

7 Elektrochemie

Objektem zájmu elektrochemie jsou roztoky elektrolytů. Elektrochemie sleduje rovnováhy a děje, kterých se účastní nabitě částice. Elektrolyt je látka, která se v roztoku rozkládá - disociuje na ionty. Přítomnost volných iontů má za následek elektrickou vodivost roztoku. Elektrochemie se rovněž zabývá heterogenními soustavami, ve kterých jsou ve styku s roztokem elektrolytu jiné fáze, například v podobě elektrody.

7.1 Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Aktivita iontů

Látková koncentrace c udává látkové množství látky rozpuštěné v jednom litru roztoku.

$$c_i = n_i / V \quad [c_i] = \text{mol dm}^{-3}$$

Relativní látková koncentrace je podíl látkové koncentrace látky v roztoku a jednotkové standardní koncentrace $c_s = c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Zapisuje se pomocí hranatých závorek, do kterých je uzavřen vzorec rozpuštěné složky. Jde o bezrozměrné číslo. Obvykle je chápána koncentrace vyjádřená hranatou závorkou jako rovnovážná. Není-li tomu tak, je třeba použít vhodného srozumitelného indexování. Např. index $_0$ v $[\text{HCOOH}]_0$ určuje analytickou relativní neboli celkovou relativní látkovou koncentraci mravenčí kyseliny, kterou bychom uváděli jako číselný údaj na nádobce s kyselinou, zatímco $[\text{HCOOH}]$ udává rovnovážnou relativní látkovou koncentraci nedisociované mravenčí kyseliny, která je v rovnováze s disociovanou formou kyseliny.

$$[i] = c_i / c^\ominus \quad (\text{rovnovážná}) \text{ relativní látková koncentrace}$$

Ionty v reálném roztoku na sebe působí a brání si v účincích, kterými se projevují navenek. Proto se reálný roztok chová jakoby jeho koncentrace byla nižší než ve skutečnosti. To se projevuje tím výrazněji, čím je roztok koncentrovanější. Proto by se ve výrazech, kde se používá koncentrace, měla místo ní dosadit hodnota nižší. Relativní látkovou koncentraci korigovanou na reálné chování nazveme aktivitou a . Vypočteme ji jako součin relativní látkové koncentrace a aktivitního koeficientu γ , který v sobě zahrnuje uvedenou korekci:

$$a_i = \gamma_i [i]$$

Aktivitní koeficient γ nabývá hodnot od 0 do 1. S klesající koncentrací elektrolytu roste, protože ionty na sebe méně působí, jsou-li si navzájem více vzdáleny. V silně zředěných roztocích je aktivitní koeficient jednotkový a aktivita je totožná s relativní látkovou koncentrací.

⁷ Použití relativních látkových koncentrací a aktivit již bylo zmíněno v kapitole Chemické rovnováhy.

Přestože má každý iont svoji vlastní aktivitu, neznáme způsob, jak ji změřit a tím experimentálně určit aktivitní koeficienty jednotlivých iontů. Pracujeme proto se středními aktivitními koeficienty γ_{\pm} . Výpočty středních aktivitních koeficientů jsou možné podle **Debyeovy-Hückelovy teorie** silných elektrolytů. Tato teorie zavádí **iontovou sílu** potřebnou pro výpočet aktivitního koeficientu. Počítáme ji z relativních látkových koncentrací iontů a jejich nábojů z :

$$I = \frac{1}{2} \sum [X_i] z_i^2$$

Ve zředěných vodných roztocích koncentrací nejvýše $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ platí pro střední aktivitní koeficient vztah:

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I}}$$

Ve vztahu se objevuje absolutní hodnota součinu náboje kationtu a aniontu $|z_+ z_-|$ elektrolytu, pro který střední aktivitní koeficient počítáme. Tento součin se nazývá valenční faktor. Je-li v roztoku přítomno více elektrolytů, v iontové síle se projevují všechny. Při výrazných rozdílech koncentrací lze příspěvek výrazně nižších koncentrací iontů zanedbat proti více koncentrovaným. Proto se při výpočtu středního aktivitního koeficientu může stát, že valenční faktor počítáme pro sledovaný elektrolyt, ale iontovou sílu určuje jiný, koncentrovanější elektrolyt. Zmínou iontové síly můžeme významně ovlivnit chování elektrolytu.

- *Určete střední aktivitní koeficient iontů v roztoku chloridu měďnatého koncentrace $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$.*

Nejdříve určíme iontovou sílu:

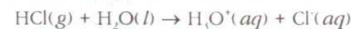
$$I = \frac{1}{2} \sum [X_i] z_i^2 = \frac{1}{2} \left([\text{Cu}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (-1)^2 \right) = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 4 + 0,01 \cdot 1) = 0,015$$

Vypočítáme střední aktivitní koeficient:

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,51 \cdot |2 \cdot 1| \cdot \sqrt{0,015}} = 0,750$$

Silné elektrolyty

Voda nebo jiná polární rozpouštědla rozpouštějí iontové krystaly (NaCl) a polární molekuly (HCl). Nastává-li při rozpouštění uvolňování iontů do roztoku, hovoříme o **elektrolytické disociaci**, například:

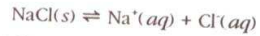


Při elektrolytické disociaci dochází současně k obalení iontů molekulami vody (interakce ion - dipólová), které se nazývá hydratace. Ionty získávají hydratační obal. Jde-li o rozpouštědlo obecně, hovoříme o solvataci a solvatačním obalu.

Silné elektrolyty jsou ve svých roztocích úplně disociované. Jsou to především soli, některé kyseliny a zásady. Ve zmíněném roztoku NaCl jsou přítomny ionty Na^+ a Cl^- a celková relativní látková koncentrace NaCl je totožná s koncentrací Na^+ nebo Cl^- :

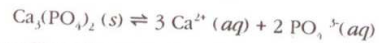
$$[\text{NaCl}]_0 = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$$

O disociační rovnováze nemůžeme hovořit, děj proběhl úplně. Přidáme-li však k roztoku dostatečné množství NaCl(s), vznikne nasycený roztok a vytvoří se **disociační rovnováha** mezi tuhým, nerozpuštěným NaCl a rozpuštěným, zcela disociovaným NaCl:



Pro dobře rozpustné elektrolyty se tato rovnováha popisuje v tabulkách údajem o **rozpustnosti** (nejčastěji údajem, kolik g látky se při dané teplotě rozpustí ve 100 g vody nebo jiného rozpouštědla).

U málo rozpustných solí definujeme **součin rozpustnosti**, který vychází z rovnovážné konstanty disociační rovnováhy. Například fosforečnan vápenatý ustaví ve vodě tuto rovnováhu:



Rovnovážnou konstantu této rovnováhy popisuje rovnice:

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2}{[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]}$$

Jmenovatel je konstantní (je to vlastně relativní látková koncentrace soli v tuhé fázi). Spojíme-li konstanty v jedinou, dostáváme součin rozpustnosti.

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

zdánlivý součin rozpustnosti

Takto definovaný součin rozpustnosti platí jen pro velmi zředěné roztoky. To je v případě této málo rozpustné soli splněno. Jakmile však jsou vedle ní v roztoku jiné, dobře rozpustné soli, musíme počítat s aktivitami.

$$K_s = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2$$

termodynamický součin rozpustnosti

V tabulkách bývá uvedena hodnota pK_s , což je záporný dekadický logaritmus K_s . Rozpustnost tohoto typu elektrolytu vyjádříme jeho relativní látkovou koncentrací a označíme s . Vycházíme z disociační rovnováhy, podle níž všechny rozpuštěné molekuly jsou disociovány a z jedné molekuly fosforečnanu se do roztoku uvolní tři ionty vápenaté a dva ionty fosforečnanové.

$$s = [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_0 = 1/3 [\text{Ca}^{2+}] = 1/2 [\text{PO}_4^{3-}]$$

Není-li přítomen jiný elektrolyt, při výpočtu vycházíme z rovnosti termodynamického a zdánlivého součinu rozpustnosti, kdy po dosazení dostaneme:

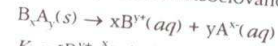
$$K_s = (3s)^3 (2s)^2 = 108s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

Za přítomnosti jiného elektrolytu je nutno vyjít z termodynamického součinu rozpustnosti:

$$K_s = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2 = [\text{Ca}^{2+}]^3 \gamma_{\pm}^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \gamma_{\pm}^2$$

Uvedeme si obecné vztahy pro rovnováhu mezi nerozpuštěným tuhým elektrolytem a jeho rozpuštěnou disociovanou formou:



$$K_s = [\text{B}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y$$

$$K_s = a_{\text{B}^{y+}}^x \cdot a_{\text{A}^{x-}}^y \quad pK_s = -\log K_s$$

zdánlivý součin rozpustnosti

termodynamický součin rozpustnosti

Rozpustnost málo rozpustného elektrolytu ovlivňují jiné přítomné ionty různým způsobem.

- **Vliv dobře rozpustného indifferentského elektrolytu**

Indiferentní elektrolyt nemá žádný shodný ion s málo rozpustným elektrolytem ani s ním nijak chemicky nereaguje. Přidávkou tohoto elektrolytu vzroste iontová síla, což se projeví poklesem aktivitních koeficientů. Termodynamický součin rozpustnosti musí zůstat zachován, proto vzroste koncentrace iontů vápenatých a fosforečnanových. Tím se rozpustnost fosforečnanu vápenatého zvýší. Tak se projeví třeba přidávkou chloridu sodného k roztoku fosforečnanu vápenatého.

- **Vliv dobře rozpustného elektrolytu se shodným iontem**

Přidávek elektrolytu, který má shodný ion s málo rozpustným elektrolytem (např. dusičnanu vápenatého), také způsobí snížení aktivitních koeficientů, ale daleko výraznější je vzrůst koncentrace vápenatých iontů. Proto, aby byl zachován konstantní termodynamický součin rozpustnosti, musí výrazně klesnout koncentrace fosforečnanových iontů. To se může stát pouze vysrážením fosforečnanu vápenatého. Jeho rozpustnost se sníží.

- *Určete rozpustnost fosforečnanu vápenatého při 25°C a) v čisté vodě, b) ve vodném roztoku NaCl koncentrace 0,005 mol dm⁻³, c) ve vodném roztoku dusičnanu vápenatého koncentrace 0,005 mol dm⁻³.*

Již jsme odvodili výrazy, do kterých dosadíme:

$$a) \quad s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-26}}{108}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

$$b) \quad K_s = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2 = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \cdot \gamma_{\pm}^5 = 108s^5 \gamma_{\pm}^5$$

$$I = \frac{1}{2}([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-]) = 0,005$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,51 \cdot 12 \cdot (-0,1) \cdot \sqrt{0,005}} = 0,608$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{\gamma_{\pm}^5 108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-26}}{0,608^5 \cdot 108}} = 4,1 \cdot 10^{-6}$$

Rozpustnost se mírně zvýšila.

$$c) \quad K_s = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2 = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \cdot \gamma_{\pm}^5 = [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_0 (2s)^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$I = \frac{1}{2}([\text{Ca}^{2+}]2^2 + [\text{NO}_3^-]) = \frac{1}{2}(0,005 \cdot 4 + 2 \cdot 0,005) = 0,015$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,512 \cdot (-5) \sqrt{0,015}} = 0,422$$

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4 \cdot \gamma_{\pm}^2}} = \sqrt{\frac{10^{-26}}{0,005^2 \cdot 4 \cdot 0,422^2}} = 1,22 \cdot 10^{-9}$$

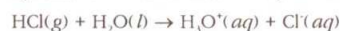
Rozpustnost se výrazně snížila.

Cvičení

1. Rozpustnost chloridu stříbrného ve vodě při 293 K je $1,55 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$. Určete a) zdánlivý součin rozpustnosti, b) termodynamický součin rozpustnosti.
2. Určete (bez použití aktivit) součin rozpustnosti (pK_s) bromidu thalného při 25°C, nad jehož sraženinou byla zjištěna koncentrace bromidových iontů $1,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
3. Stanovte látkovou rozpustnost síranu barnatého v roztoku síranu amonného $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ při 298 K a) bez použití aktivit, b) s použitím aktivit.
4. Určete součin rozpustnosti (pK_s) jodidu stříbrného při 25°C, nad jehož sraženinou byla v přítomnosti dusičnanu sodného o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ zjištěna koncentrace stříbrných iontů $1,026 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.
5. Určete látkovou rozpustnost síranu barnatého a) ve vodě, b) v roztoku KCl ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), c) v roztoku dusičnanu barnatého ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), d) v roztoku dusičnanu zinečnatého ($0,001 \text{ mol dm}^{-3}$).
6. a) Vypočítejte bez uvažování aktivitních koeficientů, jaká musí být koncentrace uhličitane sodného, aby se v jeho roztoku rozpouštěl při teplotě 25°C uhličitane stříbrný 10 krát méně než v čisté vodě. b) Kolikrát se sníží rozpustnost v roztoku uhličitane sodného, jehož koncentraci jste vypočítali, s uvažováním aktivitních koeficientů. Porovnejte přibližné (a) a přesnější (b) posuzování vlivu elektrolytu se shodným iontem.

Protolytické reakce

Brønstedova teorie nazývá **kyseliny** ty látky, které jsou donory (dárci) protonů a **zásady** ty látky, které jsou jejich akceptory (příjemci). Reakce mezi kyselinou a zásadou se nazývá **protolytická reakce**. Obecná rovnice protolytické reakce:



Jako **konjugovaný pár** neboli **protolytický systém** se označuje dvojice kyselina - zásada, jejíž členy se liší o jeden proton: HA/A⁻, HB⁺/B.

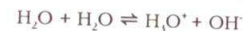
Látka má podle této teorie vlastnosti kyseliny jen za přítomnosti zásady a naopak (protony nejsou schopny samostatné existence ve volném stavu).

Některé látky mají **amfoterní** charakter, což znamená, že tyto látky jsou schopny se chovat jako kyseliny i zásady. Kyselý a zásaditý charakter látky není její charakteristickou vlastností, ale projevuje se až při její interakci s jinou látkou. Dělení

látek na kyseliny a zásady se provádí podle převažujícího chování při protolytických reakcích. Jako srovnávací (referentní) látka byla stanovena **voda**.

- **Kyseliny** jsou látky, které jsou silnějšími donory protonů než voda.
- **Zásady** jsou látky, které jsou silnějšími akceptory protonů než voda.

Ve vodě probíhá autoionizační protolytická reakce zvaná **autoprotolýza vody**:



Jen nepatrná část molekul vody podléhá autoprotolýze, proto rovnovážná koncentrace vody je totožná s celkovou. Vyjádřeno relativními látkovými koncentracemi: $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_0$. Autoprotolytickou rovnováhu ve vodě charakterizuje součin rovnovážných relativních látkových koncentrací oxoniového a hydroxidového iontu zvaný iontový součin vody. Při teplotě 25°C je roven 10^{-14} . V čisté vodě je $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_v} = 10^{-7}$.

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

Hodnota iontového součinu je stejná při dané teplotě nejen v čisté vodě, ale i ve všech vodných roztocích.

pH definoval dánský chemik Sørensen jako záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů v roztoku. Kyselé roztoky mají $\text{pH} < 7$, zásadité $\text{pH} > 7$, neutrální $\text{pH} = 7$. Takto definovaná stupnice pH se nazývá absolutní stupnice pH. Pro praktické účely se aktivita nahrazuje rovnovážnou relativní látkovou koncentrací oxoniových iontů. Získáme praktickou stupnici pH.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{absolutní stupnice pH}$$

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

Jako záporné dekadické logaritmy se vyjadřují i mnohé další veličiny, například již známý součin rozpustnosti. Místo $-\log x$ píšeme $\text{p}x$ a zpětně veličinu počítáme $x = 10^{-\text{p}x}$. Proto platí:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_v = -\log K_v = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (25^\circ\text{C})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{\text{pOH} - 14}$$

Rozpouštědla

Ve smyslu protolytických reakcí můžeme rozdělít rozpouštědla na dvě základní skupiny. **Aprotní rozpouštědla** se protolytických reakcí neúčastní (alkany, chlo-roform). **Protická rozpouštědla** se protolytických reakcí účastní. Tato rozpouštědla dělíme na:

- **Protogenní** - převládá ochota poskytovat protony (kyselina mravenčí, octová, sírová).
- **Protofilní** - převládá ochota přijímat protony (amoniak, pyridin).
- **Amfiprotní** - chovají se jako kyseliny i jako zásady, snadno protony odštěpují i přijímají.

Toto dělení je relativní, protože např. i octová kyselina se může působením silnější kyseliny protonizovat a chovat jako zásada.

Tak, jako voda podléhá autoprotolýze popisované iontovým součinem vody, řada rozpouštědel podléhá analogické autoionizační reakci popisované autoionizační konstantou.

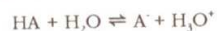


Cvičení

- Určete pH a pOH uvedených vodných roztoků při 25°C: a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001$, b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-4}$, c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,8 \cdot 10^{-9}$, d) $[\text{OH}^-] = 0,01$, e) $[\text{OH}^-] = 4,25 \cdot 10^{-4}$, f) $[\text{OH}^-] = 6 \cdot 10^{-10}$.
- Určete $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a $[\text{OH}^-]$ při 25°C pro roztoky: a) pH=1, b) pH=8,9, c) pH=12, d) pOH=1, e) pOH=7,5, f) pOH=3,3.

Disociace v roztocích kyselin

Disociace kyseliny ve vodě patří mezi protolytické reakce. Lze zapsat obecným schématem:



Rovnovážná konstanta této reakce vyjádřená rovnovážnými relativními látkovými koncentracemi je:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

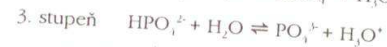
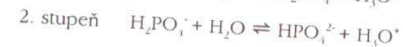
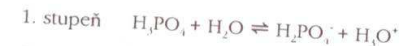
Disociací kyseliny ubývá vody, která je ve velkém přebytku, zanedbatelně málo, a proto je její koncentrace konstantní. Vynásobíme-li jí předchozí rovnici, můžeme ji společně s rovnovážnou konstantou shrnout do jediné konstanty - **disociační konstanty kyseliny**:

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

V tabulkách se uvádí v podobě $\text{p}K_a = -\log K_a$

Disociační konstanta charakterizuje **silu kyseliny**. Kyselina je tím silnější, čím se v roztoku více disociuje, tedy čím je její disociační konstanta větší. Silné kyseliny mají disociační konstantu od 10^2 do nekonečna. U zcela disociovaných kyselin (chlorovodíková, jodovodíková, dusičná, chloristá atd.) ztrácí disociační konstanta smysl. Středně silné kyseliny mají disociační konstantu od 10^1 do 10^2 , slabé kyseliny menší než 10^0 .

