

Př.: 0,01 mol dm^{-3} K_2SO_4 : $K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^+ + SO_4^{\,2-}$

$$c_{K^+} = 2\cdot 0{,}01 = 0{,}02\ \text{mol dm}^{-3},\ c_{SO_4^{2-}} = 0{,}01\ \text{mol dm}^{-3},\ z_{K^+} = 1,\ z_{SO_4^{2-}} = -2$$
$$I_c = \frac{1}{2}\left(0{,}02\cdot 1^2 + 0{,}01\cdot(-2)^2\right) = \frac{1}{2}(0{,}02+0{,}04) = 0{,}03\ \text{mol dm}^{-3}$$

???Ellyt 1:1 (KCl, $NaNO_3$, CsCl) jako je pouč??? I = c (nemohu přečíst)

Pro $I_c < 0{,}01$ mol dm^{-3} je součin $a\,\overline{B}\sqrt{I_c} \ll 1$. Pak:

$$\log\gamma_{\pm} = -|z_K z_A|\,\overline{A}\sqrt{I_c}$$ Debyeův – Hűckelův limitní zákon

$\overline{A} \doteq 0{,}5\ \text{mol}^{-1/2}\,\text{kg}^{1/2}$

Součin rozpustnosti (zaveden pro silné elektrolyty)
Uvažujeme málo rozpustnou sůl (např. AgCl). V jejím nasyceném roztoku je rovnováha: $AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$

Obecně: $K_xA_y\,(s) \rightleftarrows x\,K^{z_K} + y\,A^{z_A}$

V rovnováze se rovnají chemické potenciály soli v pevném fázi a iontů v roztoku: $\mu_{(s)} = \mu_{\odot}$
Pro AgCl:

$$\mu_{\odot} = \mu_{Ag^+} + \mu_{Cl^-} = \mu^{\circ}_{Ag^+} + RT\ln a_{Ag^+} + \mu^{\circ}_{Cl^-} + RT\ln a_{Cl^-}$$
$$\mu_{\odot} = \underbrace{\mu^{\circ}_{Ag^+} + \mu^{\circ}_{Cl^-}}_{\text{konst.}} + \underbrace{RT}_{\text{konst.}}\ln\left(a_{Ag^+}\cdot a_{Cl^-}\right) = \underbrace{\mu_{(s)}}_{\text{konst.}} \Rightarrow \ln\left(a_{Ag^+}\cdot a_{Cl^-}\right) = \text{konst., tedy } a_{Ag^+}\cdot a_{Cl^-} = \text{konst.}$$

Obecně: $a_K^{\,x}\ a_A^{\,y} = K_s$ Součin rozpustnosti

Pro velmi málo rozpustný elektrolyt: a → c.

$$K_S = c_K^x . c_A^y$$

Přidáním jednoho z iontů účastnicích se rovnováhy se změní poměr koncentrací kationu a anionu (nebudou už stechiometrické), ale součin rozpustnosti se nezmění.

Př.: Pro AgCl je pK_S = 9,75. Spočtěte K_s (součin rozpustnosti) a koncentraci nasyceného roztoku AgCl.

$K_S = 10^{-9,75} = 1,778 \cdot 10^{-10}$
$[Ag^+]_{sat} \cdot [Cl^-]_{sat} = 1,778 \cdot 10^{-10}$ $\qquad [AgCl]_{sat} = [Ag^+]_{sat} = [Cl^-]_{sat}$
$[AgCl]^2_{sat} = 1,778 \cdot 10^{-10}$
$[AgCl]_{sat} = \sqrt{1,778 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}

Př. Jaká bude koncentrace Ag^+ iontů (rozpuštěných) v roztoku vzniklém smísením 100 ml 1.10^{-5} mol dm^{-3} AgCl a 100 ml 1 mol dm^{-3} KCl?

$V_{celk.} = V_1 + V_2 = 100 + 100 = 200$ ml

$$[Cl^-] = \underbrace{\frac{100 \cdot 1}{200}}_{z\ KCl} + \underbrace{\frac{100 \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{200}}_{z\ AgCl} = 0,500 \text{ mol dm}^{-3}$$

$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,778 \cdot 10^{-10}$

$[Ag^+] \cdot 0,5 = 1,778 \cdot 10^{-10}$

$[Ag^+] = 3,56 \cdot 10^{-10}$ mol dm^{-3}

Koligativní vlastnosti v roztocích ellytů (doplnění)

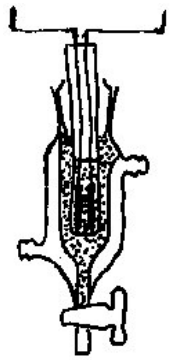
$\Delta T_t = -K_k \, m \, \underline{i}$ $\qquad \Delta T_v = K_e \, m \, \underline{i}$ $\qquad \Pi = RTc \, \underline{i}$

i..... Vant Hoffův koeficient. Pro velmi zředěné silné elektrolyty je roven počtu iontů, na které molekula elektrolytu disociuje: $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} \Rightarrow i = 3$

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \Rightarrow i = 2$

$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \Rightarrow i = 5$

Transport iontů v roztocích
Elektrolytická vodivost



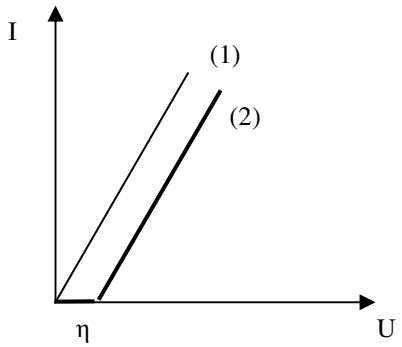
Elektrické vodiče: - prvního druhu (kovy – elektrický náboj přenášejí ionty)

$$R = \frac{U}{I} \qquad (1)$$

- druhého druhu (roztoky a taveniny elektrolytů – elektrický náboj přenášejí ionty)

$$R = \frac{U - \eta}{I} \qquad (2)$$

Obr. 14: ***Konduktometrická nádobka*** [1]**.**



Obr. 15: ***Elektrické vodiče prvního a druhého druhu.***

η … přepětí (V) … nejmenší napětí, při němž vodičem 2. druhu prochází elektrický proud. Závisí na druhu iontů a na materiálu elektrod.

