

Aplikovaná chemie a moderní metody chemického výzkumu

Studijní materiál – vybrané kapitoly:

**Elektrochemie,
Disperzní soustavy
Optické metody**

OBSAH

6. Elektrochemie.....	4
6.1 Elektrolýty	4
6.2 Disociační konstanta.....	5
6.3 Elektrolýza, Faradayovy zákony	6
Faradayovy zákony.....	6
Využití elektrolýzy	7
6.4 Silné elektrolýty	9
Aktivita a aktivitní koeficienty	9
Součin rozpustnosti	13
6.5 Transport iontů v roztocích.....	15
Elektrolytická vodivost.....	15
Vodivostní měření v chemii.....	16
6.6 Galvanické články a elektrodové děje.....	20
Základní pojmy, Daniellův článek	21
Termodynamika galvanického článku.....	21
6.7 Potenciometrie	38
6.8 Polarografie.....	38
6.9 Koroze kovů.....	42
Typy koroze	42
Příčiny elektrochemické koroze.....	42
Ochrana proti korozi.....	43
6.10 Chemické zdroje elektrického proudu v praxi	44
Primární články	44
Sekundární články	45
Palivové články	48
7. Disperzní soustavy.....	52
7.1 Typy a charakteristiky disperzních soustav	52
7.1.1 Klasifikace podle velikosti částic dispergované fáze	52
7.1.2 Klasifikace podle tvaru částic dispergované fáze.....	53
7.1.3 Klasifikace podle množství různých velikostí dispergovaných částic	54
7.1.4 Klasifikace podle skupenství dispergované a dispergující fáze	55
7.2 Koloidní roztoky	55
7.2.1 Klasifikace koloidních roztoků	55
7.2.2 Příprava a vlastnosti koloidních roztoků.....	56
7.3 Brownův pohyb.....	59
7.4 Tyndallův jev	59
7.5 Ultramikroskop	60
7.6 Frakcionace	61
7.6.1 Sedimentace	61
7.6.2 Frakcionační zařízení podle Kopeckého	63
7.6.3 Elektroforéza	64
7.6.4 Molekulová síta	70
7.6.5 Membránové separační metody.....	72
7.7 Emulze a pěny	73
7.7.1 Emulze	73
7.7.2 Pěny	76
7.8 Aerodisperze	78
7.8.1 Komplexní aerodisperze (aerosoly).....	79

7.8.2 Význam aerodisperzí (aerosolů)	79
7.8.3 Aerodisperze (aerosoly) a životní prostředí.....	79
7.8.4 Odstraňování aerodisperzí (aerosolů)	80
8. Optické metody.....	81
8.1 Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod.....	81
8.2 Refraktometrie	82
Index lomu.....	82
8.3 Polarimetrie	86
8.4 Molekulová spektra.....	89
Obecné zákonitosti.....	89
Rotační spektra	91
Vibrační spektra (vibračně-rotační spektra).....	94
Elektronová spektra (absorpční spektrofotometrie).....	96
8.5 Fluorescenční analýza.....	100
8.6 Nefelometrie a turbidimetrie	103
8.7 Nukleární magnetická rezonance (NMR)	103
Vznik spekter Nukleární magnetické rezonance (NMR).....	103
Možnosti využití NMR:	106
Elektronová paramagnetická rezonance (EPR).....	106
Seznam příloh	108
Seznam konstant	114
Použité informační zdroje	114

6. Elektrochemie

Objektem zájmu elektrochemie jsou roztoky a taveniny elektrolytů. Elektrochemie sleduje rovnováhy a děje, kterých se účastní elektricky nabitě částice. Zabývá se rovněž heterogenními soustavami, ve kterých jsou ve styku s roztokem elektrolytu jiné fáze.

Elektrochemie se neustále vyvíjí, přičemž nově získané poznatky zasahují stále významněji do dalších oblastí vědeckého bádání. V posledních desetiletích je to zejména oblast rozvoje molekulární elektroniky (použití molekul s přesně navrženými vlastnostmi jako elektronických součástek v obvodu), nanotechnologií (vývoj materiálů nebo zařízení, jejichž prostorová struktura je kontrolována s přesností řádu nanometru).