Vícesytné kyseliny obsahují více oddisociovatelných vodíků. Platí, že disociace do každého následujícího stupně je výrazně slabší než do předchozího. Příkladem je chování kyseliny trihydrogenfosforečné:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \Rightarrow \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a3}$$

Výpočty pH roztoků kyselin

- Provedme výpočet pH roztoků různě silných kyselin: kyseliny dusičné, octové kyseliny ($\text{p}K_a = 4,75$) a fenolu ($\text{p}K_a = 10$). Roztoky mají ve všech případech koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Výpočet pH silných kyselin (kyselina dusičná) vychází z toho, že celková koncentrace kyseliny $[\text{HA}]_0$ je rovna koncentraci iontů H_3O^+ (každá molekula jednosytné kyseliny vytvoří jeden ion H_3O^+).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{HA}]_0$$

$$\text{pH} = -\log [\text{HA}]_0 = -\log [\text{HNO}_3]_0 = -\log 0,01 = 2$$

Výpočet u částečně disociovaných kyselin vychází ze vztahu pro disociační konstantu, který je nutno upravit tak, abychom pro výpočet využili celkovou relativní látkovou koncentraci $[\text{HA}]_0$ a z výrazu pro K_a eliminovali rovnovážné relativní látkové koncentrace $[\text{HA}]$ a $[\text{A}^-]$.

Z chemické rovnice disociace plyne, že $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$. Celková koncentrace kyseliny je určena součtem rovnovážných koncentrací disociované a nedisociované formy: $[\text{HA}]_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$. Odtud $[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$. Dosazením do rovnice pro disociační konstantu dostaneme:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Tento úplný vztah je třeba použít pro řešení $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a pH pro nepříliš zředěné středně silné až slabé kyseliny od K_a asi 10^{-5} (tj. $\text{p}K_a$ do 5). Po dosazení za K_a a $[\text{HA}]_0$ je jedinou neznámou $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Vztah upravíme a řešením kvadratické rovnice dospějeme k požadované hodnotě $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$K_a ([\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]) = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a [\text{HA}]_0 = 0$$

Pro zadanou octovou kyselinu z příkladu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 10^{-4,75} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-4,75} \cdot 0,01 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,78 \cdot 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,78 \cdot 10^{-7} = 0$$

Řešením kvadratické rovnice (smysl má pouze kladné řešení) vypočítáme $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a odtud pH, které vychází 3,38.

Pro slabé kyseliny do K_a asi 10^{-5} (tj. pK_a nad 5) předpokládáme u nepříliš zředěných roztoků disociaci tak malou, že rovnovážná koncentrace nedisociované kyseliny $[HA]$ se téměř rovná její celkové koncentraci $[HA]_0$. Tím se nám výchozí rovnice zjednoduší na vztah:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_0}$$

Uvedený fenol je velmi slabou kyselinou a jeho roztok má pH:

$$pH = -\log \sqrt{K_a [HA]_0} = -\log \sqrt{10^{-10} \cdot 10^{-2}} = 6$$

Z výše použitých vztahů můžeme kromě pH vyjádřit a počítat i ostatní veličiny:

- Disociační konstantu kyseliny, jejíž koncentraci a pH známe.
- Koncentraci kyseliny $[HA]_0$, jejíž pH jsme změřili a disociační konstantu známe.

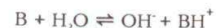
U **vícetytých slabých kyselin** disociaci do vyšších stupňů zanedbáváme a pH počítáme z K_{a1} . Podmínkou je, aby mezi disociační konstantou do prvního a druhého stupně byl výrazný řádový rozdíl (4 - 5 řádů).

Cvičení

- 1 Určete pH v roztocích kyseliny chlorovodíkové o koncentraci: a) $3 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} , b) 10^{-5} mol dm^{-3} , c) $3 \cdot 10^{-3}$ g dm^{-3} , d) 10^{-5} g dm^{-3}
- 2 Jakou látkovou koncentraci má roztok kyseliny jodovodíkové s hodnotou pH a) 2, b) 3,12, c) 4,42
- 3 Jaké pH mají roztoky koncentrace 0,02 mol dm^{-3} kyseliny a) mravenčí, b) octové, c) trihydrogenfosforečné, d) chloristé, e) sírové?
- ✗ Určete disociační konstantu pK_{a1} kyseliny siřičité, jejíž roztok o koncentraci $1,058 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} má při $18^\circ C$ pH 3,0.
- 5 Jakou koncentraci musí mít roztoky a) kyseliny chlorovodíkové, b) octové kyseliny, c) mravenčí kyseliny, aby měly stejné pH jako roztok kyseliny dusičné o koncentraci $0,0315$ g dm^{-3} ?

Disociace v roztocích zásad

Disociace zásad ve vodě, stejně jako disociace kyselin, patří mezi protolytické reakce, při nichž nastává předávání protonu mezi kyselinou a zásadou. Disociaci zásady B zapíšeme obecným schématem:



Rovnovážnou konstantu vyjádříme z relativních látkových koncentrací výrazem:

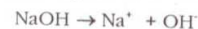
$$K_c = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B][H_2O]}$$

Disociaci zásady ubývá vody, která je ve velkém přebytku, zanedbatelně málo a její koncentraci považujeme za konstantní. Vynásobíme-li ji předchozí rovnicí, společně s rovnovážnou konstantou ji shrneme do jediné konstanty - **disociační konstanty zásady**:

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

V tabulkách se uvádí v podobě $pK_b = -\log K_b$.

Sílu zásad posuzujeme stejně jako u kyselin. Zásada je tím silnější, čím se v roztoku více disociuje, to znamená, čím je její disociační konstanta větší. U silných zásad, např. hydroxidu sodného, které se zcela disociují, nemá disociační konstanta smysl. Disociaci takové zásady ve vodě vyjadřuje chemická rovnice elektrolytické disociace, nikoliv protolytický děj:



Výpočty pH roztoků zásad

- Proveďte výpočet pH roztoků různě silných zásad: hydroxidu sodného, amoniaku ($pK_b = 4,75$) a pyridinu ($pK_b = 8,75$), pokaždě o koncentraci $0,01$ mol dm^{-3} .

Výpočet pH silných zásad vychází z toho, že celková koncentrace zásady $[B]_0$ je rovna koncentraci iontů OH^- (každá molekula zásady vytvoří jeden ion OH^-). K přepočtu pOH na pH využijeme vztahu pro iontový součin vody, který v logaritmickém tvaru zní $pH + pOH = pK_w$.

$$pH = pK_w - pOH = pK_w - (-\log [OH^-]) = pK_w + \log [B]_0$$

Pro zadaný roztok NaOH: $pH = pK_w + \log [NaOH]_0 = 14 + \log 0,01 = 12$

Výpočet u částečně disociovaných zásad vychází ze vztahu pro disociační konstantu, který je nutno upravit tak, abychom pro výpočet využili celkovou relativní látkovou koncentraci a z výrazu pro K_b eliminovali rovnovážné relativní látkové koncentrace B a BH^+ .

Z chemické rovnice disociace plyne, že $[OH^-] = [BH^+]$. Současně platí, že celková koncentrace zásady je určena součtem rovnovážných koncentrací její disociované a nedisociované formy:

$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ nebývá tabelována. Naopak, v tabulkách objevíme disociační konstantu odpovídající kyseliny $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$. Vztah pro přepočet odvodíme podobně jako u NH_4Cl :

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

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

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

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

Odvozený výraz opět vyjádříme v logaritmické formě:

$$pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) + pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = pK_w$$

- *Vypočítejte pH roztoku octanu sodného koncentrace 0,01 mol dm⁻³.*

V zadaném příkladu je $\alpha(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. To je také koncentrace CH_3COO^- . Jeho pK_b je $14 - 4,75 = 9,25$. Podle této hodnoty usoudíme, že jde o slabou zásadu. Proto pro výpočet pH použijeme zjednodušeného vztahu vyplývajícího pro disociační konstantu zásady:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]_0} \text{ odkud } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{B}]_0} = \sqrt{K_b[\text{CH}_3\text{COONa}]_0}$$

$$p\text{OH} = -\log \sqrt{K_b[\text{CH}_3\text{COONa}]_0} = -\log \sqrt{10^{-9,25} \cdot 10^{-2}} = 5,63$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 8,37$$

Hydrolyzou některých solí mohou vznikat zásady, které jsou málo rozpustné. Snadno se tak hydrolyzují soli antimonité a bismutité. Roztok se zakaluje vyloučenou sraženinou produktů hydrolyzy. Hydrolyzu těchto solí potlačíme silným okyselením roztoku.

Cvičení

- 1 Vypočítejte pH vodných roztoků při 25°C:
 - a) NH_4I (0,1 mol dm⁻³),
 - b) dimethylamoniumchloridu (0,05 mol dm⁻³),
 - c) pyridiniumchloridu 0,02 mol dm⁻³.
- 2 Vypočítejte pH vodných roztoků při 25°C:
 - a) NaHCO_3 (0,1 mol dm⁻³),
 - b) K_2CO_3 (0,05 mol dm⁻³),
 - c) CH_3COONa (0,02 mol dm⁻³).

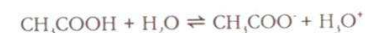
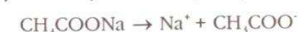
Tlumivé roztoky, pufrы

Tlumivé roztoky neboli **pufrы** tlumí svou přítomností v roztocích změny pH při přidávání kyseliny nebo zásady, tj. snaží se udržet stálé pH.

Kyselé pufrы

Kyselé pufrы se obvykle skládají ze slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou. Příkladem je pufr tvořený octovou kyselinou a octanem sodným (acetátový pufr). Celkové relativní látkové koncentrace složek v roztoku si označme $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ a $[\text{CH}_3\text{COONa}]_0$.

Octan sodný je silný elektrolyt a v roztoku se zcela disociuje, octová kyselina je slabý elektrolyt a disociuje se jen částečně:



Přítomnost octanového iontu, který pochází ze soli, má vliv na polohu chemické rovnováhy disociace octové kyseliny. Přidali jsme produkt její disociace, proto se rovnováha posouvá doleva. Tím, že disociaci potlačíme, můžeme tvrdit, že rovnovážná koncentrace octanového aniontu je rovna celkové koncentraci octanu sodného a rovnovážná koncentrace octové kyseliny je rovna její celkové koncentraci:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$$

Tyto závěry budeme aplikovat na rovnici disociační konstanty octové kyseliny a odvodíme pH tohoto pufru:

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_0}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_0}$$

$$p\text{H} = pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COONa}]_0}$$

neboli obecněji, pro kyselinu HA a sůl BA:

$$p\text{H} = pK_a - \log \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{BA}]_0}$$

Hendersonova-Hasselbalchova rovnice

Přidáme-li k roztoku obsahujícímu tento pufr například kyselinu chlorovodíkovou, její oxoniové ionty zreagují s octanovými ionty na nedisociovanou octovou kyselinu. Tím přibude octové kyseliny a naopak ubude její soli (na místě úbytku octanu sodného bude chlorid sodný). Je-li koncentrace kyseliny chlorovodíkové v tomto roztoku v okamžiku přidávku $[\text{HCl}]_0$, pro výpočet pH dosadíme do Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + [\text{HCl}]_0$$

$$[\text{BA}]_0 = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 - [\text{HCl}]_0$$

Přidáme-li k roztoku pufru naopak zásadu NaOH, dojde k její reakci s octovou kyselinou, tedy k neutralizaci. Octové kyseliny tím ubude, naopak vzroste koncentrace soli. Označíme-li koncentraci NaOH v roztoku v okamžiku, kdy byl do něj přidán, $[\text{NaOH}]_0$, při výpočtu pH budeme do Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice dosazovat tyto údaje:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{NaOH}]_0$$

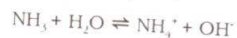
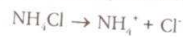
$$[\text{BA}]_0 = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 + [\text{NaOH}]_0$$

Pufry mají omezené účinky dané obsahem složek a vyjádřené kapacitou pufru.

Zásadité pufrы

Zásadité pufrы se obvykle skládají ze slabé zásady a její soli se silnou kyselinou. Příkladem je pufr tvořený amoniakem a chloridem amonným. Jejich celkové relativní látkové koncentrace v roztoku si označíme $[\text{NH}_3]_0$ a $[\text{NH}_4\text{Cl}]_0$.

Chlorid amonný se jako silný elektrolyt v roztoku zcela disociuje, amoniak se jako slabý elektrolyt disociuje částečně:



Přítomnost amonného kationtu ze soli ovlivňuje polohu rovnováhy disociace amoniaku. Protože je tu přidán navíc produkt disociace amoniaku, rovnováha se posune směrem doleva. Potlačení disociace nás vede k závěru, že rovnovážná koncentrace amonného kationtu je určena celkovou koncentrací chloridu amonného a rovnovážná koncentrace amoniaku je rovna jeho celkové koncentraci:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 \quad [\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0$$

Použijeme-li rovnici pro disociační konstantu amoniaku a dosadíme do ní tyto závěry, odvodíme výraz pro pOH:

$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_3) \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b(\text{NH}_3) \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_0}$$

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_b(\text{NH}_3) - \log \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_0}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_0}$$

neboli obecněji, pro zásadu B a její sůl BA:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{B}]_0}{[\text{BA}]_0}$$

Hendersonova-Hasselbalchova rovnice

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

Přidáme-li k roztoku tohoto pufru například kyselinu chlorovodíkovou, nastane její reakce s hydroxidovými anionty, čili neutralizace. Amoniak tím ubude, naopak vzroste koncentrace amonné soli. Je-li koncentrace kyseliny chlorovodíkové v tomto roztoku v okamžiku přidavku $[\text{HCl}]_0$, pro výpočet pH dosadíme do Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice:

$$[\text{B}]_0 = [\text{NH}_3]_0 - [\text{HCl}]_0$$

$$[\text{BA}]_0 = [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 + [\text{HCl}]_0$$

Naopak, přidáme-li k roztoku pufru zásadu NaOH, její hydroxidové anionty zreagují s amonnými kationty za vzniku nedisociovaného amoniaku. Tím vzroste jeho koncentrace a sníží se koncentrace amonné soli (vlastně se nahradí soli sodnou). Označíme-li koncentraci NaOH v roztoku v okamžiku, kdy byl do něj přidán, $[\text{NaOH}]_0$, při výpočtu pH budeme do Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice dosazovat tyto údaje:

$$[\text{B}]_0 = [\text{NH}_3]_0 + [\text{NaOH}]_0$$

$$[\text{BA}]_0 = [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 - [\text{NaOH}]_0$$

Příklady jiných pufrů:

| Složení | Použití pro pH ¹ |
|---|-----------------------------|
| Octan sodný - kyselina chlorovodíková | 0,75 - 5,20 |
| Citronová kyselina - dihydrogencitronan draselný | 2,2 - 3,6 |
| Dihydrogencitronan draselný - tetraboritan sodný | 4,0 - 5,8 |
| Dihydrogenfosforečnan draselný - tetraboritan sodný | 6,0 - 9,2 |
| Tetraboritan sodný - hydroxid sodný | 9,3 - 10,7 |

¹ pH se nastaví volbou poměru smíchaných zásobních roztoků složek pufru.

Cvičení

- Vypočítejte pH acetatového pufru o koncentraci octanu sodného a octové kyseliny $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.
- K 1000 ml acetatového pufru z příkladu 1 byl přidán 1 g hydroxidu sodného. Vypočítejte změnu pH a porovnejte se změnou pH, která by nastala po přidavku téhož množství NaOH do stejného objemu čisté vody.
- Pufr měl složení $[\text{NH}_4\text{Cl}]_0 = 0,2$, $[\text{NH}_3]_0 = 0,1$ a objem 1 dm^3 . Určete pH a) původního pufru, b) po přidavku $0,001 \text{ mol HI}$, c) po přidavku $0,01 \text{ mol HI}$, d) po přidavku $0,001 \text{ mol NaOH}$, e) po přidavku $0,01 \text{ mol NaOH}$.
- Bylo smícháno 500 ml roztoku hydroxidu sodného $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ a 500 ml roztoku octové kyseliny $1,2 \text{ mol dm}^{-3}$. K tomuto roztoku bylo přidáno 100 ml kyseliny chlorovodíkové koncentrace $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Určete pH před přidavkem a po přidavku kyseliny chlorovodíkové.

7.2 Vodivost elektrolytů

Roztoky elektrolytů patří mezi vodiče druhé třídy, které vedou elektrický proud pomocí iontů. S rostoucím **elektrickým odporem** R **vodivost** vodičů G klesá. Platí vztah:

$$G = \frac{1}{R} \quad [G] = S - \text{Siemens}$$

Odpor vodiče, a tím i jeho vodivost závisí na jeho délce l a průřezu S . Proto tyto veličiny nelze použít jako veličiny charakterizující vodivé vlastnosti určitého materiálu. Pro tento účel je vhodnější použít **měrný odpor** ρ nebo **měrnou vodivost** κ (kapa):

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad [R] = \Omega \quad [\rho] = \Omega \cdot \text{m}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad [\kappa] = \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

U roztoků elektrolytů měříme vodivost konduktometricky pomocí různých typů vodivostních nádobek, ve kterých je plocha elektrod a jejich vzdálenost konstantní. Proto i poměr l/S je konstantní. Nazývá se **odporová konstanta vodivostní nádoby** C . Kombinací uvedených vztahů dojdeme ke vztahu mezi vodivostí, měrnou vodivostí a odporovou konstantou:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{S}$$

$$C = \frac{l}{S} \quad [C] = \text{m}^{-1}$$

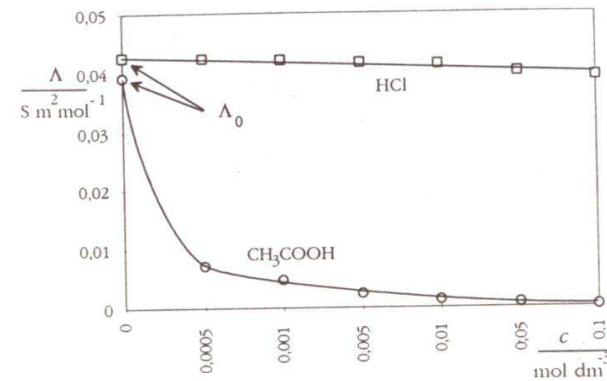
$$\kappa = CG$$

Odporovou konstantu snadno určíme změřením vodivosti roztoku o známé měrné vodivosti. K tomu používáme roztoků KCl. Při měření dbáme na stálou teplotu, protože na ní vodivost významně závisí.