Př.: Elektrolýza nasyceného roztoku NaCl: V roztoku jsou: Na^+, Cl^-, H^+, OH^-.

a) Hg katoda: $\eta_{(H^+)} > \eta_{(Na^+)}$ => $Na^+ + e^- \rightarrow Na^\circ$, H^+ nereaguje

b) Fe katoda: $\eta_{(H^+)} < \eta_{(Na^+)}$ => Na^+ nereaguje

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$$

$R = \rho\frac{l}{S}$ R (Ω)…..odpor

$\boxed{\frac{1}{R} = G \quad \frac{1}{\rho} = æ \quad \Lambda = \frac{æ}{c}}$

ρ (Ωm) ..... měrný odpor
l (m)..... délka vodiče (vzdálenost elektrod)
S (m^2) ..... průřez vodiče (plocha povrchu elektrod)
G (S)..... vodivost
æ (Sm^{-1}).... měrná vodivost (konduktivita) – závisí na koncentraci elektrolytu c
Λ..... molární vodivost…podle Kohlrauschovy rovnice také závisí na koncentraci elektrolytu c:

$$\boxed{\Lambda = \Lambda^\circ - a\sqrt{c}}$$ a…empirická konstanta

Λ° ..... molární vodivost při mezním (nekonečném) zředění. Závisí pouze na teplotě a druhu elektrolytu. Tabelovaná.

Kohlrauschův zákon o nezávislé vodivosti iontů (pro silné i slabé elektrolyty ve velmi zředěných roztocích):

$$\boxed{\Lambda^\circ_{(K_xA_y)} = x\,\Lambda^\circ_{(K^+)} + y\,\Lambda^\circ_{(A^-)}}$$

Př: $K_2SO_4 \rightleftarrows 2\,K^+ + SO_4^{2-}$

$$\Lambda^\circ_{(K_2SO_4)} = 2\,\Lambda^\circ_{(K^+)} + \Lambda^\circ_{(SO_4^{2-})}$$

Měření konduktivity
Přístroj – konduktometr. Měří vodivost G. My potřebujeme æ ⇒ Srovnávací metoda.

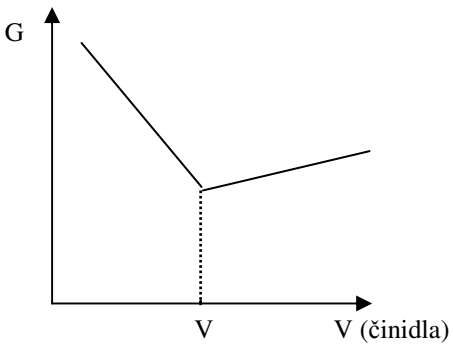
$$\left.\begin{aligned} G_1 &= æ_1 \cdot \frac{S}{l} \\ G_2 &= æ_2 \cdot \frac{S}{l} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \boxed{\frac{G_1}{G_2} = \frac{æ_1}{æ_2}}$$

1. ... roztok o známé konduktivitě $æ_1$.
   Např. 0,01 mol dm^{-3} KCl.
2 .... měřený roztok

G_1, G_2 … změříme, $æ_1$ najdeme v tabulkách, $æ_2$ pak vypočteme.

Poměr $\frac{l}{S}\left(= \frac{æ_1}{G_1} = \frac{æ_2}{G_2}\right)$ nazýváme <u>odporová konstanta nádobky</u>.

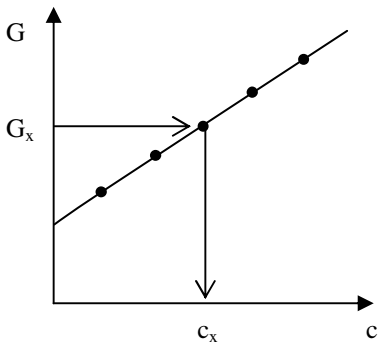
<u>Využití vodivostních měření</u>
1) <u>Konduktometrické titrace</u>



Obr. 16: ***Konduktometrická titrace.***

2) <u>Určení koncentrace roztoků elektrolytů</u>
(je nutná kalibrace)

- kalibrace
- měřený vzorek o vodivosti G_x a koncentraci c_x



Obr. 17: ***Určení koncentrace roztoků elektrolytů.***

3) <u>Stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů (K_d)</u>

Ostwaldův zákon: $$K_d = \frac{c \cdot \Lambda^2}{\Lambda^o\left(\Lambda^o - \Lambda\right)}$$

$$\Lambda = \frac{æ}{\left(\frac{c}{1000}\right)}$$

S cm^{-1} ; S cm^2 mol^{-1} ; mol dm^{-3}

Převodová čísla

Různé ionty se v elektrickém poli pohybují různě rychle (tím rychleji, čím mají menší poloměr a větší náboj). Rychleji se pohybující ionty přenesou za daný čas větší elektrický náboj.

Převodové číslo t_i i-tého druhu iontů udává, jaká část z celkově přeneseného náboje byla přenesena ionty i-tého druhu. $t_i \in (0; 1)$

Př.: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ $\quad t_{Na^+} = \frac{v_{Na^+}}{v_{Na^+} + v_{Cl^-}}$ $\quad t_{Cl^-} = \frac{v_{Cl^-}}{v_{Na^+} + v_{Cl^-}}$

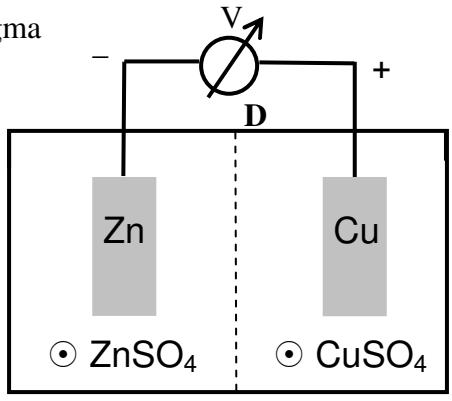
v_i … velikost rychlosti i-tého druhu iontů

Galvanické články a elektrodové děje

Galvanický článek = roztok nebo tavenina elektrolytu a v něm ponořené dvě elektrody

Př.: Daniellův článek

D…diafragma



Obr. 18: ***Schéma Daniellova článku***

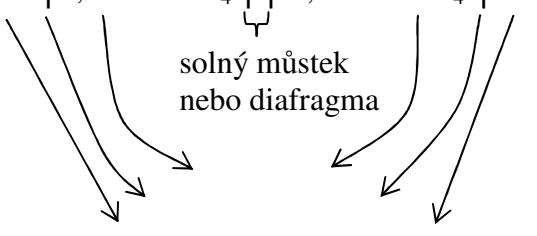
Při zapojení do obvodu probíhají reakce:

Zn eloda: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + \mathbf{2\ e^-}$ (anoda)

Cu eloda: $Cu^{2+} + \mathbf{2\ e^-} \rightarrow Cu$ (katoda) ..... z = 2

Celkově: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

Zápis sestavy článku: Zn | 0,1 M $ZnSO_4$ || 0,1 M $CuSO_4$ | Cu



roztoky
fázové rozhraní
elektrody (anoda vlevo)

Názvy anoda, katoda nesouvisejí přímo s potenciálem elektrody (u elektrolýzy je anoda kladná, u galvanického článku záporná), ale s dějem probíhajícím na elektrodách.