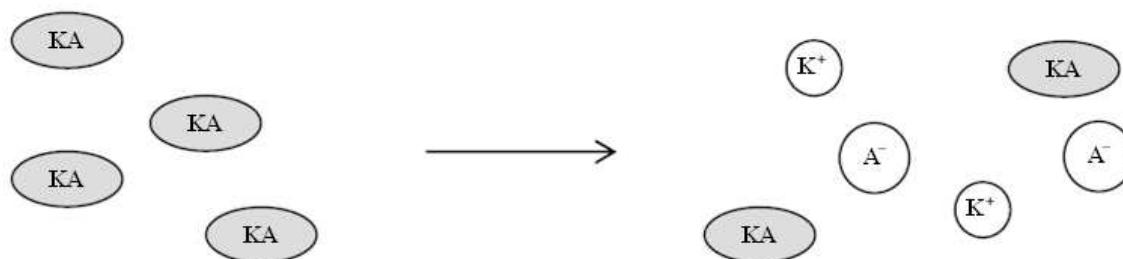
6.1 Elektrolyty

Elektrolyty jsou látky s iontovou nebo polární kovalentní vazbou. V pevné fázi jsou elektricky nevodivé, protože neobsahují volně pohyblivé nosiče elektrického náboje (ionty v pevné fázi nejsou schopny migrace, tj. uspořádaného pohybu od jedné elektrody ke druhé). V roztoku nebo v tavenině elektrolyty disociují na ionty. Přítomnost volně pohyblivých iontů má za následek elektrickou vodivost roztoku. Ne každá iontová látka je však schopna vést elektrický proud.

Např. CaCO_3 je ve vodě nerozpustný a ani ho nelze roztavit (zahřátím se tepelně rozkládá: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Není proto možné jej převést do kapalné fáze a v pevné fázi je jako všechny iontové látky elektricky nevodivý.

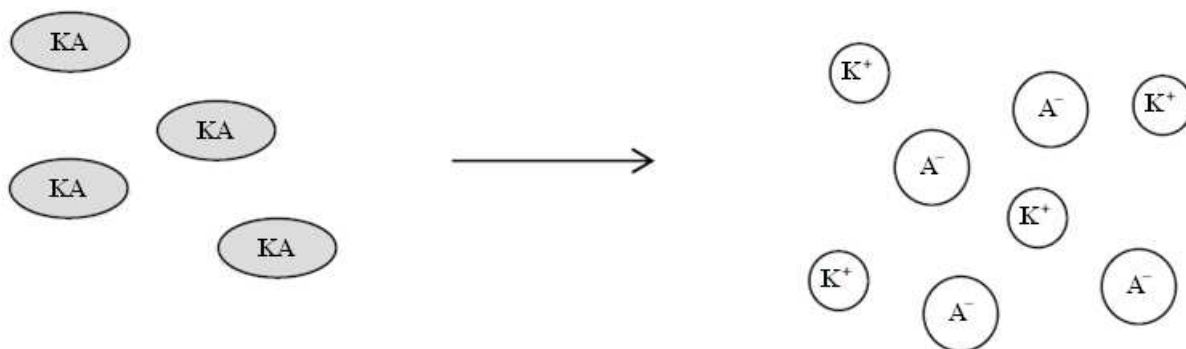
Elektrolyty se dělí na:

Slabé elektrolyty: ve vodném roztoku podléhá elektrolytické disociaci pouze malé procento jejich molekul (např. 0,5 %). Příkladem slabých elektrolytů mohou být H_3PO_4 , H_3BO_3 , NH_3 , CH_3COOH .



Obr. 6. 1: Schématické znázornění chování slabých elektrolytů v roztoku [68].
KA označuje obecně molekulu slabého elektrolytu.

Silné elektrolyty: ve vodném roztoku dochází k jejich úplné elektrolytické disociaci (tj. elektrolytické disociaci podléhá 100 % molekul silného elektrolytu). Příkladem silných elektrolytů jsou např. HCl , KOH , soli.



Obr. 6. 2: Schématické znázornění chování silných elektrolytů v roztoku [68].
KA označuje obecně molekulu silného elektrolytu.

6.2 Disociační konstanta

Na elektrolytickou disociaci slabých elektrolytů lze nahlížet jako na rovnovážnou (vratnou) reakci např.



Rovnovážná konstanta zavedená v kap. č. 4 (chemické rovnováhy) formulovaná pro disociaci se nazývá disociační konstanta. Disociační konstanta je zavedena pro slabé elektrolyty.