Měrný odpor a měrná vodivost roztoku elektrolytu závisí nejen na jeho druhu, ale také na množství přítomných vodivých částic, tedy na koncentraci. Proto zavádíme veličinu **molární vodivost** Λ , která přepočítává měrnou vodivost na jednotkovou látkovou koncentraci:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad [c] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}, [\Lambda] = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Molární vodivost by podle své definice neměla záviset na koncentraci. To však u reálných roztoků nebývá splněno. U velmi zředěných roztoků silných elektrolytů (jsou při jakýchkoliv koncentracích úplně disociovány) jsou ionty od sebe natolik vzdáleny, že se neovlivňují. V oblasti nízkých koncentrací proto nezávisí Λ na koncentraci. V koncentrovaných roztocích se v důsledku interakcí iontů molární vodivost snižuje. U slabých elektrolytů situaci komplikuje jejich neúplná disociace. Nejjednodušší situace je u mimořádně zředěných roztoků, kdy se stupeň disociace blíží 100 % a ionty díky vzájemné vzdálenosti na sebe nepůsobí.



Obr. 79 Závislost molární vodivosti na koncentraci

Proto je k charakterizaci vodivých vlastností elektrolytů nevhodnější použít molární vodivost definovanou pro koncentraci elektrolytu blíží se nule. Tato veličina se nazývá **limitní molární vodivost** Λ_0 . Tím, že při těchto zředěních na sebe ionty nepůsobí, lze každému druhu iontu přisoudit nezávislý podíl na limitní molární vodivosti elektrolytu, který nazýváme iontová molární vodivost λ° . Tato myšlenka je podstatou **Kohlrauschova zákona nezávislého putování iontů**: Limitní molární vodivost elektrolytu Λ_0 je součtem molárních vodivostí iontů λ_i° .

$$\Lambda_0(\text{B}_x\text{A}_y) = x\lambda_0^{\circ}(\text{B}^{y+}) + y\lambda_0^{\circ}(\text{A}^{x-})$$

Například pro roztok síranu sodného platí:

$$\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2\lambda_0^{\circ}(\text{Na}^+) + \lambda_0^{\circ}(\text{SO}_4^{2-})$$

Pokles molární vodivosti s rostoucí koncentrací u slabého elektrolytu je způsoben poklesem **stupeň disociace** α . Předpokládejme přímou úměru v závislosti mezi molární vodivostí a stupněm disociace: $\Lambda = k\alpha$.

Konstantu úměrnosti k najdeme snadno. Disociace je úplná ($\alpha = 1$) při mizivých koncentracích, kdy $\Lambda = \Lambda_0$. Proto platí:

$$\Lambda = \Lambda_0 \alpha$$

Určíme konduktometricky stupeň disociace roztoku slabého nebo středně silného elektrolytu, například octové kyseliny HA. Postupujeme takto:

- Změříme vodivost G pomocí konduktometru.
- Vypočteme měrnou vodivost.
- Přepočteme ji na molární vodivost.

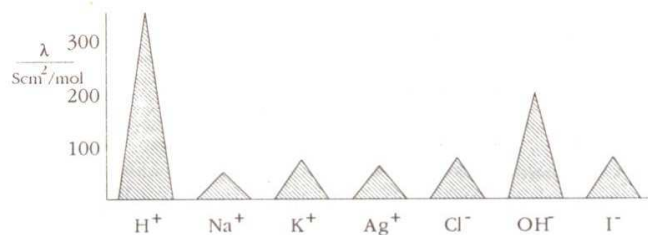
* Iontová vodivost se někdy udává v tabulkách vztážená na jednotkový náboj. Přepočet je snadný: $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 2\lambda(1/2\text{SO}_4^{2-})$.

- Vypočteme stupeň disociace.
- Vypočteme disociační konstantu K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$$

Po dosazení členu $\alpha[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ za $[\text{H}_3\text{O}^+]$ v K_a a následujícím vykrácením dostaneme:

$$K_a = \frac{\alpha^2[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{1 - \alpha} = \alpha^2[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$$



Obr.80 Limitní molární vodivosti iontů při teplotě 25°C

Výcvčení

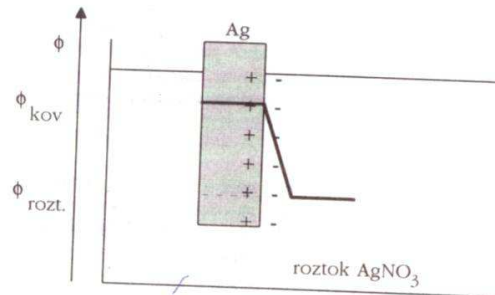
- 1 Měrná vodivost roztoku KCl o koncentraci 0,01 mol dm⁻³ je při 25 °C 1,4127 · 10⁻³ S cm⁻¹. a) Jaká je hodnota odporové konstanty vodivostní nádoby, kterou byla v tomto roztoku naměřena vodivost 25,8 mS? b) Jaká je měrná vodivost roztoku kyseliny chlorovodíkové změřené se stejnou vodivostní nádobou, jestliže konduktometr ukázal vodivost 450 μS?
- 2 S vodivostní nádobkou ($K = 5,61 \text{ m}^{-1}$) byla naměřena vodivost roztoku chloroctové kyseliny o koncentraci 0,01 mol dm⁻³ 21,82 mS. Určete stupeň disociace při této koncentraci, K_a a pK_a chloroctové kyseliny.

7.3 Elektrodové rovnováhy

Elektroda je heterogenní elektrochemický systém, který se skládá alespoň ze dvou fází. Jedna je vodičem první třídy a druhá vodičem druhé třídy. Umožňuje výměnu náboje mezi vodičem první třídy (vede proud pomocí elektronů) a vodičem druhé třídy (vede proud pomocí iontů).

Výměna náboje se děje redoxní reakcí, kterou označujeme jako **elektrodový děj**. Platí dohoda, že elektrodové děje zapisujeme chemickými rovnicemi ve směru redukce.

Ponoříme-li například stříbrný plíšek do roztoku dusičnanu stříbrného, vznikne stříbrná elektroda, na níž vysvětlíme základní pojmy.



Obr.81 Ustavení elektrodové rovnováhy



Před ustavením rovnováhy převládá tendence Ag^+ odebírat z plíšku elektrony a vylučovat se jako kov. Plíšek se nabíjí proti roztoku kladně. Má vůči němu pozitivnější potenciál. Rozdíl potenciálů kovu a roztoku je **rovnovážné napětí elektrody**. U dané soustavy závisí na koncentraci a teplotě, ale neumíme určit jeho velikost (Ag na měřicí přístroj napojíme, ale roztok ne, aniž bychom vytvořili druhou elektrodu).

Na stupnici potenciálů dosud není stanoven počátek. Proto byla dohodou vybrána za základ stupnice standardní vodíková elektroda (viz dále), již byl přisouzen potenciál 0 V. Potenciály ostatních elektrod, které zjistíme porovnáním se standardní vodíkovou elektrodou, budeme označovat E .

Jestliže elektrodový děj obecně vyjádříme rovnicí



potenciál elektrody E vypočítáme pomocí **Nernstovy rovnice**:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

R molární plynová konstanta

T termodynamická teplota

F Faradayova konstanta 96500 C mol⁻¹

a aktivita oxidované a redukované formy

E^0 standardní elektrodový potenciál (je roven potenciálu, který by elektroda měla při jednotkovém poměru aktivit komponent účastnících se elektrodového děje)

U zředěných roztoků místo aktivit dosazujeme relativní látkové koncentrace. Aktivity čistých tuhých a kapalných látek a plynů za normálního tlaku jsou jednotkové.

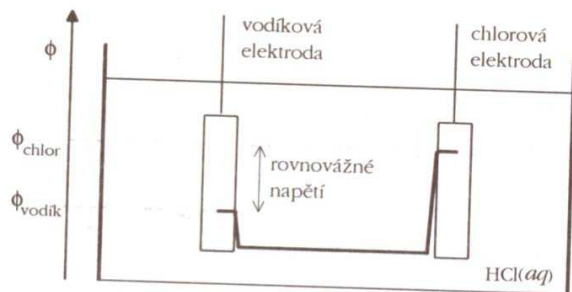
Zatímco potenciál elektrody samostatně změřit nelze, napětí galvanického článku změříme bez problémů. Podstatné ovšem je měření za bezproudového stavu, protože sledujeme rovnovážné napětí. To je možné provést například kompenzační metodou nebo voltmetrem s velkým vstupním odporem. Ve schématech článků zapisujeme elektrodu s pozitivnějším potenciálem vpravo. Změřené napětí určuje vztah:

$$U = E_{\text{pravá}} - E_{\text{levá}}$$

Galvanický článek tvořený dvěma různými elektrodami se nazývá **chemický galvanický článek**, protože jeho napětí je dáno rozdílnými chemickými ději na obou elektrodách. Příkladem je článek z vodíkové a chlorové elektrody se společným elektrolytem, roztokem kyseliny chlorovodíkové:

Schéma: Pt, Pt-čern, $H_2(g) | HCl(aq) | Cl_2(g)$, Pt čern, Pt⁹

Rovnovážné napětí článku je dáno rozdílem potenciálů chlorové a vodíkové elektrody (jejich tuhých fází syčených chlorem a vodíkem). Galvanický článek sestavený ze dvou stejných elektrod, které se liší pouze koncentrací elektrolytu, se nazývá **koncentrační galvanický článek**. Promísení těchto elektrolytů a vyrovnání koncentrací se bráníme jejich oddělením se zajištěním vodivého propojení.

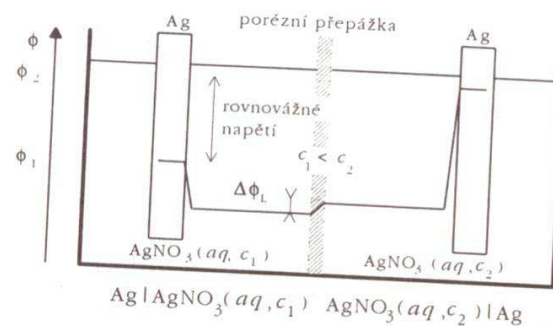


Obr.82 Rovnovážné napětí v chemickém galvanickém článku

• Koncentrační článek s převodem iontů

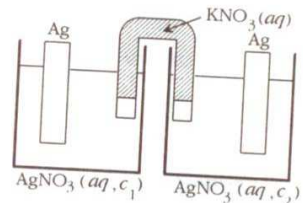
Elektrolyty odděluje porézní přepážka neboli diafragma (skleněná frit). Jejím vložení mezi roztoky vzniká další fázové rozhraní. Ve schématech se značí přerušovanou svislou čarou. Různé druhy iontů se liší svou pohyblivostí a pronikají přes přepážku s různou ochotou. Na diafragmě vzniká spád potenciálu, který promlouvá do celkového změřeného napětí. Rozdílu potenciálů na obou stranách diafragmy říkáme **kapalinový (difúzní) potenciál** $\Delta\phi_L$. Jeho velikost závisí na druhu a koncentraci iontů v roztoku. Znaménko je dáno tím, zda přes přepážku snáze procházejí kationty nebo anionty.

⁹ Ve schématu znamenají svislé čárky fázová rozhraní. U plynů se uvádí jejich tlak a u roztoků koncentrace elektrolytu.



Obr.83 Rovnovážné napětí v koncentračním galvanickém článku

Odstranit vliv kapalinového potenciálu lze propojením elektrolytů pomocí **solného můstku**. Tím je U trubice naplněná indifferentním elektrolytem o blízké pohyblivosti kationtů a aniontů (roztok dusičnanu draselného nebo chloridu amonného), na koncích uzavřená porézní přepážkou. Těmito konci je ponořena do roztoků. Na porézních přepážkách vznikají dva kapalinové potenciály, které se odečítají, protože jsou namířeny proti sobě. Ve schématu uvedeme eliminaci difúzního potenciálu dvojitou svislou čarou:



Obr.84 Koncentrační galvanický článek se solným můstkem

Jak bylo zmíněno, standardní vodíková elektroda má potenciál 0 V. Spojíme-li s ní do galvanického článku druhou elektrodu má potenciál 0 V. Spojíme-li a standardní vodíkové elektrody. Tímto srovnáváním elektrod určíme jejich potenciály E.

V potenciometrii měříme rovnovážné napětí galvanického článku sestaveného z měrné (indikační) a srovnávací (referentní) elektrody. Potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci sledovaného iontu, potenciál srovnávací elektrody je konstantní. Hlavní využití potenciometrie je v analytické chemii:

- V **přímé potenciometrii** vybereme měrnou elektrodu, jejíž potenciál závisí na koncentraci iontů, které chceme stanovit. Doplníme srovnávací elektrodu a ze změřeného napětí článku určíme přímo obsah stanovované složky.
- V **potenciometrických titracích** sledujeme závislost napětí vhodné sestaveného článku na objemu přidávaného titračního činidla a z titrační křivky vyhodnocujeme bod ekvivalence.

Elektrody prvního druhu

Elektrody prvního druhu tvoří prvek a jeho ion obsažený v roztoku. Rozlišujeme kationtové a aniontové elektrody prvního druhu.

Kovové elektrody (zinková, stříbrná apod.) tvoří kovový plíšek v roztoku obsahujícím kation kovů.

Schéma: kov (s) | kovový kation (aq)

Elektrodový děj: kovový kation + $ne^- \rightleftharpoons$ kov

Potenciál kovové elektrody:

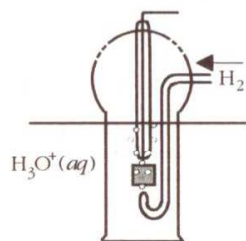
$$E_{\text{M}c} = E_{\text{M}c}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}c}}{a_{\text{M}c}^0} = E_{\text{M}c}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}c}^0} = E_{\text{M}c}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

Vodíková elektroda je kationtová plynová elektroda prvního druhu. Obsahuje platinový plíšek pokrytý platinovou černí sycenou plyným vodíkem. Je ponořen v roztoku s ionty H_3O^+ . Platinová černí díky svým adsorpčním schopnostem zachycuje vodík a katalyticky urychluje ustavení rovnováhy v elektrodovém ději.

Schéma: Pt, Pt černí, $\text{H}_2(p_{\text{H}_2})$ | $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$

Elektrodový děj: $2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$

$$\text{Potenciál: } E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$



Obr.85 Vodíková elektroda

Standardní elektrodový potenciál vodíkové elektrody je dohodou roven nule. Za aktivitu plyného vodíku dosadíme podíl parciálního tlaku vodíku a normálního tlaku. Jestliže přivádíme vodík pod normálním tlakem, je aktivita plyného vodíku jednotková a o potenciálu rozhoduje pouze aktivita oxoniových kationtů:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

Je-li teplota 25°C , po dosazení za R , T a F a použitím definičního výrazu $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ vyjde:

$$E = -0,059\text{pH}$$

Pomocí této elektrody lze změřit pH roztoku.

Standardní vodíková elektroda splňuje kromě podmínky, že parciální tlak vodíku je roven normálnímu, to, že má elektrolyt o jednotkové aktivitě oxoniových kationtů, a jeho pH je proto nulové. Potenciál této elektrody je nula voltů.

Chlorová elektroda je příkladem aniontové plynové elektrody prvního druhu. Sestavit ji můžeme obdobně jako vodíkovou elektrodu. Platinovou černí sytíme plyným chlorem a roztok obsahuje chloridové anionty.

Elektrody druhého druhu

Elektrody druhého druhu tvoří kov pokrytý vrstvičkou své málo rozpustné soli a ponořený v roztoku aniontů této soli.

- **Argentochloridová (chloridostříbrná) elektroda**

Schéma: $\text{Ag}(s) | \text{AgCl}(s) | \text{KCl}(aq)$

Elektrodový děj (zjednodušeně): $\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$

$$\text{Potenciál elektrody: } E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Potenciál elektrody závisí na koncentraci chloridových iontů. Zajistíme-li tuto koncentraci konstantní oddělením roztoku KCl od dalšího roztoku porézní přepážkou, má argentochloridová elektroda konstantní potenciál a dobře slouží jako srovnávací elektroda v potenciometrii.

- **Kalomelová elektroda**

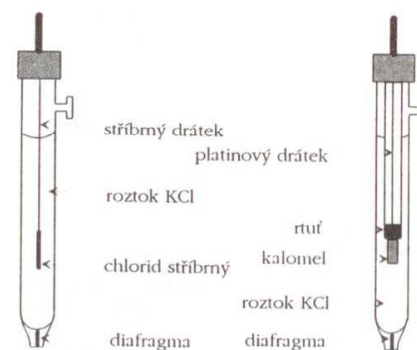
Schéma: $\text{Hg}(l) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{KCl}(aq)$

Elektrodový děj: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$

Potenciál elektrody:

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Kalomelová elektroda je nejčastěji používanou srovnávací elektrodou. Je-li roztok KCl nasycený, jde o sycenou kalomelovou elektrodu (zkráceně SKE).



Obr.86 Argentochloridová a kalomelová elektroda

Elektrody oxidačně-redukční (redoxní)

Redoxní elektroda je tvořena ušlechtilým kovem (platinový nebo zlatý plíšek) ponořeným do roztoku obsahujícího oxidovanou a redukovanou formu redoxního systému. Kov sám zde slouží pouze jako zprostředkovatel výměny elektronů mezi oběma formami redoxního systému a sám se chemických dějů neúčastní. V Nernstově rovnici figurují pouze aktivity látek účastnících se elektrodového děje, které jsou v roztoku. Pro tyto důvody se někdy tato rovnice nazývá Nernstova -Petersova.

Obecné schéma elektrody: $\text{Pt}(s) \mid \text{ox}(aq), \text{red}(aq)$

Pro elektrodový děj $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$ již umíme vyjádřit potenciál elektrody Nernstovou rovnicí. Standardní elektrodový potenciál redoxní elektrody se nazývá **standardní redoxní potenciál**, protože má velmi úzkou souvislost s oxidačně-redukčními vlastnostmi redoxního systému v roztoku.

Obsahuje-li roztok železitě a železnatě kationty, je hodnota standardního elektrodového (standardního redoxního) potenciálu 0,771 V. Známe-li koncentrace (aktivity) iontů, můžeme vypočítat potenciál elektrody podle Nernstovy rovnice:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Obsahuje-li okyselený roztok manganistanové anionty MnO_4^- a manganaté kationty Mn^{2+} , má redoxní systém standardní redoxní potenciál 1,51 V. Elektrodový děj se řídí chemickou rovnicí:



Potenciál elektrody vypočteme:

$$E = E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-}^0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}$$

Chceme-li zjistit, zda je silnějším oxidačním činidlem manganistanový anion nebo železitý kation, stačí porovnat hodnoty standardních redoxních potenciálů. Vyšší hodnota hovoří jednoznačně pro manganistanový anion. Proto bude manganistanový anion oxidovat železnaté kationty, nikoliv však železitý kationty manganaté.