Anoda: pohybují se k ní aniony, běží na ní oxidace
Katoda: pohybují se k ní kationy, běží na ní redukce

Termodynamika galvanického článku

Při zapojení galvanického článku do obvodu probíhá chemická reakce a článkem prochází proud. Je tedy přenášen elektrický náboj a tím článek koná neobjemovou práci ΔG. Na 1 mol reakce je přenesen náboj z · F a je vykonána práce.

$$\boxed{\Delta G_r^{(\circ)} = -z F \Delta E^{(\circ)}}$$

(°) … platí pro standardní stav

ΔG_r .... reakční Gibbsova energie pro danou reakci
z .... počet elektronů přenesených v reakci
F .... Faradayova konstanta
ΔE .... elektromotorické napětí galvanického článku (rozdíl potenciálů obou elektrod)

Fyzika: ΔE (napětí) = $E_2 - E_1$ je rovno práci potřebné k přenesení náboje o jednotkové velikosti z místa o potenciálu E_1 do místa o potenciálu E_2.

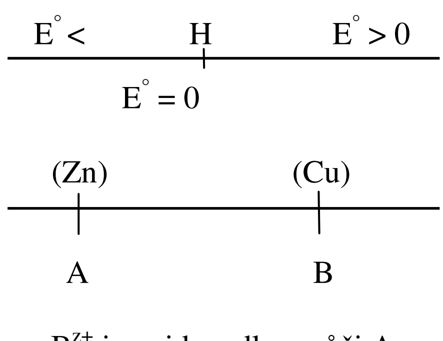
Př.: Daniellův článek:
$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{Cu} \cdot a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}}$$

(a_{Cu} → 1, z → 2, a_{Zn} → 1)

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Beketovova řada



B^{z+} je oxidovadlem vůči A
A je redukovadlem vůči B^{z+}

E° zjistíme z tabulek:

reakce	zápis	E° (V)	Postavení daného kovu v Beketově řadě
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \cdot$ (-1)	$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$	$-0{,}7627 \cdot$ (-1)	před vodíkem ($E^\circ < 0$)
$^\bullet Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$	$+0{,}337$	za vodíkem ($E^\circ > 0$)

$\cdot\ Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$		$-(-0{,}7627)$	součet ($\bullet$)

$$Cu^{2+} + \underline{2e^-} + Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + \underline{2e^-} + Cu$$

$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu \qquad \Delta E^\circ = 0{,}337 - (-0{,}7627) = 1{,}0997\ V$$

Určení rovnovážné konstanty:

$$-\Delta G_r^0 = \boxed{z F \Delta E^0 = RT \ln K_r} \qquad \text{(viz reakční izoterma)}$$

$$+ 2 \cdot 96\,500 \cdot 1{,}0997 = + 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln K_r$$

$K_r = 1{,}53 \cdot 10^{37} \gg 1$ … téměř jen reakce zleva doprava

$\Rightarrow$

$\leftarrow$

Elektrochemický potenciál $\tilde{\mu}$

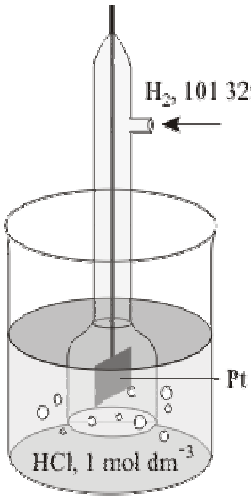
V elektrochemii uvažujeme nejen přenos látek mezi fázemi, ale i nábojů $\Rightarrow$ rovnováha mezi koexistujícími fázemi je pak charakterizována tzv. elektrochemickým potenciálem $\tilde{\mu}_i$:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \cdot \varphi$$

$\tilde{\mu}_i$ .....elektrochemický potenciál i-tého druhu iontů
μ_i .....chemický potenciál i-tého druhu iontů
z_i.....nábojové číslo i-tého druhu iontů
F.....Faradayova konstanta
φ.....fázový potenciál (elektrický potenciál dané fáze)

Elektrodový potenciál, Nernstova rovnice

Není možné změřit potenciál. Vždy měříme jen rozdíl potenciálů, tedy napětí.
Jako standard pro srovnávaní byla zvolena tzv. standardní vodíková elektroda (viz obr. č. 20) a její potenciál byl definicí prohlášen za nulový $\boxed{E^0_{H^+/H} = 0}$



$p_{H_2} = 1{,}01325 \cdot 10^5$ Pa (standardní tlak) $\Rightarrow a_{H_2} = 1$
Elektroda je ponořená do roztoku HCl o $a_{H^+} = 1$
Elektrodová reakce: $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$

Pt plíšek pokrytý platinovou černí (vzniká elektrolýzou H_2PtCl_6)

Obr. 19: ***Pohyb iontů v roztoku*** [4]**.**

Elektromotorické napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a elektrodou pracovní se pak definicí prohlašuje za elektrodový potenciál pracovní elektrody $E_{Me^{z+}/Me}$.

obecně kovová elektroda z kovu Me ponořená do roztoku obsahujícího Me^{z+}

Př.: Pt $\left| H_2\,(g),\ a_{H_2}=1 \right|$ roztok HCl, $a_{H^+}=1$ $\left|\ \right|$ roztok Me^{z+} $\left|\right.$ Me

$$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ \qquad\qquad Me^{z+} \rightarrow Me$$

$$\frac{z}{2}H_2 + Me^{z+} \rightleftarrows z\,H^+ + Me$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{Me^{z+}/Me} - \underbrace{E^\circ_{H^+/H}}_{0\ \text{definicí}} = E^\circ_{Me^{z+}/Me}$$

$$\Delta E = \underbrace{\Delta E^\circ}_{E^\circ_{Me^{z+}/Me}} - \frac{RT}{zF}\cdot \ln \frac{a_{Me}^{1}\cdot a_{H^+}^{z}}{a_{H_2}^{z/2}\cdot a_{Me^{z+}}^{1}}$$

$$Me^{z+} + z\,e^- \rightarrow Me^\circ$$

$$\underbrace{\Delta E^\circ}_{E^\circ_{Me^{z+}/Me}} = E^\circ_{Me^{z+}/Me} - \frac{RT}{zF}\cdot \ln \frac{1}{a_{Me^{z+}}^{1}}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{E_{Me^{z+}/Me} = E^\circ_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{zF}\ln a_{Me^{z+}}}$$ Nernstova rovnice

z .....absolutní hodnota nábojového čísla
$E^\circ_{(Me^{z+}/Me)}$ ..... standardní elektronový potenciál (→ tabulky)

V Nernstově rovnici je znaménko „ + “ uvažujeme-li jako elektrodovou reakci redukci, tj. $Me^{z+} + 2\,e^- \rightarrow Me$.

Klasifikace elektrod

1) Elektrody prvního druhu
2) Elektrody druhého druhu
3) Elektrody oxidačně redukční (= redoxní)
4) Elektrody iontově selektivní

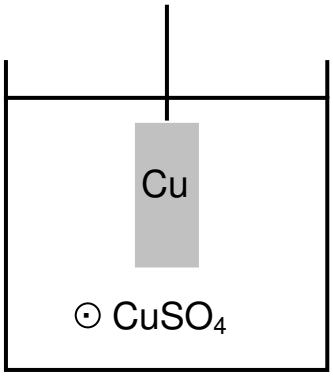
ad 1) Elektrody prvního druhu (ustavuje se 1 rovnováha)

a) kationtové: kov ponořený do roztoku obsahujícího kationy tohoto kovu:

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Cu$$

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

Aplikace Nernstovy rovnice



Patří sem i vodíková elektroda.