Pro obecný slabý elektrolyt disociující podle rovnice $\text{K}_x\text{A}_y \rightleftharpoons x\text{K}^{z_K} + y\text{A}^{z_A}$, kde

K^{z_K} kation

A^{z_A} anion

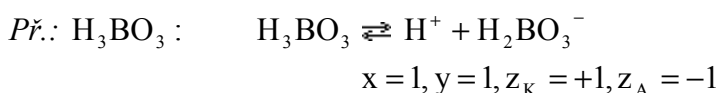
x, y stechiometrické koeficienty

z_K, z_A nábojové číslo kationtu, aniontu

$$K_d = \frac{(a_{\text{K}^{z_K}})^x \cdot (a_{\text{A}^{z_A}})^y}{a_{\text{K}_x\text{A}_y}}, \quad \text{resp. } K_d = \frac{[\text{K}^{z_K}]^x \cdot [\text{A}^{z_A}]^y}{[\text{K}_x\text{A}_y]} \quad (6.1)$$

Obvykle se pro disociační konstantu kyselin používá označení K_a (acid), pro disociační konstantu zásad označení K_b (base).

V případě dvoj- a vícesytných slabých kyselin a zásad se definuje více disociačních konstant, jak ilustruje následující příklad s kyselinou boritou.



$$\text{disociační konstanta do 1. stupně } K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$$

$$\text{disociační konstanta do 2. stupně } K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HBO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}$$

disociační konstanta do 3. stupně $K_{a_3} = \frac{[H^+] \cdot [BO_3^{3-}]}{[HBO_3^{2-}]}$

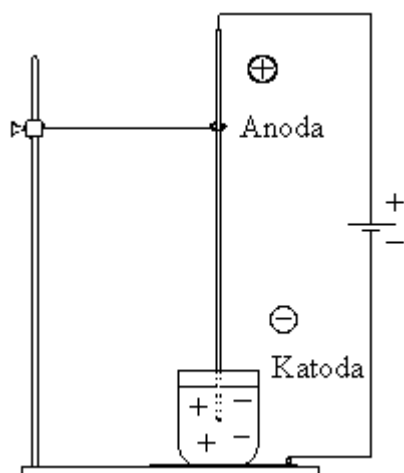
6.3 Elektrolýza, Faradayovy zákony

Elektrolýza je rozklad elektrolytu (v jeho roztoku nebo tavenině) účinkem elektrického proudu. Hmotnost produktů vznikajících při elektrolýze je možno kvantifikovat pomocí dvou Faradayových zákonů. Průběh elektrolýzy a Faradayových zákonů si vysvětlíme na zařízení zvaném coulometr.

Coulometr je zařízení, pomocí kterého je možno určit elektrický náboj prošlý elektrickým obvodem (za předpokladu stejnosměrného proudu). Budeme uvažovat tzv. coulometr na stříbro. Dalšími v praxi užívanými coulometry jsou coulometr na třaskavý plyn a coulometr na měď.

Př.: Coulometr na stříbro

Katodou tohoto coulometru je platinový nebo stříbrný kelímek (Obr. 6. 3). Kelímek je naplněn roztokem 10% až 20% $AgNO_3$, do něhož je ponořena stříbrná tyčinková elektroda, která je anodou. Na vnitřní straně kelímku se při průchodu proudu vylučuje stříbro katodovou reakcí $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$.



Obr. 6. 3: Schéma coulometru na stříbro.

Z hmotnosti vyloučeného stříbra tj. z nárůstu hmotnosti kelímku lze určit elektrický náboj prošlý obvodem (= princip coulometrie). Hmotnost vyloučené látky lze vypočítat pomocí tzv. Faradayových zákonů (viz níže).

Faradayovy zákony

1. Faradayův zákon: $m = Aq$

(6. 2)

m (g) hmotnost vyloučené látky

q (C)..... elektrický náboj prošlý obvodem

A konstanta úměrnosti

2. Faradayův zákon: $A = \frac{M}{zF}$, jeho spojením s (6. 2) dostaneme $m = \frac{M}{zF} \cdot q$ (6. 3)

M (g mol⁻¹)..... molární hmotnost vyloučené látky
 z..... absolutní hodnota nábojového čísla reagujícího iontu (počet přenášených elektronů)
 F..... Faradayova konstanta (= N_A · e⁰), kde N_A je Avogadrova konstanta, e⁰ je elementární náboj

Faradayova konstanta je absolutní hodnota elektrického náboje 1 mol elektronů.

Pozn.