Toto tvrzení můžeme zobecnit: Oxidovaná forma redoxního systému s vyšším standardním redoxním potenciálem působí jako oxidační činidlo na redukovanou formu redoxního systému s nižším standardním redoxním potenciálem.

Mnohdy se mezi redoxní elektrody přefazuje elektroda vodíková a chlorová, neboť i zde je platina prostředníkem výměny elektronů.

Elektrody iontově - selektivní

Iontově-selektivní elektrody (ISE) využívají vzniku membránového potenciálu na membráně, která je nestejně propustná pro různé ionty. Vznik membránového potenciálu v podobě kapalinového potenciálu $\Delta\phi_c$ na rozhraní mezi dvěma elektrolity v podobě diafragmy byl popsán u koncentračních galvanických článků.

Membránový potenciál vzniká i na membráně, která brání prostupu jednoho nebo více iontů. Mezi membránou a roztokem se ustavuje **Donnanův potenciál** $\Delta\phi_D$. Výsledný membránový potenciál je roven rozdílu Donnanových potenciálů na obou stranách membrány.

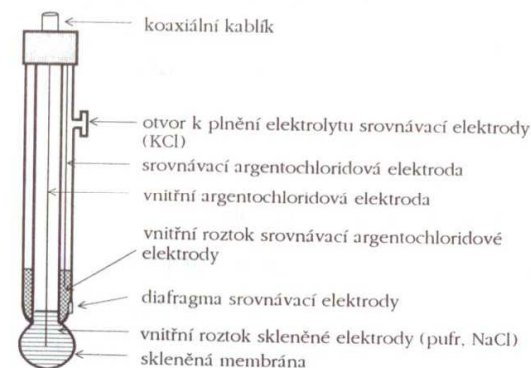
Běžná iontově selektivní elektroda je tvořena membránou, která odděluje vnější měřený a vnitřní roztok. Ve vnitřním roztoku je ponořena vnitřní srovnávací elektroda, pomocí níž je ISE napojena na měřicí přístroj. Potenciál membrány závisí na koncentraci (přesněji na aktivitě) sledovaného iontu i . Kromě sledovaného iontu mohou potenciál elektrody ovlivňovat i některé další ionty.

Skleněná elektroda je banička z elektrodového skla s vnitřním roztokem o stálém pH a koncentraci chloridových iontů, ve kterém je ponořena argentschloridová elektroda. Donnanův potenciál na povrchu elektrody se ustavuje iontově výměnou reakcí mezi sklem a roztokem:



Membránový potenciál skleněné elektrody vzniká jako rozdíl Donnanových potenciálů na vnější a vnitřní stěně skleněné membrány.

Skleněná elektroda je konstruována jako samostatná nebo kombinovaná, kdy v jednom tělese je zabudována měrná i vnější srovnávací elektroda.



Obr.87 Schéma kombinované skleněné elektrody

Potenciál skleněné elektrody je:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+, \text{O}^-}$$

Hodnota standardního elektrodového potenciálu skleněné elektrody se liší u různých elektrod a mění se se stářím elektrody.

Elektrodu je třeba před měřením kalibrovat pomocí dvou pufrů o známé hodnotě pH. Na pHmetru se tak nastaví průběh závislosti potenciálu na pH, jehož směrnice se nazývá **elektrodová funkce**.

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} (\ln a_{\text{H}^+, \text{O}^-, 2} - \ln a_{\text{H}^+, \text{O}^-, 1})$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} = -0,059$$

Přírůstek pH roztoku o jednotku znamená pokles potenciálu o 0,059 V.

Cvičení

- Vypočítejte rovnovážné napětí těchto galvanických článků (25°C):
 - Ag | AgNO₃ (c=0,001 mol dm⁻³) || AgNO₃ (c=0,1 mol dm⁻³) | Ag
 - Pt, Pt-čern, H₂(p') | HCl (c=0,001 mol dm⁻³) || HCl (c=0,1 mol dm⁻³) | H₂(p'), Pt čern, Pt
 Porovnejte výsledky dosažené při použití koncentrací a při použití aktivit.
- Vypočítejte z koncentrací rovnovážné napětí galvanického článku (25°C):
Pt, Pt-čern, H₂(p') | HCl (c=0,01 mol dm⁻³) | Cl₂(p'), Pt čern, Pt
- Vypočítejte z uvedených nebo vypočtených koncentrací potenciály těchto elektrod (25°C):
 - stříbrná elektroda, [Ag⁺]=0,05,
 - stříbrná elektroda, nasycený roztok nad sraženinou AgCl,
 - argentochloridová elektroda, [Cl⁻]=4,15,
 - vodíková elektroda, p=150 kPa, pH=5,45,
 - vodíková elektroda, p', [CH₃COOH]₀=0,1,
 - redoxní platinová elektroda, [Fe²⁺]=0,14, [Fe³⁺]=0,4[Fe²⁺],
 - kalomelová elektroda, [Cl⁻]=1,5.
- Určete potenciál zinkové elektrody s použitím aktivit:
 - [ZnSO₄]₀=0,001,
 - roztoku KNO₃ a ZnSO₄, [KNO₃]₀=0,01, [ZnSO₄]₀=0,001.

7.4 Soustavy za průchodu elektrického proudu

Elektrolýza

Elektrolýza je rozklad elektrolytu elektrickým proudem. Vylučuje-li se na elektrodě elektrolyticky určitá látka, platí pro výpočet jejího množství Faradayovy zákony. Prakticky se využívá spojený Faradayův zákon. Hmotnost vyloučené látky je přímo úměrná prošlému náboji. Je-li elektrický proud stálý, můžeme dosadit za náboj součin elektrického proudu a doby, po kterou procházel. Podmínkou správného uplatnění Faradayova zákona je to, že na pracovní elektrodě bude probíhat pouze sledovaná reakce se 100% proudovým účinkem.

$$m = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF} \quad \text{Faradayův zákon}$$

m hmotnost elektrolyzované složky

Q elektrický náboj

M molární hmotnost elektrolyzované složky

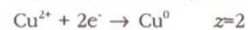
z počet elektronů vyměňovaných při elektrodovém ději

F Faradayova konstanta (96500 C mol⁻¹)

I elektrický proud

t doba průchodu elektrického proudu

- Jak dlouhou dobu procházel elektrolyzérem stálý elektrický proud 1,6 A, když se na katodě vyloučilo 5 g Cu?



$$t = \frac{mzF}{IM} = \frac{5 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,6 \text{ A} \cdot 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9,498 \cdot 10^3 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{A}} = 2 \text{ hod } 38,3 \text{ min}$$

Cvičení

- Za jak dlouhou dobu se vyloučí 1 g Ni z roztoku síranu nikelnatého proudem 0,8 A?
- Z roztoku chloridu sodného se vyloučilo při teplotě 25°C a normálním tlaku na anodě 100 ml plynného chloru. Elektrolýza probíhala 30 minut.
 - Jak velký proud procházel?
 - Jaký náboj prošel elektrolyzérem?
 - Kolik g NaOH vzniklo v důsledku katodické redukce?

Polarizace elektrod, polarografie

Jedina čísla
Nobelova cena
za chemii

Polarizace elektrod je jedním z případů obecného principu akce a reakce. Elektroda se polarizací snaží zabránit účinkům vnějšího vloženého napětí, to jest průchodu proudu. Polarizace se zvlášť výrazně projevuje, je-li aktivní povrch elektrody velmi malý. Potom i nepatrné proudy vyvolají na jejím povrchu relativně velké změny, jejichž výsledkem je polarizace elektrody.

Důležitou analytickou metodou, která využívá polarizace elektrod, je polarografie. V klasické polarografii sledujeme závislost proudu, který prochází mezi dokonale polarizovatelnou a dokonale nepolarizovatelnou elektrodou, na měnícím se vkládaném napětí. Vlastnosti dokonale polarizovatelné elektrody splňuje odkapávající rtuťová kapička jako rtuťová kapková elektroda.

Nepolarizovatelná elektroda na procházející proud nereaguje a má konstantní potenciál. V polarografii slouží jako srovnávací elektroda. Používá se elektroda s dostatečně velkým povrchem, kde se účinky proudu projevují nepatrně. Dokonale nepolarizovatelnou elektrodou je rtuťové dno v polarografické nádobce.

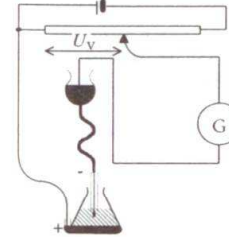
Je-li napětí U_i vložené mezi polarizovatelnou a nepolarizovatelnou elektrodou postupně zvyšováno, polarizovatelná elektroda brání průchodu proudu svou polarizací a nepolarizovatelná elektroda potenciál nemění.

- V oblasti nízkých hodnot napětí nastanou v důsledku elektrolyzy chemické změny na elektrodě. Tím získá elektroda takový potenciál, aby napětí mezi polarizovatelnou a nepolarizovatelnou elektrodou mířilo proti vnějšímu napětí. Vložené a polarizační napětí se vyruší ($U_i = U_p$) a proud neprochází (větve a na polarografické vlně). Jde o chemickou polarizaci elektrody.
- Po dosažení hodnoty rozkladného napětí je překročena polarizační schopnost elektrody a elektrický proud narůstá podle Ohmova zákona. U_p se nemění (větve b na polarografické vlně). Jde o **depolarizaci**. Z tohoto důvodu se označuje elektroaktivní látka, která se začala elektrolyticky vylučovat, názvem **depolarizátor**.

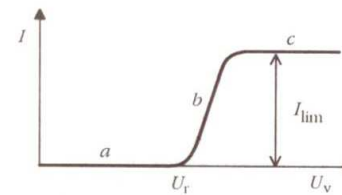
$$I = \frac{U_i - U_p}{R}$$

Zajišťujeme takové podmínky, aby se depolarizátor dostával k elektrodě jen **difúzí**, která je řízena koncentračním spádem. Možné **migraci** (pohybu iontů k opačně nabitě elektrodě) bráníme přebytkem elektrolytu, který se elektrolyzy neúčastní (nosný elektrolyt), ale převezme migraci na sebe.

- Při napětí, kdy se vyloučí jakýkoliv ion depolarizátoru, který stihne difúze dopravit k povrchu elektrody, jsme dosáhli limitního difúzního proudu. Nastává koncentrační polarizace. Velikost proudu se zvyšováním napětí nemění, pokud není překročeno rozkladné napětí jiného přítomného elektrolytu (větve c na polarografické vlně).



Obr.88 Základní zapojení v polarografii



Z vysvětleného průběhu vyplývá, že závislost proudu na vloženém napětí má tvar narůstající vlny. Její poloha souvisí s druhem depolarizátoru a výška s koncentrací depolarizátoru.

Obr.89 Polarografická vlna

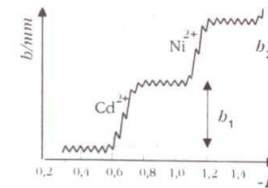
Limitní difúzní proud je přímo úměrný koncentraci elektroaktivní látky v roztoku (Ilkovičova rovnice):

$$I_{lim} = \kappa C_{ox}$$

Ilkovičova rovnice

V oblasti negativních potenciálů bychom na elektrodě očekávali ve vodném roztoku elektrolytické vylučování vodíku (podle hodnoty standardního redoxního potenciálu kolem 0 V). Na rtuťovém povrchu však tato redukce H^+ iontů probíhá obtížně a nastává až při hodnotách výrazně zápornějších než -2 V. Tento jev se nazývá **přepětí** vodíku. Přepětí vodíku umožňuje používat rtuťovou kapkovou elektrodu ke stanovení katodicky redukovatelných látek, které se vylučují při méně negativních potenciálech než vodík.

Můžeme stanovit i více depolarizátorů vedle sebe. Příslušnost vln depolarizátorům určíme podle jejich polohy. Z výšek vln určíme koncentraci depolarizátorů.



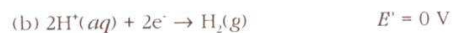
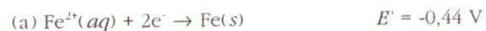
Obr.90 Polarogram se dvěma depolarizátory¹⁰

¹⁰ Kolísání proudu (tj. výšky vlny) je způsobeno odkapáváním rtuť.

7.5 Koroze

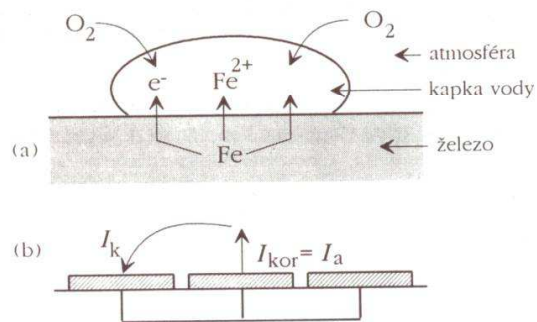
Korozí nazýváme poškozování kovů působením prostředí, ve kterém se nacházejí. Kovy se oxidují uplatněním vlivu vzdušného kyslíku, vlhkosti, oxidu uhličitého, siřičitého apod.

Zaměříme se na korozi železa. Proč koroze železa nastává? Porovnejme standardní redoxní potenciály pro tyto možné elektrodové děje:



Porovnáním hodnot standardních redoxních potenciálů dojdeme k závěru, že železo je tu nejsilnější redukční činidlo a bude oxidováno oxidovanými formami z poloreakcí (b) a (c) - ionty H^{+} a kyslíkem (vyšší hodnoty E').

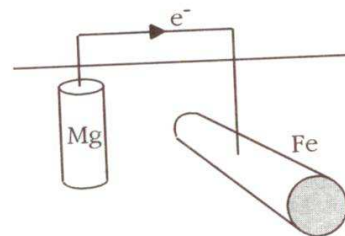
Na vlhkém povrchu železa dochází ke korozi mechanismem uvedeným na obrázku 91. Blízko styku s atmosférou (na obrázku vlevo) se v kapičce vody rozpustí molekula kyslíku a proběhne poloreakce (c), redukce kyslíku na vodu. Dojde zde ke vzniku katody. Elektronů jsou poloreakcí dodány železem. Uvnitř kapičky na povrchu železa není kyslík (na obrázku uprostřed). Železo se oxiduje poloreakcí (a), vzniká železnatý kation, který se rozpouští v kapičce a elektrony jsou naopak železu odevzdávány. Vznikla anoda. Díky vodivosti železa jsou obě elektrody propojeny nakrátko, a tak se mezi nimi přenáší potřebné elektrony. V kapičce vody vznikl lokální galvanický článok zodpovědný za korozi železa. Katoda vzniká kdekoli v blízkosti povrchu kapky (na obrázku vlevo a vpravo) a v místě, kde vznikla anoda, koroze pokračuje.



Obr.91 Koroze železa způsobená kapkou vody (a) modelovaná jako elektrochemický článok zapojený nakrátko (b)

Ochrana proti korozi

- **Povrchový nátěr** kovů brání přístupu atmosféry. Nátěr nebývá trvanlivý, stává se porézním a koroze může začít škodit.
- **Pozinkování** železa je často používanou ochranou. Standardní redoxní potenciál systému Zn^{2+}/Zn je $-0,76 \text{ V}$ a je tedy negativnější než hodnota pro oxidaci železa. Proto je vrstva zinku pro oxidaci termodynamicky preferována před železem. Na zinku se vytvoří vrstvička oxidu zinečnatého, která zinek brání před další korozi (tzv. **pasivace** kovu). Pasivace je známa také u hliníku. Starší hliníkové předměty jsou šedé pasivující vrstvou oxidu hlinitého. Jindy se železo chrání vrstvičkou odolného kovu, například pochromováním.
- **Katodickou ochranou** rozumíme vodivé zapojení velkých železných objektů (budovy, potrubí, lodě) na zápornější elektrodu (anodu), např. blok hořčíku. Méně ušlechtilý kov se stane anodou. Železo musí zůstat katodou, a tím na něm nemůže docházet k oxidaci.



Obr.92 Katodická ochrana potrubí

7.6 Palivové a sekundární články

Galvanickými články jsme se zabývali v kapitole 7.3. Na tomto místě se zmíníme na několika konkrétních příkladech o podstatě dalších typů článků využívaných jako zdroje napětí.

Palivové články

Palivové články pracují jako běžné chemické galvanické články s tím rozdílem, že reaktanty vstupující do elektrodových dějů jsou dodávány zvenčí. Základním typem je palivový kyslíkovodíkový článok (Baconův článok). Elektrolytem je koncentrovaný vodný roztok hydroxidu draselného při teplotě 200°C a tlaku $2 - 4 \text{ MPa}$. Elektrody jsou z porézního niklu. Přes anodu je přiváděn vodík, přes katodu kyslík.

Elektrodové děje:

- Katodická redukce: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$ $E^\circ = +0,40V$
- Anodická oxidace: $H_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$ $E^\circ = -0,83V$
- Celková reakce: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ $E^\circ = 1,23V$

Výsledná reakce je exotermická a z termodynamického hlediska spontánní.

Olověný akumulátor

Sekundární galvanické články lze po vybití znovu nabíjet z vnějšího zdroje.

Olověný akumulátor je dlouho známý zdroj používaný při startování automobilů. Katodou je oxidem olovičitým pokryté olovo, anodou olovo a elektrolytem vodný roztok kyseliny sírové.

Elektrodové děje:

- Katodická redukce: $PbO_2 + 2e^- + 4H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 6H_2O$
- Anodická oxidace: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

Při nabíjení probíhají tyto děje opačně.

8 Elektrické, magnetické a optické vlastnosti molekul¹¹

8.1 Molekuly ve vnějších polích bez výměny energie

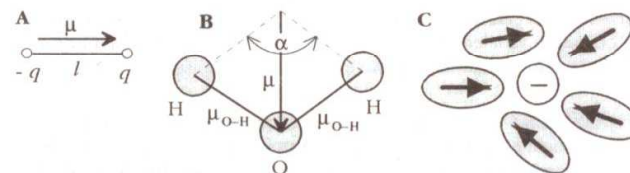
Dipólový moment

Molekula, která má odlišné těžiště kladného a záporného náboje, se chová jako elektrický dipól. Dipól popisujeme veličinou zvanou **elektrický dipólový moment** (dipólmoment) μ . Jeho hodnota je určena součinem elektrického náboje q a vzdálenosti nábojů l :

$$\mu = q \cdot l \quad [C \cdot m]$$

Elektrický dipólový moment v molekulách dělíme na

- **permanentní** (trvalý) - způsobený polaritou vazeb,
- **indukovaný** - vyvolaný vnějším elektrickým polem.



Obr. 93 A - určení dipólového momentu, B - dipólový moment molekuly, C - solvatace iontu polárním rozpouštědlem

Permanentní dipólový moment molekuly je výsledkem vektorového součtu dipólových momentů jednotlivých vazeb. Výsledek závisí

- na polaritě vazeb, které určují jejich dipólové momenty,
- na vazebných úhlech.