Obr. 20: ***Měď ponořená do roztoku $CuSO_4$.***

b) aniontové

Málo časté. Ustavuje se rovnováha mezi anionem v roztoku a odpovídajícím atomem.

Např: Pt $\left| Cl_2\,(g) \right| Cl^-_{\odot}$ $\qquad Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$

ad 2) Elektrody druhého druhu

Ustavuje se zde rovnováha zprostředkovaná dvěma dílčími rovnováhami:

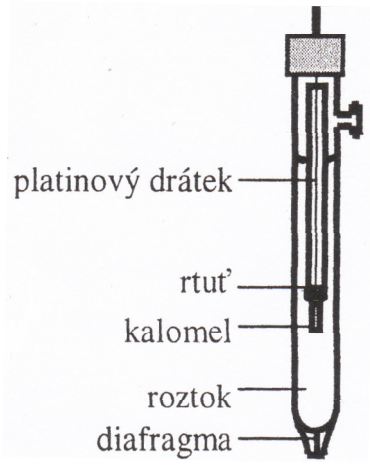
1) mezi kovem a kationtem málo rozpustné soli

a

2) mezi aniontem a kationtem málo rozpustné soli

Potenciál těchto elektrod je dobře reprodukovatelný $\Rightarrow$ používají se jako elektrody srovnávací (referentní) místo elektrody vodíkové (s tou je nepříjemná práce).

Př: *Kalomelová elektroda*



Ustavují se tyto rovnováhy:

1) $Hg^+ + e^- \rightleftarrows Hg$ redoxní rovnováha

2) $Hg^+ + Cl^- \rightleftarrows \frac{1}{2} Hg_2Cl_2$ $\quad K_S = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$

rovnováha roztoku $\rightleftarrows$ sraženina

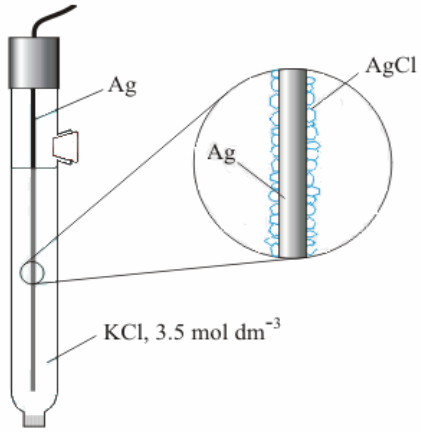
Schéma: Hg $\left| Hg_2Cl_2 \right|$ roztok KCl, c = … $\left|\right.$

Obr. 21: ***Kalomelová elektroda*** [12]**.**

Další referentní elektrody: *Argentchloridová*: Ag $\left|\right.$ AgCl $\left|\right.$ roztok KCl, c = … $\left|\right.$

Př: $E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+} = \left| a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = K_{S(AgCl)} \right| = E^{0}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln\frac{K_{S(AgCl)}}{c_{(KCl)}}$

Potenciál argentchloridové elektrody c (KCl)



Obr. 22: ***Argentchloridová elektroda*** [5]**.**

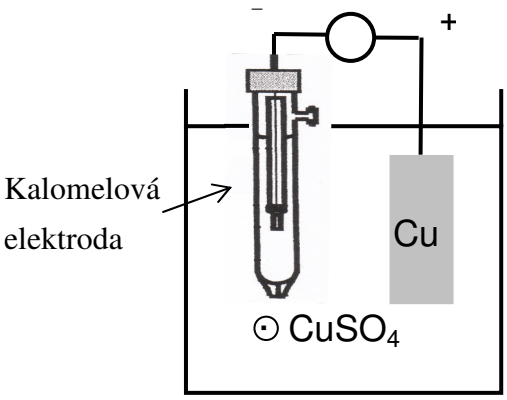
Merkurosulfátová: Hg │$HgSO_4$│roztok K_2SO_4, c = … │

Přepočet potenciálů:

U = 0,059 V … naměřili jsme

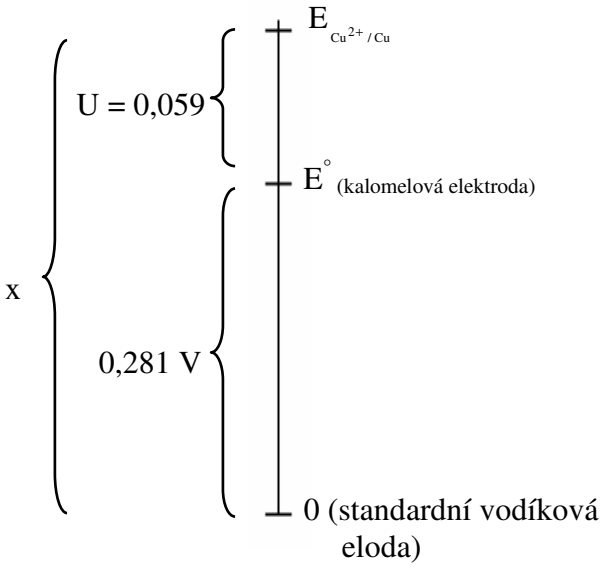
E° (kalomelová elektroda, 1 mol dm^{-3} KCl) = 0,281 V

údaj výrobce kalomelové elektrody



$E_{Cu^{2+}/Cu} = ?$

Obr. 23: ***?***

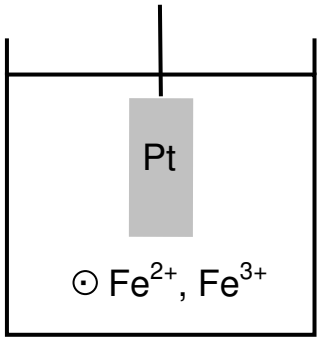


x = 0,281 + 0,059 = 0,340 V

ad 3) Elektrody oxidačně redukční (= redoxní)

Jsou tvořeny inertním kovem (např. Pt) ponořeným do roztoku obsahujícího ionty nebo molekuly téže látky v různém oxidačním stupni.