Nábojové číslo je bezrozměrná veličina rovná podílu elektrického náboje iontu a elementárního náboje. Pro Na⁺ a Cl⁻ je nábojové číslo rovno jedné: Na⁺ ... z = 1, Cl⁻ ... z = 1.

Elektrický náboj je celočíselným násobkem elementárního elektrického náboje. Pro Na⁺ a Cl⁻ nabývá hodnot: Na⁺q = 1,602 · 10⁻¹⁹ C, Cl⁻.....q = 1,602 · 10⁻¹⁹ C.

Probíhá-li elektrolýza při konstantním proudu I (A) po dobu t (s), je elektrický náboj roven q = I · t. Pak $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{zF}$, což je nejobvyklejší vyjádření Faradayových zákonů. (6. 4)

Elektrolýzu je nutno provádět stejnosměrným proudem.

Při provedení elektrolýzy stejnosměrným proudem by byl výtěžek nízký (co při určité polarizaci elektrod vznikne, to se při opačné polarizaci zase rozpustí), nebo by vznikala nekompaktní vrstva produktů (pokud na dané elektrodě při určité polarizaci vzniká pevná látka a při opačné polarizaci plyn).

Využití elektrolýzy

Elektrolýza má široké spektrum uplatnění, která lze přibližně rozdělit do následujících dvou skupin.

Aplikace elektrolýzy $\left\{ \begin{array}{l} \text{analytické (coulometrie, elektrogravimetrie, polarografie)} \\ \text{preparativní (přípravy a výroby látek)} \end{array} \right.$

Coulometrie: Měří elektrický náboj prošlý obvodem pomocí zařízení nazývaného coulometr (např. Obr. 6. 3 coulometr na stříbro). **Jedna ze základních analytických metod.***

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

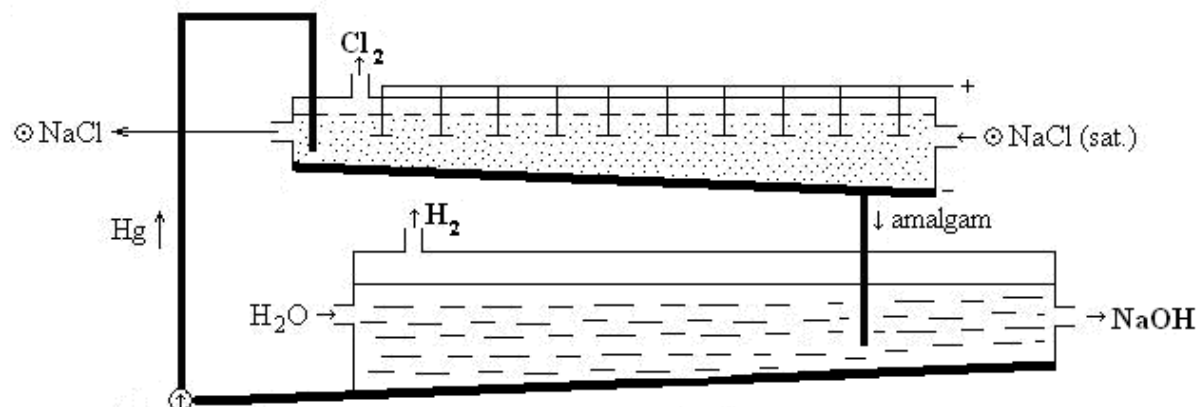
* Základní analytickou metodou rozumíme takovou metodu, která nevyžaduje kalibraci, srovnávání s jiným měřením, hledání v tabulkách, standardizaci apod. Základní analytické metody jsou spolehlivější než jiné (např. u titrace je správnost výsledku limitována čistotou dodaných chemikálií, což pracovník v laboratoři nemůže ovlivnit. Proto titrace není základní analytickou metodou).

Technické využití elektrolýzy

Elektrolýza se využívá v chemickém průmyslu k přípravě různých látek. Nejčastěji jde o přípravu látek anorganických, jako hydroxidu sodného, chloru, chlorečnanů, chloristanů, vodíku a peroxidu vodíku. Velmi významná je i elektrolytická výroba hliníku. Zde jako příklad průmyslového využití elektrolýzy je uvedena elektrolýza nasyceného roztoku NaCl. Pokud jde o její technické uspořádání, využívají se 3 základní možnosti (elektrolýza se rtuťovou katodou, diafragmová elektrolýza, membránová elektrolýza).