Například permanentní dipólový moment sulfanu vyjde vektorovým součtem po dosazení hodnot za dipólové momenty vazeb a vazebný úhel (kosinová věta):

$$\begin{aligned} \mu(H_2S) &= \sqrt{2 \cdot \mu_{S-H}^2 + 2 \mu_{S-H}^2 \cos \alpha} = \sqrt{2(2,23 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})^2 (1 + \cos 109^\circ)} = \\ &= 2,59 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \end{aligned}$$

¹¹ Většina metod zmiňovaných v této kapitole má význam v analytické chemii a jsou proto detailněji rozebrány v učebnici Moderní analytické metody.

Molekuly v elektrickém poli

Účinek vnějšího elektrického pole na molekulu může její dipólový moment prohloubit nebo dokonce z nepolární molekuly dipól vytvořit. Hovoříme o tvorbě **indukovaného dipólu** μ^* . Schopnost molekuly polarizovat se vyjadřuje veličina **polarizovatelnost** α . Velikost indukovaného dipólu μ^* je tím větší, čím větší je polarizovatelnost molekuly α a intenzita elektrického pole E , ve kterém se molekula nachází:

$$\mu^* = \alpha E$$

μ^* indukovaný dipólový moment (C m)

α polarizovatelnost ($\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^2$)

E intenzita elektrického pole (V m^{-1})

Polarizovatelnost α se často vyjadřuje jako polarizační objem α' :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

α' polarizační objem (m^3), který odpovídá poloměru molekuly r^3

ϵ_0 permitivita vakua ($8,85419 \cdot 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$)

Obtížně polarizovatelné molekuly jsou ty, ve kterých jsou elektrony pevně drženy přitažlivostí jader vázaných atomů. Obsahují-li molekuly atomy, v nichž jsou elektrony od jader vzdálenější, polarizují se snadněji. Polarizovatelnost zvyšuje přítomnost π vazeb v organických molekulách a delokalizace π a ne vazebných elektronů.

Elektrické pole vzniká kolem každé nabitě částice. Ve stejných podmínkách, ale různých prostředích, se intenzita elektrického pole liší. Každé prostředí charakterizuje veličina **permitivita** ϵ . Udává se nejčastěji jako **relativní permitivita** prostředí ϵ_r vztážená vůči **permitivitě vakua** ϵ_0 :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Snadno ji změříme porovnáním kapacit kondenzátoru prázdného a se vzorkem (C_0 a C):

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

Umístíme-li látku do stacionárního elektrického pole, u jejích molekul nastanou dva jevy, které ovlivní výslednou permitivitu prostředí. Nastane

- **orientace permanentního dipólu** proti vnějšímu elektrickému poli,
- **polarizace molekuly** a vznik indukovaného dipólu.

Ve střídavém elektrickém poli závisí výsledek působení na jeho frekvenci:

- Je-li frekvence nízká (odpovídající frekvenci radiových vln), stačí molekulu sledovat změny elektrického pole a orientace molekuly se mění podle směru vnějšího pole.

- Je-li frekvence vyšší (frekvence infračerveného záření), nestačí se již molekula přeorientovávat a nastavovat vůči vnějšímu poli svůj permanentní dipól. Uplatňuje se jen její indukovaný dipól, který vibruje s frekvencí elektrického pole.
- Při frekvenci odpovídající viditelnému záření se už ani indukovaný dipól neuplatní naplno, protože změny elektrického pole již nestačí sledovat relativně těžší jádra atomů, ale jen podstatně lehčí elektrony. Jinak řečeno: Uplatňuje se elektronová část polarizace, nikoliv atomová.



Obr.94 Vliv frekvence elektrického pole na polarizaci

Molární polarizovatelnost

Molekulu charakterizuje z pohledu účinků elektrického pole veličina **molární polarizovatelnost** P_m , která sčítá dva členy (Debyeova rovnice):

- První člen je přímo úměrný polarizovatelnosti molekuly. Na ní se asi 90% podílí elektronová a 10% atomová část polarizace.
- Druhý člen je určen polarizací orientací v elektrickém poli a je přímo úměrný čtverci permanentního dipólového momentu molekuly.

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha + \frac{N_A}{9\epsilon_0 kT} \mu^2 \quad [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad \text{Debyeova rovnice}$$

Molární polarizovatelnost lze určit z naměřené relativní permitivity a molárního objemu ($V_m = M/\rho$) podle **Clausiovy-Mossottiovy rovnice**:

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho}$$

ϵ_r relativní permitivita

M molární hmotnost

ρ hustota

Máme-li zájem určit polarizovatelnost α , zajistíme takové experimentální podmínky měření relativní permitivity, aby se nemohly uplatnit permanentní dipóly při

polarizaci orientací (vysoká frekvence elektrického pole), nejde-li přímo o nepolární molekuly. Z Debyeovy rovnice vypadne pravý člen. Platí vztah:

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha' = \frac{4}{3} \pi r^3 N_A$$

I když molekulám s permanentním dipólem nedovolíme jejich zorientování, je třeba minimalizovat při měření také jejich vzájemný vliv (interakce dipól - dipól) např. měřením plynné fáze nebo zředěného roztoku v nepolárním rozpouštědle. V tomto druhém případě proměříme různě koncentrované roztoky a provedeme extrapolaci polarizovatelnosti na nulovou hodnotu koncentrace.

Problém s měřením relativní permitivity v elektrickém poli vyšších frekvencí je řešitelný přes vztah mezi indexem lomu, který změříme snadno, a relativní permitivitou. Vztah je vysvětlen v další kapitole.

Molární refrakce

Index lomu n je poměr rychlosti světla c ve vakuu a v v daném prostředí:

$$n = \frac{c}{v}$$

Když Maxwell zkoumal vlastnosti elektromagnetického záření, zjistil, že pro danou frekvenci záření v platí vztah:

$$n = \epsilon^{1/2}$$

Dosadíme-li tento vztah do Clausiovy-Mossottioho rovnice, dostaneme výraz pro molární refrakci. Clausiova-Mossottioho rovnice v této úpravě se nazývá Lorenzova-Lorentzova rovnice:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Molární refrakce nezávisí na teplotě. Vztah platí pro nepolární i polární látky. Měření provádíme ve viditelné oblasti, kde se uplatňuje elektronová část polarizace. Je zřejmé, že i z měření indexu lomu můžeme určit polarizovatelnost molekuly.

- Jaká je polarizovatelnost vody vyjádřená polarizačním objemem α' , je-li při teplotě 20°C $n=1,3330$ (měřeno při $\lambda=589 \text{ nm}$). $\rho=0,9982 \text{ g cm}^{-3}$.

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,3330^2 - 1}{1,3330^2 + 2} \cdot \frac{18,0153 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 3,712 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha' = \frac{R_m}{\frac{4}{3} \pi N_A} = \frac{3,712 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{\frac{4}{3} \cdot 3,14159 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,472 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Poloměr jedné molekuly vychází z polarizačního objemu $1,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Z předchozího výkladu vyplývá, že molární refrakce představuje objem jednoho molu molekul oproštěný od vlivu dipól-dipólových interakcí. Nabízí se úvaha, že výsledný objem je součtem objemů jednotlivých atomů v molekule. Molární refrakci pak lze psát jako součet atomových refrakcí R_A všech atomů v molekule:

$$R_m = \sum R_{A,i}$$

Podobnou úvahou můžeme dospět k analogickému vztahu, kdy sčítáme refrakce všech vazeb v molekule. Atomové i vazebné refrakce najdeme v tabulkách.

Nyní umíme určit molární refrakci experimentálně (Clausiova-Mossottioho rovnice v Lorenz-Lorentzově úpravě) a z tabulkových hodnot atomových nebo vazebných refrakcí. Porovnáním výsledků získaných těmito dvěma způsoby můžeme ověřit uvažovaný strukturální vzorec látky.

- Experimentálně byl změřen index lomu kapaliny 1,37. Mělo jít o octovou kyselinu? $M=60,05 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho=1,046 \text{ g cm}^{-3}$.

$$R_m = 3 \cdot R(\text{C-H}) + R(\text{C-C}) + R(\text{C=O}) + R(\text{C-O}) + R(\text{O-H})$$

$$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 3 \cdot 1,65 + 1,20 + 3,34 + 1,41 + 1,85 = 12,75$$

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \Rightarrow n = \sqrt{\frac{\frac{M}{\rho} + 2R_m}{\frac{M}{\rho} - R_m}} = \sqrt{\frac{\frac{60,05}{1,046} + 2 \cdot 12,75}{\frac{60,05}{1,046} - 12,75}} = 1,36$$

Index lomu vypočtený z tabelovaných vazebných refrakcí je shodný se změřeným údajem. S největší pravděpodobností jde o octovou kyselinu.

Ve směsi látek platí aditivnost molárních refrakcí složek s přihlédnutím na jejich zastoupení vyjádřené látkovými zlomky:

$$R_m (\text{směs}) = \sum R_{m,i} \cdot x_i$$

Stejný vztah platí i pro molární polarizovatelnosti:

$$P_m (\text{směs}) = \sum P_{m,i} \cdot x_i$$

Chceme-li určit permanentní dipólový moment, z relativní permitivity změřené ve stacionárním elektrickém poli vypočítáme molární polarizovatelnost, která zahrnuje podle Debyeovy rovnice příspěvky indukované polarizace molekul a permanentních dipólových momentů. Z indexu lomu určíme molární refrakci. Ta představuje elektronovou část polarizace. K této hodnotě přičteme 10% molární refrakce navíc jako odhad atomové části polarizace. Vypočteme rozdíl molární polarizovatelnosti a upravené hodnoty molární refrakce:

$$P_m - 1,1 R_m = \frac{N_A}{9\epsilon_0 k T} \mu^2$$

Po dosažení hodnot konstant a teploty vypočítáme dipólový moment μ .

- Urcete permanentní dipólový moment nitrobenzenu, byla-li určena jeho molární polarizovatelnost $376,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a z indexu lomu vypočtena molární refrakce $35,974 \cdot 10^{-6}$. Teplota při měření byla 25°C.

$$\mu = \sqrt{\frac{9\epsilon_0 k T (P_m - 1,1 R_m)}{N_A}} =$$

$$= \sqrt{\frac{9 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 (376,2 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 35,974 \cdot 10^{-6})}{6,022 \cdot 10^{23}}} \text{ C} \cdot \text{m} =$$

$$= 13,54 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Molekuly v elektromagnetickém poli

V této kapitole se budeme zabývat jevy při takovém působení elektromagnetického záření na látku, při kterém nenastává absorpce energie záření.

- Lom světla,
- optická aktivita,
- rozptyl světla.

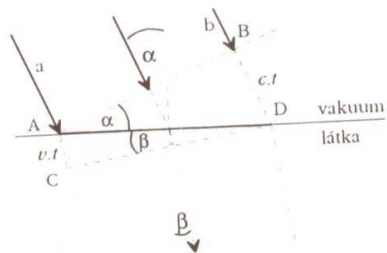
Lom světla

Lom světla charakterizujeme **indexem lomu**. Kromě definičního výrazu platí pro index lomu **Snellův zákon**. Nechť je v čase 0 vlnoplocha AB (kolmá na dopadající paprsky) v místě uvedeném na obrázku. Paprsek b dorazí z bodu B na fázevé rozhraní za dobu t a urazí dráhu $c \cdot t$. Za stejnou dobu urazí paprsek a, který se šíří v látce, dráhu $v \cdot t$. Paprsky dopadají pod úhlem α a lámou se pod úhlem β .

Pro trojúhelníky na obrázku je společná strana AD. Platí:

$$\overline{AD} = \frac{ct}{\sin \alpha} = \frac{vt}{\sin \beta} \Rightarrow n = \frac{c}{v} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Index lomu je roven poměru sinu úhlu dopadu a sinu úhlu lomu.



Obr.95 Lom světla - odvození Snellova zákona

Index lomu se zvyšuje s rostoucí frekvencí elektromagnetického záření, nenastává-li jeho absorpce. Dosáhne-li frekvence záření hodnoty stejně jakou vibrují atomy v molekulách, je absorbováno. Po překročení této frekvence klesne index lomu na nižší hodnotu a opět s frekvencí roste. Tento jev se může opakovat.

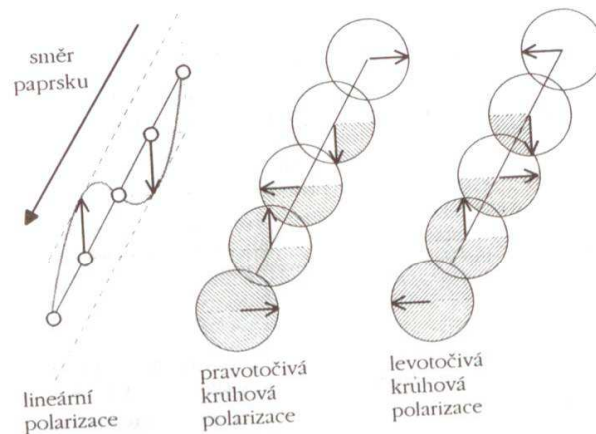
Optická aktivita

Optická aktivita se projevuje při interakci polarizovaného světla s některými látkami, kdy je otáčena rovina polarizovaného světla doleva nebo doprava.

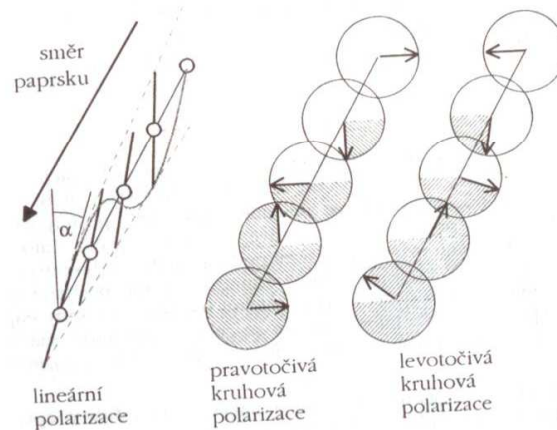
Vektor intenzity elektrického pole¹² nepolarizovaného světla kmitá ve všech rovinách, které proložíme šířícím se paprskem. U **lineárně polarizovaného světla**

¹² Vektor intenzity magnetického pole je vždy kolmý na vektor intenzity elektrického pole.

kmitá pouze v jedné rovině. U **kruhově (cirkulárně) polarizovaného světla** opisuje koncový bod vektoru elektrické intenzity kružnici (tvar šroubovice). Směr otáčení může být doprava nebo doleva.



Obr.96 Vznik lineárně polarizovaného světla (vlevo) jako vektorového součtu doprava a doleva kruhově polarizovaného světla



Obr.97 Průchod polarizovaného světla opticky aktivním prostředím

Lineárně polarizované světlo se skládá ze dvou složek - doprava a doleva kruhově polarizovaného světla stejné amplitudy a frekvence. Výsledek vektorových součtů vidíme na levé části obrázku. Kruhově polarizované složky jsou zakresleny pro názornost vedle sebe. Ve skutečnosti procházejí jednou společnou dráhou.

Prostředí, kde se vyskytuje opticky aktivní látka, má rozdílný index lomu pro pravotočivou a levotočivou kruhově polarizovanou složku. Složka, která se šíří rychleji, má větší vlnovou délku (frekvence se nemění a platí vztah $v = \nu/\lambda$, kde ν je rychlost světla). Obě kruhově polarizované složky se postupně fázově rozcházejí, a výsledná rovina se tím otáčí. Na obrázku vidíme, že levotočivá složka má nižší rychlost a rovina lineárně polarizovaného světla se postupně stáčí doprava. Po opuštění opticky aktivní látky kmitá světlo v této pootočené rovině.

Molekuly opticky aktivních látek nemají žádný prvek symetrie kromě identity. Nelze je ztotožnit s jejich zrcadlovým obrazem. Čím více molekul opticky aktivní látky je v dráze paprsku, tím je úhel otočení roviny větší. Platí přímá úměra mezi úhlem otočení α , optickou dráhou l a koncentrací c :

$$\alpha = [\alpha]lc$$

Konstanta úměrnosti $[\alpha]$ se nazývá měrná otáčivost (pro koncentraci udanou jako hmotnostní) nebo molární otáčivost (pro koncentraci udanou jako látkovou).

Závisí-li na vlnové délce index lomu, závisí na ní i optická otáčivost. Zjistíme-li závislost indexu lomu pravotočivé i levotočivé složky lineárně polarizovaného světla na vlnové délce, bude závislost měrné (molární) otáčivosti na vlnové délce sledovat součet obou závislostí. Závislost se nazývá **optická rotační disperze**. V daném prostředí může nastávat dokonce rozdílná absorpce záření levo- a pravotočivé složky a nastávají změny amplitudy vlnění. Vektorové součty vedou namísto k lineární polarizaci k elipticky polarizovanému světlu. Jevo se nazývá **cirkulární dichroismus** a využívá se ke stereochemickým studiím opticky aktivních sloučenin.

Rozptyl světla

Dopadá-li na molekulu světelná vlna, působí na ni její elektrická složka stejně, jako elektrické pole se shodnou frekvencí. Víme, že tyto účinky vyvolávají indukované dipóly, který kmitá stejnou frekvencí (ve viditelné oblasti jde o posuny elektronů). Rozkmitané elektrony se stávají zdrojem nové, kulové vlny světla. Tato vlna se šíří všemi směry. Sledujme rozptýlené záření pod úhlem 90° . Byl-li původní paprsek lineárně polarizovaný, bude rozptýlený paprsek lineárně polarizovaný jen u symetrických molekul. U nesymetrických molekul bude polarizovaný elipticky (tj. částečně depolarizovaný). Interferencemi se celá situace může značně zkomplikovat u molekul, které nejsou výrazně menší než vlnová délka použitého záření.

Popsaným mechanismem vznikající rozptyl světla se nazývá **Rayleighův rozptyl**. Pro intenzitu rozptýleného nepolarizovaného světla platí vztah:

$$I = I_0 \frac{\text{konst.} \cdot \alpha^2 (1 + \cos^2 \nu)}{r^2 \lambda^4}$$

- I intenzita rozptýleného paprsku
- I_0 intenzita dopadajícího paprsku
- ν úhel mezi dopadajícím a rozptýleným paprskem
- α polarizovatelnost molekuly
- r vzdálenost od rozptylující částice
- λ vlnová délka rozptýlovaného světla

V uvedeném vztahu si povšimněme, že molekuly, které se snadněji polarizují, světlo rozptylují více. Ve čtvrté mocnině se ve vztahu objevuje vlnová délka. Proto rozptyl výrazně narůstá s klesající vlnovou délkou. Denně pozorovatelným projevem tohoto jevu je modr oblohy. Z bílého slunečního světla se totiž více rozptyluje ve vzduchu krátkovlnější záření modré než červené.