Př.:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Obr. 24: ***Inertní kov ponořený do roztoku obsahujícího ionty nebo molekuly téže látky***

Obecně: $ox + n\,e^- \rightleftarrows red$

n ... počet elektronů nutný k redukci jedné částice ox na částici red

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$ Nernstova – Petersova rovnice

Př.: Určete rovnovážnou konstantu reakce (při 25 °C)

$$2\,Fe^{2+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2\,Fe^{3+} + Sn^{4+}$$

Řešení: $\Delta E^{\circ} = 0{,}771 + (-1) \cdot 0{,}154 = 0{,}617\,V$

$z\,F\Delta E^{\circ} = RT \ln K_a$ ..... $z = 2$

$2 \cdot 96\,500 \cdot 0{,}617 = 8{,}314 \cdot (25 + 273{,}15) \cdot \ln K_r$

$K_r = 7{,}3 \cdot 10^{20}$ Reakce běží kvantitativně zleva doprava

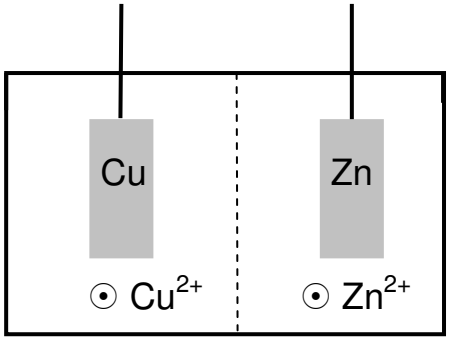
$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771\,V$ …. $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$

$E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}154\,V$ …. $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$

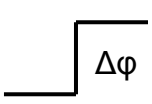
opačně než v zadání

Difuzní potenciál

Každý fáze má jiný elektrodový potenciál ⇒ na každém fázovém rozhraní vzniká potenciálový rozdíl. Potenciálový rozdíl na rozhraní dvou kapalných fází je tzv. kapalinový (difúzní) potenciál Δφ. Ten ovlivňuje elektromotorické napětí článku (to tedy pak není přesně rovno rozdílu potenciálů elektrod):

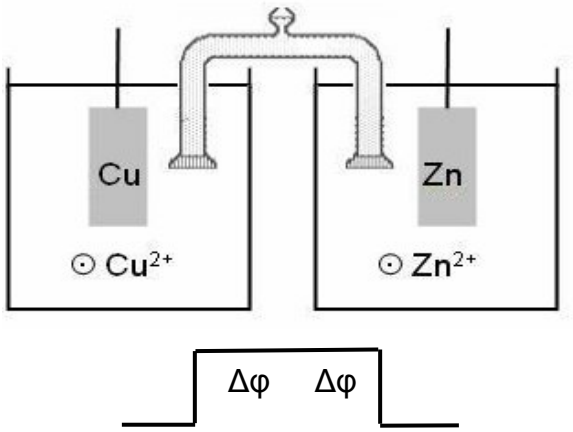


Difúzní potenciál vzniká v důsledku různé pohyblivosti difundujících iontů



Obr. 25: ***Difúzní potenciál ovlivňující elektromotorické napětí článku***

Korekci nelze provést výpočtem (neznámé $\Delta\varphi$) $\Rightarrow$ vliv $\Delta\varphi$ musíme eliminovat uspořádáním článku: Použijeme tvz. solný můstek naplněný nasyceným roztokem KCl nebo NH_4NO_3 (stejná převodová čísla kationtu a aniontu). Pak vznikají 2 difúzní potenciály stejných velikostí (na každém konci můstku jeden), které se vzájemně vyruší:



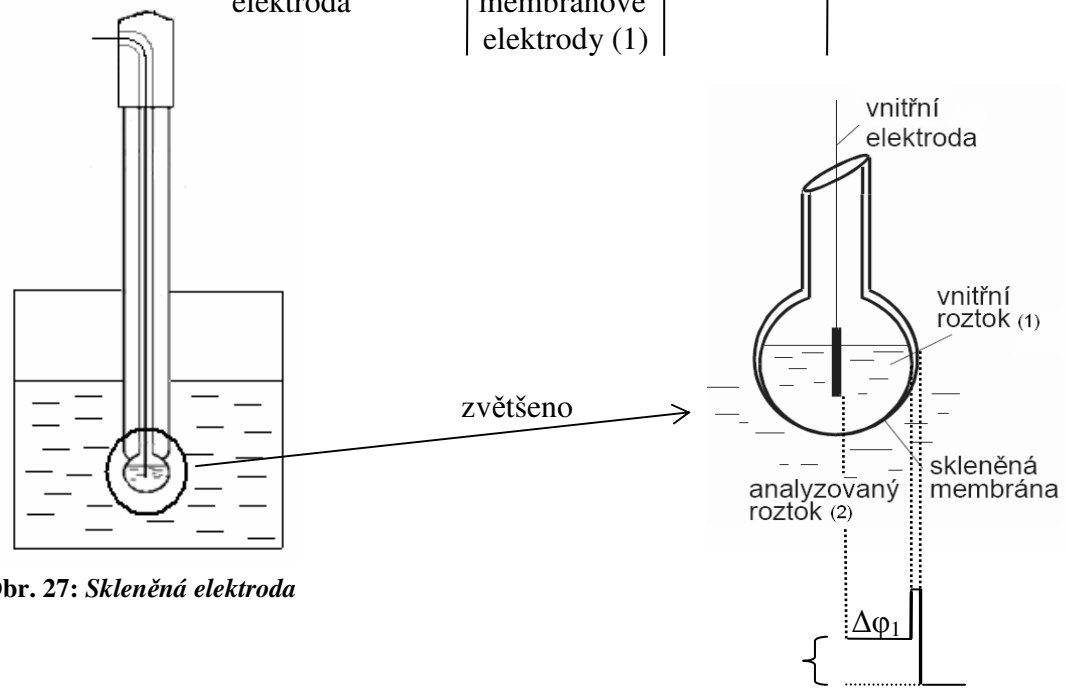
Obr. 26: ***Dva difúzní potenciály stejných velikostí***

ad 4) Elektrody iontově selektivní (ISE) … měří aktivitu (koncentraci) jednoho druhu iontů (Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, NO_3^-, Ag^+, Pb^{2+}, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} apod.) až do 10^{-6} mol dm^{-3}

Např. skleněná elektroda (měří a_{H^+})

Obecné schéma ISE:

vnitřní referentní elektroda	vnitřní roztok membránové elektrody (1)	membrána	zkoumaný roztok (2)



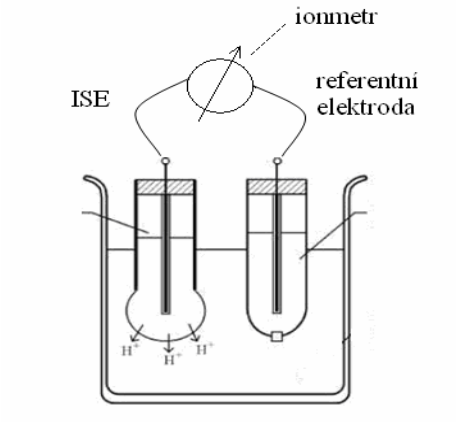
Obr. 27: ***Skleněná elektroda***

$\Delta\varphi_D$ $\Delta\varphi_2$

Obr. 28: ***Detailní zvětšení skleněné elektrody*** [6]**.**

$\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_D$ … Donnanův potenciál
(= potenciálový rozdíl na membráně)