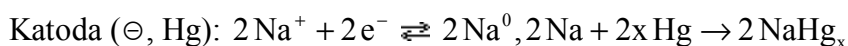
Elektrolýza nasyceného roztoku NaCl

a) Elektrolýza se rtuťovou katodou

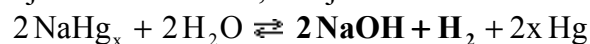


Obr. 6. 4: Schéma elektrolýzérů se rtuťovou katodou.

(↑)čerpadlo



Amalgam NaHg_x je odveden do jiné části reaktoru, kde je rozložen:



Produkty tedy jsou $\text{Cl}_2, \text{H}_2, \text{NaOH}$

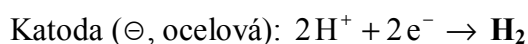
Není-li oddělen vznikající NaOH od vznikajícího Cl_2 , běží další reakce:



V případě elektrolýzérů se rtuťovou katodou je anodový a katodový prostor zcela oddělen (Obr. 6. 4). Elektrolýzér na Obr. 6. 4 je příkladem průtočného reaktoru.

b) Diafragmová elektrolýza

Anodový a katodový prostor jsou odděleny diafragmou (polopropustná membrána). Diafragma omezuje migraci OH^- k anodě, proto je tedy reakce chloru s hydroxidovými anionty omezena.



Kationty H^+ ve vodném roztoku vznikají autodisociací vody $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$, které voda podléhá vždy bez ohledu na elektrolýzu či jiné manipulace s roztokem: kromě toho ke katodě migrují také ionty Na^+ , ale pro své vysoké rozkladné napětí na ní nereagují. Odčerpáváním iontů H^+ z katodového prostoru se zde kromě nereagujících iontů Na^+ hromadí i ionty OH^- , které nemohou odmigrovat k anodě, protože jim v tom brání diafragma.

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

c) Membránová elektrolýza (1975)

Při tomto provedení probíhají stejné reakce jako u diafragmového provedení elektrolýzy. Katodický a anodický prostor jsou odděleny membránou, která propouští jen kationty. Proto OH^- ionty nemohou od katody migrovat k anodě a nedojde k jejich reakci s chlorem.

Srovnání jednotlivých uspořádání:

ad a) ekologicky nevýhodná (Hg)

ad b) výsledkem je málo čistý NaOH

ad c) je potřebný velmi čistý roztok NaCl

} Žádná z uvedených technologií není „nejlepší“.

6.4 Silné elektrolyty

Aktivita a aktivitní koeficienty

Připomeňme si: ideální plyn je takový, kde se jeho molekuly vzájemně neovlivňují. Ideální roztok je takový, kde se jeho částice navzájem neovlivňují. Roztok elektrolytu z tohoto důvodu nemůže být ideální, protože ionty se navzájem ovlivňují elektrostatickými silami. Pak místo koncentrace je nutno počítat s tzv. aktivitou (zavedena v kapitole Chemický potenciál).

V termodynamických vztazích popisujících neideální roztoky (zejména elektrolytů): vystupuje **aktivita**:

$$a_i = c_i \gamma_i, \text{ kde} \quad (6.5)$$

a_i aktivita i-tého druhu iontů např. Cl^- , F^- , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ (bezrozměrné číslo)

c_i látková koncentrace i-tého druhu iontů

γ_i aktivitní koeficient i-tého druhu iontů

Pro velmi (**nekonečně**) zředěné roztoky se hodnota a_i blíží látkové koncentraci c_i , respektive aktivitní koeficient γ_i se blíží hodnotě 1.

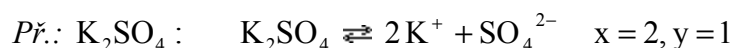
Ale kladné i záporné ionty jsou vždy přítomny společně. Termodynamické vztahy proto poskytnou jen hodnoty tzv. **středních aktivitních koeficientů** γ_{\pm} .