8.2 Částice v elektromagnetickém poli za výměny energie

Atomy a molekuly mohou přebytečnou energii vyzařovat ve formě elektromagnetického záření a rovněž mohou zvyšovat svou energii přesně opačným pochodem - pohlcováním elektromagnetického záření. Prvnímu jevu říkáme **emise**, druhému **absorpce elektromagnetického záření**. V obou případech nastává energetická změna částice. Stav s vyšší energií se nazývá **excitovaný**.

Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření má dvojitý charakter. Jde zároveň o

- **příčné vlnění**, ve kterém vektory intenzity elektrického a magnetického pole kmitají v rovinách na sebe kolmých,
- **proud fotonů** jako částic, které se šíří rychlostí světla a mají nulovou klidovou hmotnost.

Vlnění popisujeme vlnovou délkou λ (m), frekvencí ν (Hz), případně vlnovým v (m⁻¹). Vlnová délka je dráha, kterou urazí záření během jednoho kmitu. Frekvence udává počet kmitů za jednu sekundu. Vlnčet je počet vln připadajících na délkovou jednotku. Vztahy mezi těmito veličinami jsou tyto:

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad \nu = \frac{1}{\lambda}$$

c je rychlost elektromagnetického záření, ve vakuu $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.

Foton má energii závislou na frekvenci vlnění. Jeho energie roste s rostoucí frekvencí a klesající vlnovou délkou:

Volný atom se působením elektrické jiskry nebo plazmatu při vysokých teplotách excituje a při deexcitaci elektronů vyzařuje přebytečnou energii. V atomovém emisním spektru jsou čáry světla (jsou vyzařovány) na tmavém pozadí. Pro daný prvek se musí shodovat frekvence odpovídajících přechodů elektronů mezi nižší a vyšší energetickou hladinou při absorpci (excitace elektronu) a při emisi fotonu (deexcitace elektronu).

Čistě **elektronová spektra** sledujeme v **atomové absorpční spektrometrii** (obvykle se zaměřujeme na vybranou čáru) a v **atomové emisní spektrometrii**. Molekulová elektronová absorpční spektra jsou současně vibračně-rotační. Zabýváme se jimi v **ultrafialové a viditelné spektrometrii** často nazývané **spektrofotometrie** nebo **fotometrie**.

Zabýváme se blíže otázkou, co se stane s přebytkem energie, kterou získala molekula při excitaci elektronu způsobené absorpcí elektromagnetického záření. Elektron má tendenci navrátit se na základní hladinu. Návrat probíhá dvěma způsoby:

- **Nezářivý přechod**

Tento návrat na základní hladinu nastává postupně. Kolizemi s okolními molekulami se jim předávají malá kvanta energie. Molekula ztrácí energii po stupních rotačních a vibračních hladin. Absorbovaná energie se mění na teplo.

- **Zářivý přechod**

Jestliže se molekula předchozími nezářivými přechody dostane do základního vibračního stavu a excitovaného elektronového stavu a po té ztratí energii přechodem elektronu do základního stavu, je energie odevzdána vyzářením fotonu. Tento děj se nazývá **luminiscence**. Luminiscence probíhá dvěma možnými způsoby:

- o **Fluorescence** je velmi rychlý zářivý návrat elektronu z excitovaného elektronového stavu na základní hladinu. Doba od excitace k vyzáření fotonu je 10^{-8} s.
- o **Fosforescence** je pomalejší zářivý návrat elektronu na základní hladinu. Může nastat za 10^{-2} s nebo delší dobu.

Porovnáním vlnových délek absorbovaného záření a záření vyslaného luminiscencí zjistíme, že vyzařovaná vlnová délka je větší než absorbovaná. Důvod je jasný: Molekula již část absorbované energie ztratila nezářivými vibračně-rotačními přechody a na zářivý přechod jí zbývá méně energie než bylo absorbováno. Zpomalení přechodu u fosforescence je vysvětleno tím, že elektron se dostane do stavu, ve kterém má shodný spin s elektronem v základním stavu ve svém orbitálu (**tripletový stav** molekuly - jeden pár elektronů má shodný spin). Protože v orbitálu mohou být jen elektrony s opačným spinem, trvá tento přechod déle a je spojen s otočením spinu. U fluorescence má excitovaný elektron opačný spin (**singletový stav** molekuly - všechny elektrony jsou spárovány) než elektron, který je s ním spárován v orbitálu. Tím je jeho návrat do základního stavu bezproblémový.

Luminiscenci měříme ve směru kolmém na vstupující paprsek. Jev využíváme v analytické chemii ke zjišťování přítomnosti látek, pro které je luminiscence charakteristická.

Excitace vnitřních elektronů

Rentgenové záření má již tak velkou energii, že dokáže vyrazit elektrony z vnitřních slupek atomu. Tím je rentgenové záření atomy absorbováno. Atom ovšem ihned řeší nestabilní stav přechodem jednoho z elektronů vyšších slupek na uvolněné místo. Tento elektron svou energii vydá v podobě rentgenového záření. Toto sekundární záření míří do všech stran. Měří se v **rentgenové fluorescenční spektrometrii** a má úzký kvalitativní i kvantitativní vztah k druhu atomu, který jej vysílá.

Magnetické vlastnosti částic

Rotující elektron se chová rovněž jako magnet. Působí-li na něj vnější magnetické pole, nabude tento elektron vůči jeho siločarám určité orientace. Možných orientací je více a každá je spojena s odlišnou energií. Rozdíl energetických hladin uvedených orientací je nízký a přechod elektronu z jedné do druhé nastává absorpcí elektromagnetického záření z mikrovlnné oblasti.

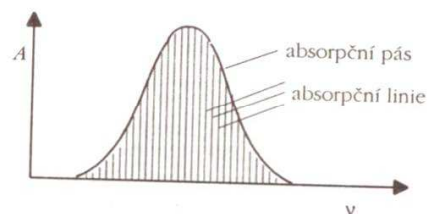
Energie jednotlivých orientací elektronu je ovlivněna nejbližšími sousedními elektrony v molekule a závisí na magnetické indukcii vnějšího magnetického pole.

Při měření vzorek ozařujeme zářením mikrovlnné oblasti spektra nebo oblastí radaru a měníme magnetickou indukcii. Sledujeme, při které indukcii nastane absorpce elektromagnetického záření. Závislost míry absorpce na magnetické indukcii tvoří **elektronové paramagnetické rezonanční spektrum EPR**. Ve spektru se projeví jen ty látky, které obsahují nespárované elektrony. Dobře se tak dají studovat například organické radikály. Metoda se nazývá **elektronová paramagnetická rezonance**.

Podobným způsobem se chovají jádra některých atomů, například vodíku, dusíku nebo fosforu. Podmínkou je, aby atomy měly lichý počet protonů nebo neutronů v jádře. V silném magnetickém poli se tato jádra orientují a nabývají poloh s různou energií. Mohou absorbovat energii v oblasti záření radiových vln. Výsledkem sledování absorpce záření je **NMR spektrum**. Metoda se nazývá **nukleární magnetická rezonance**. Poloha absorpčních linií ve spektru při stále frekvenci záření závisí na magnetické indukcii vnějšího pole. Pro dané jádro je ovlivněna magnetickým působením blízkých jader. Proto například v ethylechloridu se budou odlišně chovat jádra vodíku methylové a methylenové skupiny. NMR spektrometrie má velký význam pro zkoumání struktury molekul.

Rotační spektrum je závislost absorpce na frekvenci absorbovaného záření. Vzhledem k velkému množství přechodů spektrum obsahuje řadu velmi blízkých linií. Jejich vzdálenost umožňuje určit moment setrvačnosti molekuly a usuzovat na její strukturu. Když ve spektru čisté látky objevíme rozštěpení linií, může to být důkazem toho, že vzorek obsahuje různé izotopy (jejich odlišná hmotnost vede k odlišným momentům setrvačnosti). Při měření přístrojem s menší rozlišovací schopností jednotlivé linie splývají v pás.

Absorpce záření je omezena podmínkou existence permanentního dipólového momentu u molekuly. Molekuly bez permanentního dipólového momentu se v rotačním spektru neprojeví.



Obr.99 Pás v rotačním spektru

Vibrace molekuly

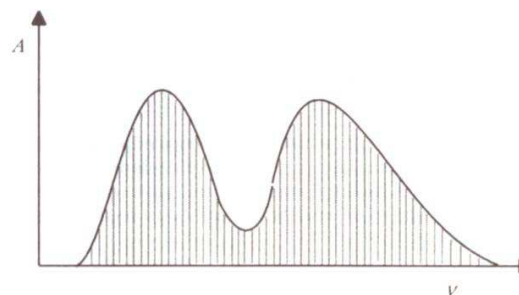
Molekuly vibrují dvěma způsoby. Vibrace se dělí na

- valenční, u kterých dochází ke zkracování a prodloužení vazby,
- deformační, u kterých se mění vazebný úhel.

Vibrační stavy mají energetické hladiny, jejichž vzdálenosti odpovídají energii infračerveného záření. Jejich energetické rozdíly jsou stokrát větší než u rotačních hladin. Proto změny vibračních hladin absorpcí infračerveného záření jsou doprovázeny i rotačními přechody na nejbližší nižší nebo vyšší rotační hladinu.

Představíme-li si jeden vibrační přechod, je doprovázen všemi rotačními přechody, které by v mikrovlnné oblasti nastávaly samostatně. Proto by měl být vibrační přechod při detailním zkoumání složen ze dvou pásů. Jeden pás je složen z linií odpovídajících přechodům na nižší rotační hladiny a druhý přechodům na vyšší rotační hladiny. Odpovídají tomu frekvence:

$$\nu = \nu_{\text{vibr}} \pm \text{konst} \frac{l+1}{l}$$



Obr.100 Vibrační přechod doprovázený rotačními přechody

Podmínkou absorpce záření je to, aby při příslušné vibraci docházelo ke změnám dipólového momentu molekuly. Například dvouatomové molekuly kyslíku či dusíku sice vibrují, ale tento vibrační stav nelze měnit absorpcí elektromagnetického záření. **Vibračně-rotační spektra** studuje **infračervená spektrometrie**.

Vibrační stavy molekul lze měnit i jiným mechanismem, který je možný jen u vibračních stavů, u kterých nastávají změny polarizovatelnosti molekuly. Tento mechanismus se projevuje při Rayleighově rozptylu elektromagnetického záření, které není absorbováno molekulou. Rozptýlený foton má běžně stejnou energii jako dopadající. Malá část rozptýlených fotonů však má energii odlišnou. Důvodem je to, že současně nastala změna vibračního stavu. Poklesla-li vibrační energie molekuly, vzrostla energie rozptýleného záření, vzrostla-li vibrační energie molekuly, energie rozptýleného záření klesla (tento jev je častější). Sledování rozptýleného záření se provádí v **Ramanově spektrometrii**.

Excitace elektronů

Excitace vnějších elektronů

Absorpce fotonu viditelného nebo ultrafialového záření způsobuje excitaci valenčního elektronu. V molekulách nastávají vedle excitace elektronu současně změny vibračních a rotačních stavů. Vzniká množství velmi blízkých absorpčních linií, které splývají v pás (**pásové spektrum**). Volné atomy mají absorpční spektra čistě elektronová, a proto obsahují úzké absorpční linie - čáry (**čárové spektrum**). Dopadá-li na tyto atomy spojitě elektromagnetické záření, objeví se v jeho spektru tmavé linie, které jsou způsobeny pohlcením záření určitých vlnových délek.

Základním rysem čárového spektra je přítomnost **sérií čar**. Každá z čar jedné série vzniká excitací elektronu z určité energetické hladiny do libovolně vyšší hladiny. Série je ukončena na straně nejvyšší frekvence čarou zvanou **hrana série**, která odpovídá uvolnění elektronu z atomu.

Volný atom se působením elektrické jiskry nebo plazmatu při vysokých teplotách excituje a při deexcitaci elektronů vyzařuje přebytečnou energii. V atomovém emisním spektru jsou čáry světlé (jsou vyzařovány) na tmavém pozadí. Pro daný prvek se musí shodovat frekvence odpovídajících přechodů elektronů mezi nižší a vyšší energetickou hladinou při absorpci (excitace elektronu) a při emisi fotonu (deexcitace elektronu).

Čistě **elektronová spektra** sledujeme v **atomové absorpční spektrometrii** (obvykle se zaměřujeme na vybranou čáru) a v **atomové emisní spektrometrii**. Molekulová elektronová absorpční spektra jsou současně vibračně-rotační. Zabýváme se jimi v **ultrafialové a viditelné spektrometrii** často nazývané **spektrofotometrií** nebo **fotometrií**.

Zabýváme se blíže otázkou, co se stane s přebytkem energie, kterou získala molekula při excitaci elektronu způsobené absorpcí elektromagnetického záření. Elektron má tendenci navrátit se na základní hladinu. Návrat probíhá dvěma způsoby:

- **Nezářivý přechod**

Tento návrat na základní hladinu nastává postupně. Kolizemi s okolními molekulami se jim předávají malá kvanta energie. Molekula ztrácí energii po stupnicích rotačních a vibračních hladin. Absorbovaná energie se mění na teplo.

- **Zářivý přechod**

Jestliže se molekula předchozími nezářivými přechody dostane do základního vibračního stavu a excitovaného elektronového stavu a po té ztratí energii přechodem elektronu do základního stavu, je energie odevzdána vyzářením fotonu. Tento děj se nazývá **luminiscence**. Luminiscence probíhá dvěma možnými způsoby:

- **Fluorescence** je velmi rychlý zářivý návrat elektronu z excitovaného elektronového stavu na základní hladinu. Doba od excitace k vyzáření fotonu je 10^{-6} s.
- **Fosforescence** je pomalejší zářivý návrat elektronu na základní hladinu. Může nastat za 10^{-2} s nebo delší dobu.

Porovnáním vlnových délek absorbovaného záření a záření vyslaného luminiscencí zjistíme, že vyzařovaná vlnová délka je větší než absorbovaná. Důvod je jasný: Molekula již část absorbované energie ztratila nezářivými vibračně-rotačními přechody a na zářivý přechod jí zbyla méně energie než bylo absorbováno. Zpomalení přechodu u fosforescence je vysvětleno tím, že elektron se dostane do stavu, ve kterém má shodný spin s elektronem v základním stavu ve svém orbitalu (**tripletový stav** molekuly - jeden pár elektronů má shodný spin). Protože v orbitalu mohou být jen elektrony s opačným spinem, trvá tento přechod déle a je spojen s otočením spinu. U fluorescence má excitovaný elektron opačný spin (**singletový stav** molekuly - všechny elektrony jsou spárovány) než elektron, který je s ním spárován v orbitalu. Tím je jeho návrat do základního stavu bezproblémový.

Luminiscenci měříme ve směru kolmém na vstupující paprsek. Jev využíváme v analytické chemii ke zjišťování přítomnosti látek, pro které je luminiscence charakteristická.

Excitace vnitřních elektronů

Rentgenové záření má již tak velkou energii, že dokáže vyrazit elektrony z vnitřních slupek atomu. Tím je rentgenové záření atomem absorbováno. Atom ovšem ihned řeší nestabilní stav přechodem jednoho z elektronů vyšších slupek na uvolněné místo. Tento elektron svou energii vydá v podobě rentgenového záření. Toto sekundární záření míří do všech stran. Měří se v **rentgenové fluorescenční spektrometrii** a má úzký kvalitativní i kvantitativní vztah k druhu atomu, který jej vysílá.

Magnetické vlastnosti částic

Rotující elektron se chová rovněž jako magnet. Působí-li na něj vnější magnetické pole, nabude tento elektron vůči jeho siločarám určité orientace. Možných orientací je více a každá je spojena s odlišnou energií. Rozdíl energetických hladin uvedených orientací je nízký a přechod elektronu z jedné do druhé nastává absorpcí elektromagnetického záření z mikrovlnné oblasti.

Energie jednotlivých orientací elektronu je ovlivněna nejbližšími sousedními elektrony v molekule a závisí na magnetické indukci vnějšího magnetického pole.

Při měření vzorek ozařujeme zářením mikrovlnné oblasti spektra nebo oblasti radaru a měníme magnetickou indukci. Sledujeme, při které indukci nastane absorpce elektromagnetického záření. Závislost míry absorpce na magnetické indukci tvoří **elektronové paramagnetické rezonanční spektrum EPR**. Ve spektru se projeví jen ty látky, které obsahují nespárované elektrony. Dobře se tak dají studovat např. organické radikály. Metoda se nazývá **elektronová paramagnetická rezonance**.

Podobným způsobem se chovají jádra některých atomů, například vodíku, dusíku nebo fosforu. Podmínkou je, aby atomy měly lichý počet protonů nebo neutronů v jádře. V silném magnetickém poli se tato jádra orientují a nabývají poloh s různou energií. Mohou absorbovat energii v oblasti záření radiových vln. Výsledkem sledování absorpce záření je **NMR spektrum**. Metoda se nazývá **nukleární magnetická rezonance**. Poloha absorpčních linií ve spektru při stále frekvenci záření závisí na magnetické indukci vnějšího pole. Pro dané jádro je ovlivněna magnetickým působením blízkých jader. Proto např. v ethylchloridu se budou odlišně chovat jádra vodíku methylové a methylenové skupiny. NMR spektrometrie má velký význam pro zkoumání struktury molekul.