Zapojení obvodu s ISE:

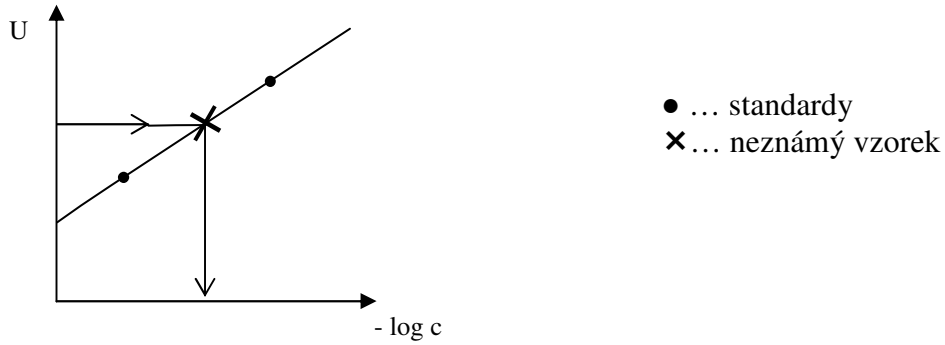


Obr. 29: ***Schéma obvodu s ISE*** [7].

$\Delta\varphi_1$ = konstantní (membrána i vnitřní roztok jsou dodány z výroby)
$\Delta\varphi_2$ ..... závisí na koncentraci (aktivitě) sledovaných iontů v roztoku (2)

$\Rightarrow$ $\Delta\varphi_D$... závisí na koncentraci (aktivitě) sledovaných iontů v roztoku (2)

$\Delta\varphi_D$ nelze zjistit, avšak napětí mezi ISE a referenční elektrodou U je lineární funkcí $\Delta\varphi_D$ $\Rightarrow$ provedeme kalibraci, tj. změříme uvedené napětí U pro 2 standardy o známých koncentracích c stanovených iontů:



Obr. 30: ***Měření napětí pro dvě standardy o známých koncentracích c stanovených iontů***

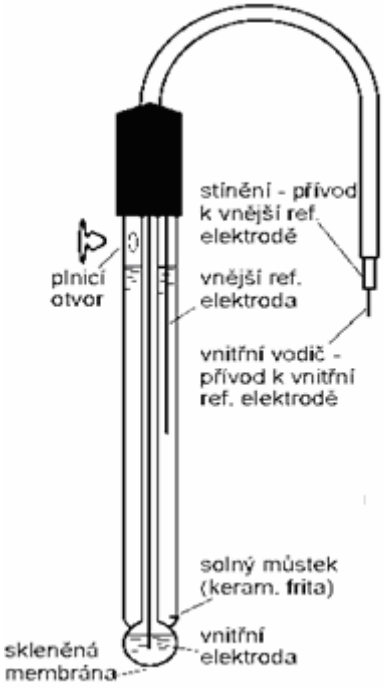
Pozn.: Moderní ionmetry mají stupnici U cejchovanou přímo v pX (např. pH metr neukazuje U, ale přímo pH).

ISE dává odezvu především na stanovované ionty (např. skleněná elektroda na H^+), ale i slabou odezvu na některé jiné ionty podobných vlastností $\Rightarrow$ stanovení je pak nepřesné (tzv. rušící ionty).

Např. skleněná ISE:

stanovovaný ion	rušící ionty
H^+	Na^+, K^+

$\Rightarrow$ v přítomnosti nadbytku Na^+, K^+ (zejména v koncentrovaných roztocích KOH, NaOH nad pH $\doteq$12 … (udá výrobce ISE) je odezva skleněné ISE větší, než odpovídá skutečnému pH $\Rightarrow$ skleněná ISE v alkalické oblasti měří nepřesně (= alkalická chyba skleněné elektrody). Udá nižší pH, než je je skutečná hodnota.

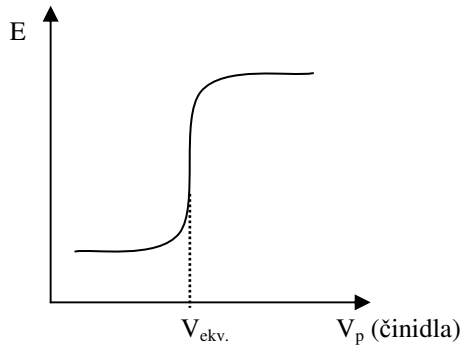


Obr. 31: ***Kombinovaná ISE (= spojená ISE + referentní elektroda)*** [6]**.**

Pozn. Pro pohodlnější práci se dnes většinou ISE spojují s referentní elektrodou do společného plastového úchytu. Kombinovaná elektroda vypadá velmi podobně jako skleněná, liší se však konektorem (**má??** dva póly měřícího přístroje) a především propojením na měřící **části**?? obou elektrod (fritou k vnější referentní elektrodě – obr. …)

Potenciometrie
= metoda využívající měření potenciálového rozdílu mezi referentní a indikační elektrodou.

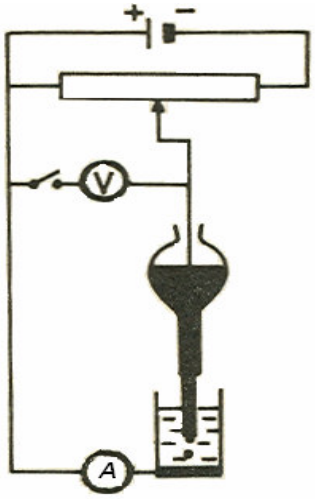
Aplikace potenciometrie: 1) Měření pH, využití ISE
2) Potenciometrická titrace



Obr. 32: ***Potenciometrická titrace***

Polarografie (k nastudování literatura **[2]**)
= elektrochemická metoda, při které sledujeme proud procházející roztokem mezi kapkovou rtuťovou elektrodou a pomocnou elektrodou v závislosti na měnícím se napětí.

Obr. 33: ***Jaroslav Heyrovský, 1959 Nobelova cena*** [10]
(jediná česká Nobelova cena za chemii)



Rtuťové dno = pomocná elektroda

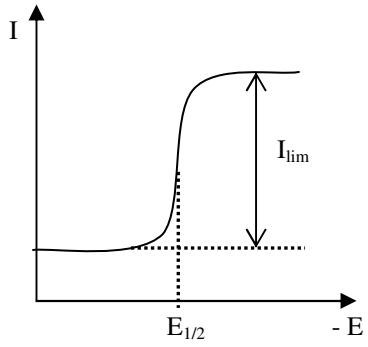
Čím má elektroda větší povrch, tím nesnadněji se mění její potenciál, je méně polarizovatelná.

Při změně napětí v obvodu se změní potenciál jen kapkové elektrody (má malý povrch), potenciál rtuťového dna je konstantní (má velký povrch). Kapková Hg elektroda je stále čistá (odkapává, nová kapička se tvoří z nové, čisté Hg), neprobíhá na ní elektrolýza vody při používaném napětí (vodík má na rtuti větší přepětí než kationy kovů).