Vztah mezi středním aktivitním koeficientem a aktivitními koeficienty jednotlivých iontů je následující:



x, y stechiometrické koeficienty

z_K, z_A ... nábojová čísla kationtu, aniontu (zavedena na str. 5)

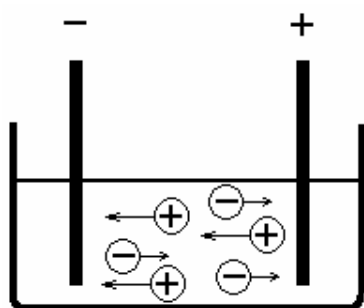


$$\gamma_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \sqrt[3]{\gamma_{\text{K}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

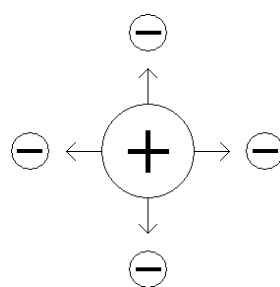
Debyeova – Hückelova teorie

Debyeova–Hückelova teorie se zabývá teoretickým výpočtem hodnoty aktivitních koeficientů.

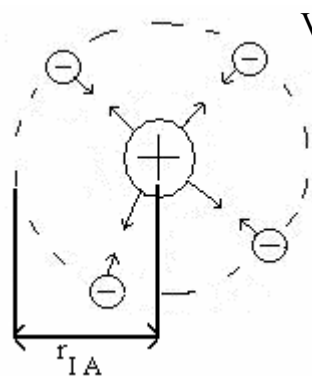
Pohyb iontů v roztoku (Obr. 6. 5) je narušován silovým působením opačně nabitých iontů (Obr. 6. 6). Pro popis silového působení byl ze souboru iontů zvolen jeden, tzv. centrální ion. Ten je obklopen opačně nabitými ionty, které tvoří tzv. iontovou atmosféru. Debye a Hückel nahradili v předpokladech k výpočtu působení iontové atmosféry působením náboje na kulové ploše se středem v centrálním iontu. Její poloměr je tzv. poloměr iontové atmosféry (Obr. 6. 7).



Obr. 6. 5: Migrace[†] iontů v roztoku [60].



Obr. 6. 6: Schéma silového působení iontů v roztoku.



Vysvětlivky:

○ koule nahrazující iontovou atmosféru

r_{IA} poloměr iontové atmosféry

⊕ centrální ion

Obr. 6. 7: Aproximace reálné situace působením iontové atmosféry.

Vzhledem k elektroneutralitě roztoku se celkový náboj iontové atmosféry rovná náboji centrálního iontu. Pro stav iontů v roztoku byla učiněna řada zjednodušení, proto mají zákony odvozené z této teorie charakter mezních zákonů pro zředěné elektrolyty. Aktivitní koeficient závisí na teplotě, rozpouštědle, iontové síle roztoku, tedy i na koncentraci jiných přítomných iontů a jejich náboji. Pro konstantní teplotu a dané rozpouštědlo byl odvozen vztah na základě termodynamických úvah:

[†] **Migraci iontů** se rozumí jejich uspořádaný pohyb v roztoku nebo tavenině vyvolaný působením vnějšího elektrického pole.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_K z_A| \bar{A} \sqrt{I_c}}{1 + a \bar{B} \sqrt{I_c}} \quad \text{Debyeův – Hückelův zákon (platí pro } I_c < 0,1 \text{ mol dm}^{-3}\text{)} \quad (6.6)$$

γ_{\pm} střední aktivitní koeficient

z_K, z_A nábojová čísla kationtu a aniontu

\bar{A}, \bar{B} tabelované konstanty ($\bar{A}_{25^\circ\text{C}} = 0,5107 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$, $\bar{B}_{25^\circ\text{C}} = 0,329 \cdot 10^{-10} \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{mol}^{1/2} \text{ m}}$)

Hodnotu $\bar{A} \doteq \frac{1}{2}$ je vhodné si pamatovat.

a kontaktní vzdálenost (= nejmenší vzdálenost, na kterou se mohou ionty přiblížit)

I_c iontová síla

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

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_K z_A| \bar{A} \sqrt{I_c} \quad \text{Debyeův – Hückelův limitní zákon} \quad (6.7)$$

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

Obdobou je aktivitní koeficient pro jednotlivé ionty:

$$\log \gamma_i = -\bar{A} z_i^2 \sqrt{I_c} \quad (6.8)$$

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

c_i látková koncentrace i -tého iontu v roztoku

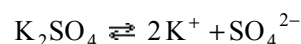
z_i nábojové číslo i -tého iontu

(6.9)

Příklad:

Vypočítejte iontovou sílu $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$.

Řešení:



$$c_{\text{K}^+} = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}, c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}, z_{\text{K}^+} = 1, z_{\text{SO}_4^{2-}} = -2$$

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

Iontová síla roztoku uvedené látky je $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$.