Cvičení

- Určete vazebný úhel ve vodě z jejího elektrického dipólového momentu $6,17 \cdot 10^{-30}$ C m. Dipólový moment vazby O-H je $5,27 \cdot 10^{-30}$ C m.
- Kapacita prázdného kondenzátoru je 4,88 pF. Po naplnění vzorkem kafru při 25°C vzrostla kapacita na 55,63 pF.
 - Určete relativní permitivitu kafru.
 - Určete molární polarizovatelnost kafru ($t=20^\circ\text{C}$, $\rho=0,99$ g cm^{-3} , $M=152,24$ g mol^{-1}).
- Stanovte index lomu ethanolu ($\rho=0,789$ g cm^{-3}). K výpočtu použijte molární refrakce vazeb.
- Vlnová délka elektromagnetického záření ve vakuu je 690 nm. Určete jeho a) frekvenci, b) vlnočet, c) energii.
- Index lomu nitrobenzenu při 25°C je 1,54997. a) Jakou rychlostí se v něm šíří paprsek elektromagnetického záření? b) Jaký bude úhel lomu, je-li úhel dopadu 45°? c) Pod jakým úhlem dopadá paprsek, je-li úhel lomu 30°?
- Jakou látkovou koncentraci má roztok sacharosu, jehož optická aktivita změřená v kyvetě délky 2 dm při teplotě 20°C činí 5°? Měrná otáčivost sacharosu je $66,57^\circ \text{dm}^2 \text{kg}^{-1}$. $M = 342,3$ g mol^{-1} .
- Jak dlouhá musí být vrstva roztoku, aby byl úhel otočení roviny polarizovaného světla číselně přímo roven počtu gramů glukosy ve 100 ml roztoku? $[\alpha]_D^{20} = 52,8^\circ \text{dm}^2 \text{kg}^{-1}$.
- Molární absorpční koeficient vodného roztoku manganistanu draselného při $\lambda=525$ nm má hodnotu $2400 \text{ dm}^2 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$. K měření absorbance byla použita kyveta $l = 1$ cm. Jakou koncentraci má roztok o absorbanci 0,5?
- Záření bylo při průchodu látkou zeslabeno o 30%. Vypočítejte a) transmittanci, b) absorbanci látky.
- Standardní roztok organické látky o koncentraci 0,1 g dm^{-3} absorboval v kyvetě dlouhé 1 cm 58% zářivého toku. Za touto kyvetou byla zařazena druhá kyveta stejně tloušťky s roztokem téže látky o neznámé koncentraci. Transmittance se snížila o dalších 11%. Určete hmotnostní koncentraci látky ve druhé kyvetě.

9 Důležité konstanty

Následující tabulky obsahují údaje potřebné pro řešení cvičení, která jsou součástí učebnice.

Základní konstanty

| Název | Symbol | Hodnota |
|---------------------------|-------------------|---|
| Rychlost světla ve vakuu | c | $2,997\,924\,58 \cdot 10^8$ m s^{-1} |
| Elementární náboj | e | $1,602\,177 \cdot 10^{-19}$ C |
| Faradayova konstanta | $F = e \cdot N_A$ | $9,6485 \cdot 10^4$ C |
| Boltzmannova konstanta | k | $1,380\,66 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1} |
| Molární plynová konstanta | $R = k \cdot N_A$ | $8,314\,51$ J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ |
| Planckova konstanta | h | $6,626\,08 \cdot 10^{-34}$ J s |
| Avogadrova konstanta | N_A | $6,022\,14 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} |
| Permitivita vakua | ϵ_0 | $8,854\,19 \cdot 10^{-12}$ J ⁻¹ C ² m ⁻¹ |

Van der Waalsovy konstanty a kritické teploty plynů

| Plyn | $a/ \text{m}^2 \text{Pa mol}^{-2}$ | $b/10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | $t_c/^\circ\text{C}$ | $A_c(M_c)$ |
|---------------|------------------------------------|--|----------------------|------------|
| Vodík | 0,0247 | 26,6 | -240 | 1,0079 |
| Kyslík | 0,138 | 31,8 | -118,4 | 15,9994 |
| Dusík | 0,141 | 39,1 | -147,05 | 14,0067 |
| Helium | 0,0035 | 34,1 | -267,95 | 4,0026 |
| Neon | 0,021 | 17,1 | -228,75 | 20,179 |
| Argon | 0,136 | 32,2 | -122,29 | 39,948 |
| Chlorovodík | 0,372 | 40,8 | 51,4 | 36,468 |
| Oxid uhličitý | 0,364 | 42,7 | 31 | 44,010 |

Konstanty Antoineovy rovnice¹⁵

| Kapalina | A | B | C | M_c |
|-----------------|---------|----------|---------|--------|
| Benzen | 6,03055 | 1211,033 | 220,790 | 78,11 |
| Ethanol | 7,44680 | 1718,10 | 237,52 | 46,07 |
| Heptan | 6,02730 | 1268,115 | 216,900 | 100,21 |
| Hexan | 6,00266 | 1171,530 | 224,366 | 86,18 |
| Octová kyselina | 6,55218 | 1558,03 | 224,79 | 60,05 |
| <i>p</i> -xylen | 6,11542 | 1453,430 | 215,307 | 106,17 |

¹⁵ Dosazuje se číselná hodnota tlaku v kPa a teploty ve °C.

Termodynamická data

| Látka | ΔH_f° kJ.mol ⁻¹ | ΔG_f° kJ.mol ⁻¹ | S° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | C_p J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | M g.mol ⁻¹ |
|--------------------------------|--|--|---|---|----------------------------|
| Al ₂ O ₃ | -1675,7 | -1582,3 | 50,92 | 79,04 | 101,96 |
| Ar | 0 | 0 | 154,84 | 20,786 | 39,95 |
| CO | -110,53 | -137,17 | 197,67 | 29,14 | 28,011 |
| CO ₂ | -393,51 | -394,36 | 213,74 | 37,11 | 44,010 |
| Fe ₂ O ₃ | -824,2 | -742,2 | 87,40 | 103,85 | 159,69 |
| H ₂ | 0 | 0 | 130,684 | 28,824 | 2,016 |
| HCl(g) | -92,31 | -95,30 | 186,91 | 29,19 | 36,46 |
| H ₂ O(g) | -241,82 | -228,57 | 188,83 | 33,58 | 18,015 |
| H ₂ O(l) | -285,83 | -237,13 | 69,91 | 75,291 | 18,015 |
| N ₂ | 0 | 0 | 191,61 | 29,125 | 28,013 |
| NH ₃ (g) | -46,11 | -16,45 | 192,45 | 35,06 | 17,03 |
| O ₂ | 0 | 0 | 205,138 | 29,355 | 31,999 |
| SO ₂ | -296,83 | -300,19 | 248,22 | 39,87 | 64,06 |

Kryoskopické a ebolioskopické konstanty

| Látka | $K_f/K.kg.mol^{-1}$ | $K_b/K.kg.mol^{-1}$ | M_r |
|------------------|---------------------|---------------------|--------|
| Benzen | 5,12 | 2,53 | 78,11 |
| Fenol | 7,27 | 3,04 | 94,11 |
| Kafr | 40 | | 152,24 |
| Naftalen | 6,94 | 5,8 | 128,18 |
| Octová kyselina | 3,90 | 3,07 | 60,05 |
| Sulfid uhličitý | 3,8 | 2,35 | 76,14 |
| Tetrachlormethan | 30 | 4,95 | 153,82 |
| Voda | 1,86 | 0,51 | 18,02 |

Molární refrakce (589 nm)

| Vazba | R/cm ³ .mol ⁻¹ | Vazba | R/cm ³ .mol ⁻¹ |
|---------------------|--------------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| C-H | 1,65 | O-H (alkoholy) | 1,66 |
| C-C | 1,20 | O-H (kyseliny) | 1,80 |
| C=C | 2,79 | C-O | 1,41 |
| C≡C (konec řetězce) | 5,87 | C=O | 3,32 |
| C≡C (uprostřed) | 6,24 | C-C (areny) | 2,688 |

Součiny rozpustnosti (25°C)

| Látka | pK _s | Látka | pK _s | Látka | pK _s |
|---------------------------------|-----------------|---|-----------------|---------------------|-----------------|
| AgCl | 9,75 | CaCO ₃ | 8,35 | Fe(OH) ₃ | 39,43 |
| Ag ₂ CO ₃ | 11,09 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 26,00 | MgCO ₃ | 7,63 |
| BaSO ₄ | 9,96 | CaSO ₄ | 5,04 | PbSO ₄ | 7,82 |
| BaCO ₃ | 8,29 | CdS | 26,10 | ZnS | 23,80 |

Disociační konstanty kyselin a zásad (25°C)

| Látka | pK _a | Látka | pK _a | Látka | pK _b |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------|
| H ₃ PO ₄ | pK _{a1} =2,12 | Fenol | 10,02 | Amoniak | 4,75 |
| | pK _{a2} =7,21 | HCOOH | 3,75 | Pyridin | 8,75 |
| | pK _{a3} =12,67 | H ₂ CO ₃ | pK _{a1} =6,37 | Ethylamin | 3,19 |
| CH ₃ COOH | 4,75 | | pK _{a2} =10,25 | (CH ₃) ₂ NH | 3,27 |

Limitní molární vodivosti iontů (25°C)

| Ion | $\lambda_i/S.cm^2.mol^{-1}$ | Ion | $\lambda_i/S.cm^2.mol^{-1}$ | Ion | $\lambda_i/S.cm^2.mol^{-1}$ |
|------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| H ⁺ | 349,8 | NH ₄ ⁺ | 73,6 | SO ₄ ²⁻ | 160,0 |
| Na ⁺ | 50,1 | Cl ⁻ | 76,4 | HCO ₃ ⁻ | 44,5 |
| Ca ²⁺ | 119,0 | OH ⁻ | 198,3 | CH ₃ COO ⁻ | 40,9 |
| K ⁺ | 73,5 | NO ₃ ⁻ | 71,5 | CH ₂ ClCOO ⁻ | 42,2 |

Standardní elektrodové potenciály (25°C)

| Elektroda | E°/V | Elektroda | E°/V | Elektroda | E°/V |
|--------------------------|---------|------------------------------------|---------|--|---------|
| Ag/Ag ⁺ | +0,7991 | Cl ₂ /Cl ⁻ | +1,3595 | Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻ | +0,2676 |
| Ag/AgCl, Cl ⁻ | +0,2222 | Fe ²⁺ /Fe ³⁺ | +0,771 | Zn/Zn ²⁺ | -0,7628 |

Periodická tabulka

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| Z Prvek A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 H 1,008 | 2 He 4,003 | | | | | | | | | | | 10 Ne 20,18 | 18 Ar 39,95 | 36 Kr 83,80 | 54 Xe 131,30 | 86 Rn 222 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li 6,94 | 4 Be 9,01 | 5 B 10,81 | 6 C 12,01 | 7 N 14,01 | 8 O 16,00 | 9 F 19,00 | 10 Ne 20,18 | 11 Na 22,99 | 12 Mg 24,31 | 13 Al 26,98 | 14 Si 28,09 | 15 P 30,97 | 16 S 32,06 | 17 Cl 35,45 | 18 Ar 39,95 | 19 K 39,10 | 20 Ca 40,08 | 21 Sc 44,96 | 22 Ti 47,90 | 23 V 50,94 | 24 Cr 52,01 | 25 Mn 54,94 | 26 Fe 55,85 | 27 Co 58,93 | 28 Ni 58,71 | 29 Cu 63,54 | 30 Zn 65,37 | 31 Ga 69,72 | 32 Ge 72,59 | 33 As 74,92 | 34 Se 78,96 | 35 Br 79,91 | 36 Kr 83,80 | 37 Rb 85,47 | 38 Sr 87,62 | 39 Y 88,91 | 40 Zr 91,22 | 41 Nb 92,91 | 42 Mo 95,94 | 43 Tc 98,91 | 44 Ru 101,07 | 45 Rh 102,91 | 46 Pd 106,4 | 47 Ag 107,87 | 48 Cd 112,40 | 49 In 114,82 | 50 Sn 118,69 | 51 Sb 121,75 | 52 Te 127,60 | 53 I 126,90 | 54 Xe 131,30 | 55 Cs 132,91 | 56 Ba 137,34 | 57 La 138,9 | 58 Ce 140,12 | 59 Pr 140,91 | 60 Nd 144,24 | 61 Pm 146,92 | 62 Sm 150,35 | 63 Eu 151,96 | 64 Gd 157,25 | 65 Tb 158,92 | 66 Dy 162,50 | 67 Ho 164,93 | 68 Er 167,26 | 69 Tm 168,93 | 70 Yb 173,04 | 71 Lu 174,97 | 72 Fr 223 | 73 Ra 226,03 | 74 Ac 227,03 | 75 Th 232,04 | 76 Pa 231,04 | 77 U 238,03 | 78 Np 237,05 | 79 Pu 239,05 | 80 Am 241,06 | 81 Cm 247,07 | 82 Bk 249,08 | 83 Cf 251,08 | 84 Es 254,09 | 85 Fm 257,10 | 86 Md 258,10 | 87 No 259,10 | 88 Lr 262 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 89 La 138,9 | 90 Ce 140,12 | 91 Pr 140,91 | 92 Nd 144,24 | 93 Pm 146,92 | 94 Sm 150,35 | 95 Eu 151,96 | 96 Gd 157,25 | 97 Tb 158,92 | 98 Dy 162,50 | 99 Ho 164,93 | 100 Er 167,26 | 101 Tm 168,93 | 102 Yb 173,04 | 103 Lu 174,97 | 104 Hf 178,49 | 105 Ta 180,95 | 106 W 186,2 | 107 Re 186,2 | 108 Os 190,2 | 109 Ir 192,2 | 110 Pt 195,09 | 111 Au 196,97 | 112 Hg 200,59 | 113 Tl 204,37 | 114 Pb 207,19 | 115 Bi 208,98 | 116 Po 210 | 117 At 210 | 118 Rn 222 | 119 Uue | 120 Uuo | 121 Uus | 122 Uub | 123 Uup | 124 Ku | 125 Uuq | 126 Uur | 127 Uus | 128 Uut | 129 Uuq | 130 Uur | 131 Uus | 132 Uut | 133 Uuq | 134 Uur | 135 Uus | 136 Uut | 137 Uuq | 138 Uur | 139 Uus | 140 Uut | 141 Uuq | 142 Uur | 143 Uus | 144 Uut | 145 Uuq | 146 Uur | 147 Uus | 148 Uut | 149 Uuq | 150 Uur | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 151 Lanthanoidy | 152 Aktinoidy | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

10 Výsledky

Strana 19

- 12,6 dm³; 630 kPa
- 24,79 dm³
- a) 28,84 g mol⁻¹, b) 1107,72 g, c) 1,58 a 0,42 MPa, d) 39,5 a 10,5 dm³, e) 30,34 a 8,07 mol
- uká ze 7
- 1,86 · 10⁶ m²s⁻² (tj. 1363 m s⁻¹); 3718 J · mol⁻¹
- Ne, 1,41x rychleji než Ar
- 5,870 MPa (reálné chování), 6,197 MPa (ideální chování) *- tabulka vzduchu*
- 24,355 dm³

Strana 28

- 1814 kg · m³
- a=15,147, b=2964,3
- a) 114,1°C, b) 75,3°C, c) 76,3°C
- a) 1,540 kPa, b) 5,958 kPa, c) 10,026 kPa
- 4,43 mPas
- 1,078 mPas, 1,376 mm² · s⁻¹
- 1,99 Pas, 1,785 · 10⁻³ m² · s⁻¹
- 0,043 N · m⁻¹
- 0,02 N · m⁻¹

Strana 52 - 53

- a) -23,33 kJ b) -9,12 kJ
- a) 9,86 kJ, b) 13,76 kJ
- 161,85 kJ
- a) 221,5 kPa, b) 30,4 kJ
- a) -15,95 kJ, b) -19,67 kJ, c) 94,34 kJ
- 1,91 kJ
- 194 MJ
- a) C_p=20,510 J K⁻¹ mol⁻¹, c_p=14,30 kJ K kg⁻¹, c_v= 10,17 kJ K kg⁻¹, b) C_p=20,811 J K⁻¹ mol⁻¹, c_p=1,040 kJ K kg⁻¹, c_v= 0,743 kJ K kg⁻¹, c) C_p=21,041 J K⁻¹ mol⁻¹, c_p=0,917 kJ K kg⁻¹, c_v= 0,658 kJ K kg⁻¹
- 4,286 l

10) 131 J K⁻¹ kg⁻¹

11 -4,5 kJ

12 1,8 MJ

13 5,18 krát

14 a) 559°C, b) 1,47 MPa c) 500 kPa

Strana 64

- a) 29,3%, b) 43,7°C
- 488 kJ
- 0,29 a 0,48
- Při teplotě 900 K.
- a) 0, b) 0, c) -18,27 J K⁻¹, d) 5,44 kJ, e) 5,44 kJ
- a) a b) 5,59 J K⁻¹, c) 19,75 J K⁻¹, d) 0
- 1,35 V_i
- a) 47,64°C, b) 3,32 J K⁻¹
- a) 85,28 J K⁻¹, b) -38,61 J K⁻¹
- 17,11 J K⁻¹
- 17,22 J K⁻¹

Strana 70

- 5,33 kJ
- ~~-18,21 MJ~~ *-19,9 MJ*
- 5157 kJ mol⁻¹
- 63,73 kJ mol⁻¹
- a) 41,16 kJ mol⁻¹, b) 40,60 kJ mol⁻¹
- 46 kJ mol⁻¹
- a) -250, b) -3, c) -178, d) -253, vše kJ mol⁻¹
- 285 kJ mol⁻¹

Strana 78

- 4764 let
- 21,2 min
- 27,25 min
- a) 2,29 · 10⁻⁴ s⁻¹, b) 5,73 · 10⁻⁴ s⁻¹
- 186,6 kJ mol⁻¹
- X: 0,357, Y: 0,643

Strana 89

- 1) $K_p = 2.14 \cdot 10^3$, $K_c = 7.22 \cdot 10^4$, $K_c = 4.98 \cdot 10^5$
- 2) 0,308
- 3) 0,013 mol H₂, 0,213 mol N₂, a 1,574 mol NH₃
- 4) $3.9 \cdot 10^{16}$
- 5) a) $K_p = K_c = 2.163$, b) $K_p = 2.163$, $K_c = 1.082$
- 6) a) 4, b) 84,5%
- 7) 5 *tepo punit Mg-cinikem*
- 8) 1,94

Strana 94

- 1) 78,9 kPa
- 2) $k = 3.18 \cdot 10^{-7}$ Pa.K⁻¹, $t_s = 281,8^\circ\text{C}$
- 3) $T = 303$ K

Strana 96

- 1) $c = 0,17$ mol dm⁻³ *+ vzorok*
- 2) $\rho(\text{H}_2) = 0,36$

Strana 100

- 1) $p(\text{skut.}) = 33,5$ kPa, $p(\text{ideal.}) = 42,7$ kPa, -22%
- 2) a) $\gamma_1 = 0,36$, b) $\gamma_2 = 0,82$

Strana 102

- 1) 16,3 g a 83,7g *+ uhvazky*
- 2) 4,9 g

Strana 104

- 1) $t_s = 69,2^\circ\text{C}$
- 2) a) 379,5 g, b) 26,4 g
- 3) 116 g mol⁻¹

Strana 110 - 111

- 1) 85 g mol⁻¹
- 2) $K_1 = 2,63$ K kg mol⁻¹, $K_2 = 4,76$ K kg mol⁻¹ proti experimentálnim hodnotám 2,53 a 5,12 K kg mol⁻¹
- 3) 381 g mol⁻¹

- 4) $-0,16^\circ\text{C}$
- 5) Pa
- 6) $-0,09^\circ\text{C}$
- ~~7) $t = 1,09$, $\alpha = 9\%$~~