Pozn. Místo Hg dna lze použít referentní elektrodu.

Obr. 34: ***Schéma zapojení při průchodu proudu obvodem v polarografii*** [8]**.**

Největší proud, který může obvodem procházet (tzv. limitní difúzní proud) je úměrný koncentraci sledovaných iontů v roztoku. Na polarografickém záznamu I = f (E) vzniká tzv. polarografická vlna.



Výška vlny (= limitní difúzní proud I_{lim}) je přímo úměrná koncentraci daného iontu c.
Konstanta úměrnosti k závisí na druhu iontů a na experimentálním uspořádání měření:

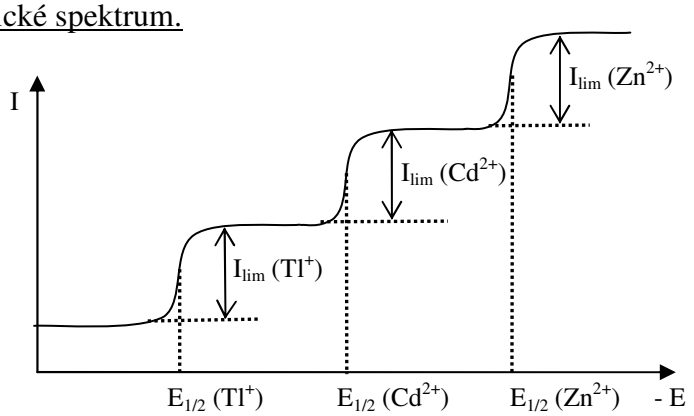
$$I_{lim,i} = k_i \cdot c_i$$ Ilkovičova rovnice

i … platí pro i-tý druh iontů
⇒ kvantitativní analýza (nutná kalibrace)

Obr. 35: ***Polarografická vlna***

Elektrický potenciál odpovídající hodnotě poloviny limitního difúzního proudu (tzv. půlvlnový potenciál) $E_{1/2}$ je charakteristikou pro každý druh iontů => kvalitativní analýza

Pozn.: Je-li v roztoku více druhů iontů, získáme jako záznam více na sebe navazujících vln = polarografické spektrum.



Obr. 36: ***Polarografické spektrum***

Základní elektrolyt - při polarografii je v roztoku přítomen nadbytek indiferentního (tzv. základního) elektrolytu $\Rightarrow$ rozdíl koncentrací elektroaktivní látky mezi povrchem elektrody a roztokem je vyrovnáván pouze difúzí.

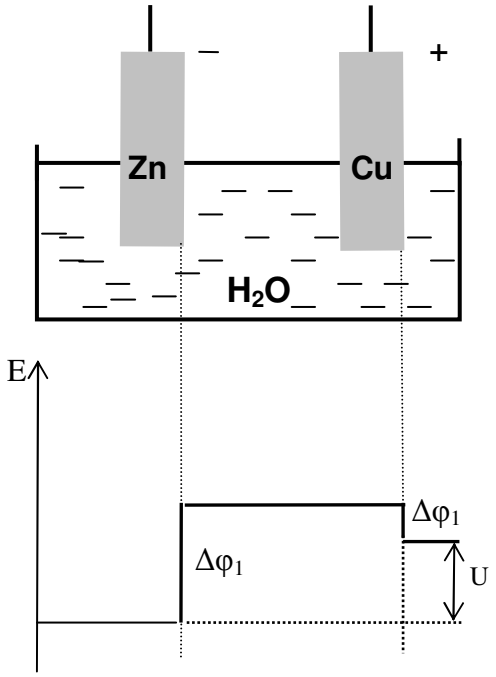
Polarografická maxima - polarografická stanovení bývají často rušena tzv. maximy, která se objevují na polarografických křivkách v oblasti limitního proudu. Tato maxima lze potlačit zvýšením koncentrace základního elektrolytu, vhodnou volbou průtokové rychlosti rtuti nebo přídavkem povrchově aktivní látky (např. želatinou).

Koroze kovů
= rozrušení kovů vlivem vnějšího prostředí

Koroze – chemická (např. $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$)
– elektrochemická:

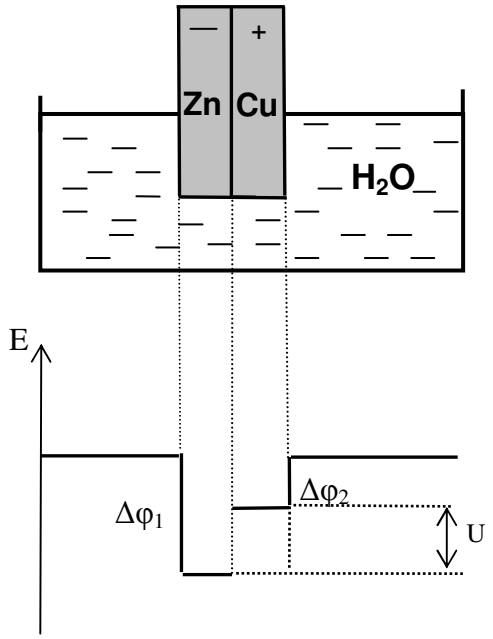
Srovnej

1) galvanický článek



Obr. 37: ***Galvanický článek***

2) galvanický článek spojený nakrátko



Obr. 38: ***Galvanický článek spojený nakrátko***

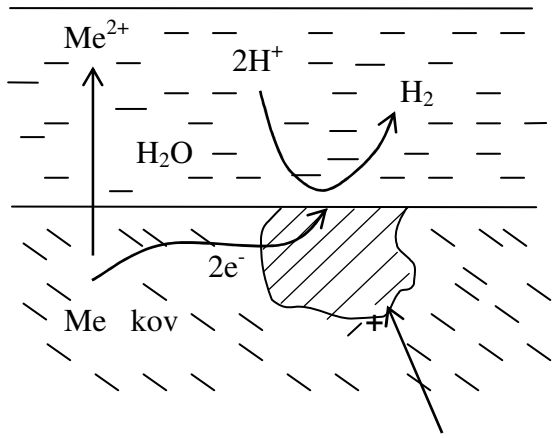
U ..... elektromotorické napětí článku
Δφ ..... potenciálový rozdíl na fázovém rozhraní

Zn elektroda: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (anoda): Zn se rozpouští (= koroduje)
Cu elektroda: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (katoda)

Aby v galvanickém článku mohly uvedené reakce probíhat, musí být zapojen do obvodu, tj. elektrody musejí být vodivě spojeny dalším vodičem elektrického proudu. Dotýkají-li se elektrody navzájem, je tímto „vodičem" přímo styčná plocha mezi elektrodami. V tomto případě běží uvedené reakce tak dlouho, dokud se elektrody dotýkají.