Iontová síla roztoku dvou a více iontových látek:

Příklad:

Jaká je iontová síla společného vodného roztoku $0,0001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgSO}_4$ a $0,0001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$? Předpokládejte platnost limitního Debye-Hückelova vztahu.

Řešení:

Pro iontovou sílu roztoku platí (6.9):

6. Elektrochemie

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

ion	c_i	z_i	z_i^2	$c_i z_i^2$
Mg^{2+}	0,0001	2	4	0,0004
SO_4^{2-}	0,0001	-2	4	0,0004
K^+	0,0001	1	1	0,0001
Cl^-	0,0001	-1	1	0,0001
$\sum_{i=1}^n c_i z_i^2$				0,001

$$I = \frac{1}{2} \cdot 0,001 = 0,0005 \text{ mol dm}^{-3}$$

Iontová síla společného roztoku uvedených dvou látek je $0,0005 \text{ mol dm}^{-3}$.

Iontová síla roztoku obsahujícího současně silné i slabé elektrolyty:

Příklad:

Jaká je iontová síla společného vodného roztoku $0,0001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgSO}_4$ a $0,0001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$? Předpokládejte platnost limitního Debye-Hückelova vztahu.

Řešení:

Pro iontovou sílu roztoku platí (6. 9):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

Koncentrace iontů vznikajících disociací slabého elektrolytu je velmi nízká, ve výpočtu ji proto můžeme zanedbat (uvažovat její hodnotu přibližně nulovou):

ion	c_i	z_i	z_i^2	$c_i z_i^2$
Mg^{2+}	0,0001	2	4	0,0004
SO_4^{2-}	0,0001	-2	4	0,0004
H^+	0	1	1	0
CH_3COO^-	0	-1	1	0
$\sum_{i=1}^n c_i z_i^2$				0,0008

$$I = \frac{1}{2} \cdot 0,0008 = 0,0004 \text{ mol dm}^{-3}$$

Iontová síla společného roztoku uvedených dvou látek je $0,0004 \text{ mol dm}^{-3}$.

U tzv. elektrolytů 1:1 (jednomocný kation + jednomocný anion, např. KCl, CsCl, NaNO₃ aj.) je iontová síla rovna analytické látkové koncentraci elektrolytu: $I = c$.

Součin rozpustnosti

(zaveden pro silně málo rozpustné elektrolyty)

Uvažujme málo rozpustnou sůl (např. AgCl) při konstantní teplotě. V jejím nasyceném roztoku je rovnováha: $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\ominus}^{+} + \text{Cl}_{\ominus}^{-}$ **(a)**

Obecně: $\text{K}_x\text{A}_y(s) \rightleftharpoons x\text{K}_{\ominus}^{z_k} + y\text{A}_{\ominus}^{z_A}$

V rovnováze se rovnají chemické potenciály soli v pevné fázi a iontů v roztoku:

$$\mu_{(s)} = \mu_{\ominus} \quad \text{(b)}$$

Pro rozpuštěnou část AgCl:

$$\begin{aligned} \mu_{\ominus} &= \mu_{\text{Ag}^{+}} + \mu_{\text{Cl}^{-}} = \mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ag}^{+}} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cl}^{-}} \\ \mu_{\ominus} &= \underbrace{\mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ}}_{\text{konst.}} + \underbrace{RT \ln (a_{\text{Ag}^{+}} a_{\text{Cl}^{-}})}_{\text{konst.}} \end{aligned}$$

Dosazením do **(b)** dostaneme:

$$\mu_{(s)} = \underbrace{\mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ}}_{\text{konst.}} + RT \ln (a_{\text{Ag}^{+}} a_{\text{Cl}^{-}})$$

Úpravami odtud:

$$\underbrace{\mu_{(s)}}_{\text{konst.}} - \underbrace{\mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ}}_{\text{konst.}} = \underbrace{RT \ln (a_{\text{Ag}^{+}} a_{\text{Cl}^{-}})}_{\text{konst.}}$$

$$\frac{\mu_{(s)} - \mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ}}{\text{konst.}} = \ln (a_{\text{Ag}^{+}} a_{\text{Cl}^{-}}) / e^x$$

$$e^{\frac{\mu_{(s)} - \mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ}}{\text{konst.}}} = \underbrace{a_{\text{Ag}^{+}} a_{\text{Cl}^{-}}}_{\text{konst.}} = K_S(\text{AgCl})$$