Strana 113

- 1) a) 2160°C , b) $\gamma(\text{MgO}) = 0,18$, $\lambda(\text{MgO}) = 0,35$, $\rho(\text{MgO}) = 0,42$ c) 2630°C

Strana 116

- 1) a) $3,03 \cdot 10^{-4}$ mol, b) $8,0 \cdot 10^{-5}$ mol

Strana 119

- 1) a) 17,4 cm³, b) 30 cm³
- 2) a) 0,21 kPa, b) 22 kPa

Strana 124

- 1) a) $1,170 \cdot 10^{10}$, b) $1,161 \cdot 10^{10}$ *bezaktivit*
- 2) 5,47
- 3) a) $1,10 \cdot 10^8$, b) $5,58 \cdot 10^8$
- 4) 16,08
- 5) a) $1,05 \cdot 10^5$, b) $1,21 \cdot 10^5$, c) $1,83 \cdot 10^5$, d) $1,35 \cdot 10^5$
- 6) a) $1,267 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³, b) jen 5x

Strana 126

- 1) a) 3 - 11, b) 3,74 - 10,26, c) 8,17 - 5,83, d) 12 - 2, e) 11,66 - 2,37, f) 4,78 - 9,22
- 2) a) $0,1 - 10^{13}$, b) $1,26 \cdot 10^9 - 7,94 \cdot 10^6$, c) $10^{12} - 10^{-2}$, d) $10^{13} - 10^1$, e) $3,16 \cdot 10^8 - 3,16 \cdot 10^6$, f) $2 \cdot 10^{11} - 5,01 \cdot 10^1$

Strana 128

- 1) a) 2,52, b) 5, c) 4,08, d) 6,56
- 2) a) $0,01$ mol dm⁻³, b) $7,59 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³, c) $3,98 \cdot 10^5$ mol dm⁻³
- 3) a) 2,74, b) 3,23, c) 2,04, d) 1,70, e) 1,40
- 4) 1,76 *3,024 (jako saba le.)*
- 5) a) $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³, b) $1,46 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³, c) $1,41 \cdot 10^{-2}$

Strana 130

- 1) a) 11,48, b) 9, c) 9,88, d) 7,40
- 2) a) 10^{-2} mol dm⁻³, b) $0,13$ mol dm⁻³, c) $2,51 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³
- 3) a) 8,78, b) 10,77, c) 11,52, d) 12,3
- 4) 2,73
- 5) a) $3,42 \cdot 10^{-3}$, b) $0,05$ a) $4,77 \cdot 10^{-5}$ b) 11
- 6) 12,65

Strana 132

- 1) a) 5,13, b) 6,02, c) 3,48
- 2) a) 9,69, b) 11,46, c) 8,53

Strana 135

- 1) 4,75
- 2) $\Delta\text{pH} = 0,22$ (pufr), 5,40 (voda)
- 3) a) 8,95, b) 8,94, c) 8,88, d) 8,96, e) 9,01
- 4) 4,60 a 4,57

Strana 138

- 1) a) 5,48 m⁻¹, b) 2,46 mS m⁻¹
- 2) $\alpha = 0,312$, $K_1 = 1,42 \cdot 10^{-3}$, $\rho K_1 = 2,85$

Strana 146

- 1) a) 0,118 V - 0,110 V, b) 0,118 V - 0,110 V
- 2) 1,596 V
- 3) a) 0,722 V, b) 0,511 V, c) 0,186 V, d) -0,327 V, e) -0,170 V, f) 0,747 V, g) 0,257 V
- 4) a) -0,855 V, b) -0,859 V

Strana 147

- 1) 1 hod 8,5 min
- 2) a) 0,44 A, b) 789 C, c) 0,327 g

Strana 168

- 1) $108^\circ 20'$
- 2) a) 11,4, b) 119 cm³ mol⁻¹
- 3) 1,35

- 4) a) $4,34 \cdot 10^{11}$ s⁻¹, b) 14493 cm⁻¹, c) $2,88 \cdot 10^{19}$ J
- 5) a) $1,934 \cdot 10^6$ m s⁻¹, b) $27^\circ 9'$, c) $50^\circ 48'$
- 6) 0,11 mol dm⁻³
- 7) 189,4 mm
- 8) $2,08 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³
- 9) a) 0,7, b) 0,155
- 10) 0,035 g dm⁻³

Rejstřík

A

absorbance, 163
absorpce
záření, 161
adheze, 26
adiabata, 52
adsorbát, 116
adsorbent, 116
adsorpce, 116
chemická, 117
fyzikální, 117
aerosol, 35
afinita reakce, 81
aktivita, 83, 120
optická, 158, 168
akumulátor olověný, 152
alotropie, 32
analýza termická, 113
anizotropie, 32
autoprotolýza, 125
azeotrop, 99

B

bariéra aktivační, 73
biokatalyzátor, 77
bod
azeotropický, 98
eutektický, 111, 112
kritický, 16, 22
trojný, 22, 92
buňka Bravaisova, 29

C

cyklus Carnotův, 55

Č

číslo reakce molové, 82
článek
Baconův, 151
bez převodu iontů, 141
galvanický chemický, 140
galvanický koncentrační, 140
galvanický sekundární, 152
palivový, 151
s převodem iontů, 140

D

délka vlnová, 161

depolarizace, 148
depolarizátor, 148
deprese kapilární, 27
destilace
frakční, 99
prostá, 99
s vodní parou, 103
za sníženého tlaku, 99
dichroismus cirkulární, 160
difúze, 13, 38
děj, 42

adiabatický, 51
elektrodový, 138
ireverzibilní, 42
izobarický, 10, 44, 48
izochorický, 10, 48
izotermický, 9, 45
Jouleův-Thomsonův, 16
nevrtný, 42
reverzibilní, 42
vratný, 42

dipól, 7, 153
indukovaný, 8, 154

disociace

kyseliny, 126
zásady, 129
disperze, 34
heterogenní, 34
homogenní, 34
optická rotační, 160
dým, 35

E

ebulioskopie, 107
efúze, 13
elektroda, 138
aniontová, 142
argentochloridová, 143, 145
chlorová, 140, 143
druhého druhu, 143
iontově-selektivní, 144
kalomelová, 143
kalomelová sycená, 143
kationtová, 142
kationtová plynová, 142
kovová, 142
nepolarizovatelná, 148
oxidačně-redukční, 144
polarizovatelná, 148
prvního druhu, 142, 143
redoxní, 144
rtuťová kapková, 148

skleněná, 145
skleněná kombinovaná, 145
srovnávací, 143, 145
standardní vodíková, 141, 142
stříbrná, 138
vodíková, 140, 142

elektrolyt

indiferentní, 141
silný, 121
elektrolyza, 147
elevace kapilární, 27
emise elektromagnetického záření, 161
emulgátor, 36
emulze, 36
energie

aktivační, 73
Gibbsova, 57, 61
Gibbsova standardní reakční, 81
Gibbsova standardní slučovací, 86
Heinholztzova, 57, 61
mřížková, 31
povrchová, 26
střední kinetická, 13
vnější, 43
vnitřní, 43
vnitřní reakční, 65

entalpie, 49

atomizační, 69
kondenzační, 69
mřížková, 31
reakční, 65
rozpouštěcí, 69
slučovací, 67
spalná, 67
sublimační, 69
tání, 69
tuhnutí, 69
vazebná disociační, 69
výparná, 69
zředovací, 70

entropie, 57

absolutní, 63
enzym, 77
excitace
valenčního elektronu, 165
vnitřních elektronů, 167
expanze, 43

izotermická, 45
extrakce, 115

F

faktor van't Hoffův, 109
fáze, 90
fluorescence, 166
fosforescence, 166
fotometrie, 166
foton, 161
frekvence, 161
funkce elektrodová, 146
fyzisorpce, 117

G

gel, 35, 37
ireverzibilní, 37
reverzibilní, 37

H

hmotnost
molární, 41
střední molární, 11
hrana série, 165
hustota látková, 41
hydratace, 33, 121
hydrolyza, 131

CH

chemie fyzikální, 6
chemisorpce, 117
chlor, 140

I

index lomu, 156, 158
inhibitor, 77
iniciace, 77
izomorfie, 32
izoterma, 9, 16
adsorpční, 117
adsorpční Freundlichova, 118
adsorpční Langmuirova, 118
BET, 119
Gibbsova reakční, 82
izotropie, 20
izotypie, 32

J

jev Tyndallův, 38

K

kapacita tepelná, 49
kapalina
pseudokrystalická
struktura, 20
kapaliny
newtonské, 23
nenewtonské, 23
katalýza heterogenní, 77
katalyzátor, 77
kinetika reakční, 71
koagulace, 35, 37
koeficient
aktivitní, 120
difúzní, 38
molární absorpční, 163
střední aktivitní, 121
viskozitní dynamický, 23
viskozitní kinematically, 23

koheze, 26

komplex aktivovaný, 66, 77

komprese, 43

koncentrace

hmotnostní, 41
látková, 41, 120
molální, 107
relativní látková, 120

kondenzace, 20

konstanta

Avogadrova, 13
Boltzmannova, 13
disociační kyseliny, 126
disociační zásady, 129
ebulioskopická, 107
Faradayova, 139
kryoskopická, 108
molární plynová, 9
odporová, 136
Poissonova, 52
rovnovážná, 79, 82
rovnovážná
termodynamická, 83
rychlostní, 73

koordináta reakční, 66

koroze, 150

kouř, 35

kryoskopie, 108

krystal

iontový, 32
kovalentní, 32
kovový, 32
molekulový, 32
poruchy, 31
směsný, 32

vrstevnatý, 32
krystalit, 20
křivka
kondenzační, 98
rosných teplot, 98
rozpuštěnosti, 101
sublimační, 92
tání, 92
teplot varu, 98
varná, 98
vypařování, 92

L

látka
amorfní, 33
krystalická, 29
lom světla, 158
luminescence, 166
lyosol, 36, 37

M

mechanismus reakční, 73
metoda efuzimetrická, 13
micela, 36
mlha, 35
model ideálního plynu, 8
molalita, 107
molekularita, 73
moment
dipólový, 7, 153, 157
můstek solný, 141
mřížka
centrovaná, 29
krystalová, 29
primitivní, 29

N

napětí
elektrody rovnovážné, 139
povrchové, 26
nefelometrie, 39

O

obal
hydratační, 33
solvatační, 33
objem
kritický, 16
molekul vlastní, 14
parciální, 10
ochrana katodická, 151
odpor
elektrický, 136

měrný, 136
okolí, 40
otáčivost měrná, 168

P
pár konjugovaný, 124
pára nasycená, 21
pasivace, 151
pasta, 35
permitivita, 154
relativní, 154
vakua, 154
perpetuum mobile, 54
pH, 125
plyn ideální, 8
podíl disperzní, 34
pohyb Brownův, 37
polyblivost, 38
polarizace, 148
polarizovatelnost, 154
molární, 155
polarografie, 148
polymorfie, 32
potenciál
chemický, 62
Donnanův, 145
kapalinový, 140, 141, 144
membránový, 144
standardní redoxní, 144
potenciometrie, 141, 143
přímá, 141
práce objemová, 43
prach, 35
pravidlo pákové, 101
princip Le Chatelierův, 79
propagace, 77
prostředí disperzní, 34
pufr, 133
acetátový, 133
kyselý, 133
zásaditý, 134
přepětí, 149

R
reakce
atermická, 65
bimolekulární, 73
bočná, 76
endotermická, 65
exotermická, 65
izolovaná, 74
monomolekulární, 73
následná, 75

složitá, 75
trimolekulární, 73
zvrtná, 76
řetězová, 77
refrakce molární, 156
rektifikace, 99
rezonance
elektronová
paramagnetická, 167
nukleární magnetická, 167
roptyl světla, 160
rotace molekuly, 163
rovnice
Antoineova, 21, 97
Augustova, 21, 94
Clapeyronova, 92, 93
Clausiova-Clapeyronova, 21, 93
Clausiova-Mossottiho, 155
Debyeova, 155
ebulioskopická, 106
Hendersonova-Hasselbalchova, 133, 134
Ilkovičova, 149
kryoskopická, 108
Lorenz-Lorentzova, 156
Nernstova, 139
Nernstova-Petersova, 144
Poissonovy, 51
rychlostní, 72
stavová ideálního plynu, 9
stavová reálného plynu, 14
van der Waalsova, 14
rovnováha
chemická, 42
dynamická, 42, 79
rozdělovací, 115
statická, 42
rozptyl
Rayleighův, 160
světla, 38
rozpuštnost, 122
roztok
hypertonický, 109
hypotonický, 109
izotonický, 109
konjugovaný, 100
tlumivý, 133
rychlost
adsorpce, 118

desorpce, 118
nejpravděpodobnější, 13
okamžitá, 71
průměrná, 71
reakce, 71
střední, 14
střední kvadratická, 12

Ř
řád reakce, 73

S
sacharosa, 168
schéma reakční, 73
sedimentace, 36, 38
série čar, 165
síla
kyseliny, 126
zásady, 129
síly
disperzní, 8
Londonovy, 8
van der Waalovy, 7
složka, 90
klíčová, 83
sloučenina inkluzní, 31
směs azeotropická, 98, 99
sol, 35, 36
solvatace, 33, 121, 153
součin
iontový, 125
rozpuštnosti, 122
rozpuštnosti
termodynamický, 122
rozpuštnosti zdánlivý, 122
soustava
šesterečná, 30
disperzní, 34
čtverečná, 30
heterogenní, 40
homogenní, 40
izolovaná, 40
jednoklonná, 30
kondenzovaná, 90, 111
kosočtverečná, 30
krychlová, 30
krystalografická, 30
monodisperzní, 34
otevřená, 40
polydisperzní, 34
termodynamická, 40
trigonální, 30

trojklonná, 30
uzavřená, 40
spektrofotometrie, 166
spektrometrie
atomová absorpční, 166
atomová emisní, 166
infračervená, 165
Ramanova, 165
rentgenová fluorescenční, 167
ultrafialová a viditelná, 166
spektrum
čárové, 165
elektromagnetické, 162
elektronové, 166
emisní atomové, 166
EPR, 167
NMR, 167
pásové, 165
rotační, 164
vibračně-rotační, 165
stalagmometr, 28
stav
rovnovážný, 42
singletový, 166
tripletový, 166
stroj tepelný, 54
stupeň
disociace, 137
konverze rovnovážný, 83
stupeň volnosti, 91
suspenze, 35
světlo
kruhově polarizované, 159
lineárně polarizované, 158
systém protolytický, 124

T
teorém Carnotův, 56
teorie
Brønstedova, 124
kinetická ideálního plynu, 11
srážková, 73
teplo, 43
molární výparné, 21
reakční, 65
teplota
Boyleova, 15
eutektická, 112

inverzní, 17
kritická, 16
rozpouštěcí kritická, 101
skelného přechodu, 33
tání, 32
termodynamická, 9
varu, 22, 106
varu normální, 22
terminace, 77
titrace potenciometrická, 141
tixotropie, 37
tlak
ideálního plynu, 12
kondenzační, 16
kritický, 16
nasycené páry, 105
parciální, 10
transfúze, 13
transmitance, 163
turbidimetrie, 39
U
úhel krajní, 27
ultracentrifuga, 38
ultramikroskopie, 39

V
vazba vodíková, 7
veličina
extenzivní, 41
intenzivní, 41
měrná, 41
molární, 41
stavová, 9, 41
termodynamická, 41
vibrace molekuly, 164
viskozimetr, 23
Höpplerův, 24
rotační, 25
těliskový, 24
Ubbelohdeův, 23
viskozita, 22
věta
druhá termodynamická, 54
nultá termodynamická, 43
první termodynamická, 43
třetí termodynamická, 63
vlastnost koligativní, 109
vlnočet, 161
voda
anomální chování, 20

vodič
druhé třídy, 138
první třídy, 138
vodík, 140
vodivost, 136
elektrická, 32
limitní molární, 137
měrná, 136
molární, 136
vytřepávání, 115
vztah
Maxwellův, 156
Mayerův, 50

X
xerogel, 37

Z
zákon
Amagatův, 10
Boyleův, 9
Charlesův, 10
Daltonův, 10, 105
Faradayův, 147
Gay-Lussacův, 10
Grahamův, 14
Guldbergův-Waageův, 79
Henryho, 94
Hessův, 66
Kirchhoffův, 68
Lambertův-Beerův, 163
Lavoisier-Laplaceův, 65
Maxwellův-Boltzmannův, 12
Nernstův rozdělovací, 115
Newtonův, 22
Raoultův, 105
Snellův, 158
Stokesův, 24
termochemický, 65
zařízení Lindeho, 17
zlomek
hmotnostní, 42
látkový, 10, 42
objemový, 42
změna stavová jednoduchá, 9

Použitá a doporučená literatura

- 1 Atkins P. V.: *Physical chemistry*. Oxford University Press 1993.
- 2 Vohlidal J.: *Chemické tabulky*. SNTL, Praha 1982.
- 3 Vohlidal J.: *Chemie 4 Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1986.
- 4 Novotný V., Jeřábek B., Hoza V.: *Sbírka příkladů a úloh z chemie 1*. SNTL, Praha 1988.
- 5 Tockstein A.: *Základy fyzikální chemie díl 1*. SNTL, Praha 1982.
- 6 Tockstein A.: *Základy fyzikální chemie díl 2*. SNTL, Praha 1981.
- 7 Tockstein A. a kol.: *Sbírka řešených příkladů z fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1982.
- 8 Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. VŠCHT, Praha 1996.
- 9 Novák J. a kol.: *Fyzikální chemie I*. VŠCHT, Praha 1996.
- 10 Malijevský A. a kol.: *Breviář z fyzikální chemie*. VŠCHT, Praha 1989.
- 11 Adamcová Z. a kol.: *Příklady a úlohy z fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1989.
- 12 Bureš M., Černý Č., Chuchvalec P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT, Praha 1994.
- 13 Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1979.
- 14 Kellö V., Tkáč A.: *Fyzikálna chémia*. Alfa, Bratislava 1972.

Na adrese nakladatelství si můžete objednat knihy:

| | |
|---|--------|
| Klouda: Moderní analytické metody | 105 Kč |
| Klouda: Moderní analytické metody cvičení | 65 Kč |
| Sehnalová: Internet aneb počítačem do světa | 80 Kč |
| Sehnalová: Word aneb hrátky se slovíčky | 130 Kč |
| Klouda: Tabulky v Excelu | 77 Kč |

Pavel Klouda

Fyzikální chemie

Vydalo nakladatelství Pavel Klouda, 700 30 Ostrava, Hýlova 2
jako svou 10. publikaci

Tiskárna Josef Boček, Hlučín

1. vydání

2000 výtisků

Ostrava 1997

ISBN 80-902155-2-1