Elektrochemická koroze kovů: žádný reálný kov není úplně čistý. Každou nečistotu lze pokládat za samostatnou fázi. Na každém fázovém rozhraní vzniká potenciálový rozdíl (viz difúzní potenciál). Pokryje-li se reálný kov vlhkostí, vznikají skupiny kov - nečistota – voda tedy galvanické články spojené nakrátko. Koroze běží tak dlouho, dokud je „obvod" kov – nečistota – voda spojený.

Schématické znázornění elektrochemické koroze:



nečistota (elektropozitivnější) = katoda
putují k ní H^+ ionty)

kov (elektronegativnější) = anoda (běží na ní oxidace $Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^-$

elektropozitivnější nečistota

Obr. 39: ***Elektrochemická koroze.***

Ochrana proti korozi

a) pomocí laků nebo smaltů

b) pokovením
   α) ušlechtilým kovem
   (Cr, Ni nanesený na povrch Fe)
   Povrch musí být dokonalý, jinak je ochrana neúčinná (povlak = elektropozitivní nečistota => posílení koroze).

   β) méně ušlechtilým kovem
   (Zn nanesený na povrch Fe)
   Povrch nemusí být dokonalý. Rozpouští se Zn, zatímco Fe je chráněno.

c) vytvářením ochranných porvchových vrstev = pasivace

Př.: odrezovač: Odstraní se stará rez. Pak reakcí Fe + H_3PO_4 (= podstatná součást odrezovače) vzniká na povrchu nerozpustný fosforečnan (stabilní, dále nereaguje ⇒ nekoroduje).

d) <u>elektrochemicky</u> (aplikací vnějšího napětí) – chráněný kov je katodou ⇒ nerozpouští se.

<u>Chemické zdroje elektrického proudu v praxi</u>

Galvanické články:
- <u>primární</u> (při vybití znehodnoceny)

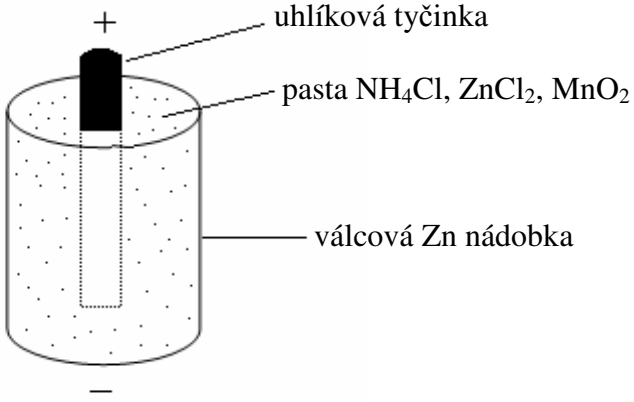
Př.: <u>Leclancheův článek</u>: Zn | $NH_4Cl + ZnCl_2$ | MnO_2 | C

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$2NH_4 + 2e^- \rightleftarrows 2NH_3 + H_2$$

Produkty (H_2, NH_3) jsou odstraňovány reakcemi:

$$H_2 + 2MnO_2 \rightleftarrows H_2O + Mn_2O_3$$
$$xNH_3 + Zn^{2+} \leftrightarrow Zn(NH_3)_x^{2+}$$

Uspořádání:



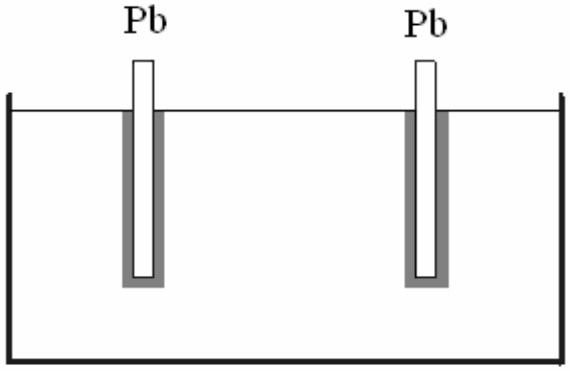
Obr. 40: Leclancheův článek

Použití: nejobvyklejší 1,5 V baterie (do baterky)

- <u>sekundární</u> = akumulátory

Př.: <u>Olověný akumulátor</u>
Pb | $PbSO_4$ | H_2SO_4 20 – 30% | PbO_2 | Pb

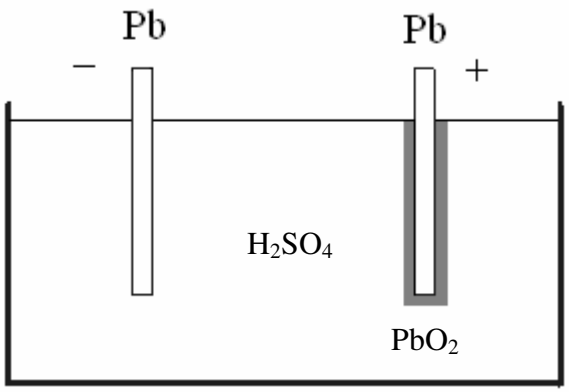
$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \underset{\text{nabíjení}}{\overset{\text{vybíjení}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$



H_2SO_4

$PbSO_4$ $PbSO_4$

Obr. 41: ***Vybitý olověný akumulátor - obě elektrody jsou obaleny $PbSO_4$*** [11]**.**



Obr. 42: ***Nabitý olověný akumulátor - katoda je čisté olovo, anoda je pokryta PbO_2*** [11]**.**

- palivové

Př.: kyslíkovodíkový

katoda: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftarrows 2OH$

anoda: $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$

Výhoda: vznikají ekologicky neškodné produkty
Nevýhoda: manipulace s H_2.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] Cídlová, H: *Přednáškové texty z fyzikální chemie*

[2] Cídlová, H: *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity, Brno 2003, str. 101 - 104

[3] http://if.vsb.cz/Kontakt/Trojkova/elektrodyn.doc - 15. 1. 2008

[4] http://www.natur.cuni.cz/~psmejkal/eldy/ELDY.ppt#274,19,Standardní vodíková elektroda – 15. 2. 2008

[5] http://www.natur.cuni.cz/~psmejkal/eldy/ELDY.ppt#287,32,Elektrody druhého druhu – 16. 2. 2008

[6] http://aix-lin.upol.cz/~jirovsky/Potenciometrie.pdf - 16. 2. 2008

[7] http://skolniftp.sh.cvut.cz/ftp/fakulty/fbmi/3.semestr/FCH/vypisky.pdf - 16. 2. 2008

[8] http://fzp.ujep.cz/~synek/analytika/texty/5Polarografie.doc - 16. 2. 2008

[9] http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/skripta%20FCHlab.pdf – 20. 3. 2008

[10] http://www.otevrena-veda.cz/ov/users/File/ufch/J%20Heyrovsky.pdf

[11] http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/elektrina/el_proud/vedeni_proudu/kapaliny/kapaliny.html - 20. 3. 2008

[12] Klouda, P.: *Fyzikální chemie - studijní text pro SPŠCH*, Ostrava 2002, ISBN 808636906