K témuž dojdeme přes definici rovnovážné konstanty děje $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\ominus}^{+} + \text{Cl}_{\ominus}^{-}$ **(a)**

$$K = \frac{a_{\text{Ag}_{\ominus}^{+}} a_{\text{Cl}_{\ominus}^{-}}}{a_{\text{AgCl}_{(s)}}} \quad \text{(c)}$$

Protože aktivity tuhých látek v rovnováze jsou rovny 1, je $a_{\text{AgCl}_{(s)}} = 1$ a výraz **(c)** pak přejde na tvar:

$$K = a_{\text{Ag}_{\ominus}^{+}} a_{\text{Cl}_{\ominus}^{-}}, \text{ což je definice součinu rozpustnosti.}$$

Pro obecný elektrolyt K_xA_y zavádíme analogicky veličinu K_S nazvanou termodynamický součin rozpustnosti vztahem:

$$\boxed{K_S = a_K^x a_A^y} \quad \text{(6.10)}$$

Pro velmi málo rozpustný elektrolyt je aktivita přibližně rovna koncentraci. Pak lze v definici součinu rozpustnosti použít koncentrace místo aktivit a mluvíme o zdánlivém součinu rozpustnosti.

$$K_s = [K]^x [A]^y \quad (6.11)$$

Analogicky s definicí pH platí vztah: $pK_s = -\log K_s$ (6.12)

Příklad:

Pro AgCl je $pK_s = 9,75$.

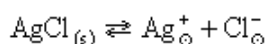
- Spočítejte K_s (součin rozpustnosti) AgCl
- Spočítejte koncentraci nasyceného roztoku AgCl.

Řešení:

$$\begin{aligned} \text{a) } pK_s &= -\log K_s \\ 9,75 &= -\log K_s \Rightarrow -9,75 = \log K_s / 10^x \\ K_s &= 10^{-9,75} = 1,778 \cdot 10^{-10} \\ K_s &= 1,778 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Součin rozpustnosti AgCl má hodnotu $1,778 \cdot 10^{-10}$.

- Pokud počítáme se součinem rozpustnosti, jde o málo rozpustný elektrolyt. Aktivita obou iontů jsou proto velmi nízké a můžeme je s dostatečnou přesností nahradit koncentracemi:



$$K_s(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+_{\text{sat}}} \cdot a_{\text{Cl}^-_{\text{sat}}} \doteq [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{sat}}$$

Pozn. „sat“ je zkratka od anglického „saturated“ = „nasycený“. Jde tedy o aktivity, resp. koncentrace uvedených iontů v jejich nasyceném vodném roztoku.

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} &= [\text{Cl}^-]_{\text{sat}} = c(\text{AgCl})_{\text{sat}} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{sat}} &= 1,778 \cdot 10^{-10} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} &= 1,778 \cdot 10^{-10} \\ c(\text{AgCl})_{\text{sat}} &= [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} \\ c(\text{AgCl})_{\text{sat}} &= \sqrt{1,778 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Koncentrace nasyceného vodného roztoku AgCl činí $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

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

Příklad:

Jaká bude koncentrace Ag^+ iontů v roztoku vzniklém smísením $100 \text{ cm}^3 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgCl}$ a $100 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$?

Řešení:



Cl^- v roztoku pocházejí ze 2 látek – KCl a AgCl. Z toho KCl je velmi dobře rozpustný a v roztoku je poměrně ve velmi velké koncentraci. AgCl je špatně rozpustný, tudíž koncentrace Cl^- z KCl je o hodně větší než koncentrace Cl^- z AgCl. Proto koncentraci Cl^- z AgCl zanedbáváme. Pak koncentraci Cl^- určíme pomocí směšovací rovnice:

$$V_{\text{celk.}} = V_1 + V_2 = 100 + 100 = 200 \text{ cm}^3$$

$$c = \frac{n}{V_{\text{celk.}}} = \frac{c_z V_z}{V_{\text{celk.}}}$$

n látkové množství

c_z látková koncentrace zásobního roztoku

V_z použitý objem zásobního roztoku

$V_{\text{celk.}}$ celkový objem nového roztoku

c látková koncentrace vybrané látky v novém roztoku

$$[\text{Cl}^-] = \frac{100 \cdot 1}{200} = 0,500 \text{ mol dm}^{-3}$$

z KCl

Koncentraci Ag^+ dopočteme z definice součinu rozpustnosti AgCl:

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

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

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

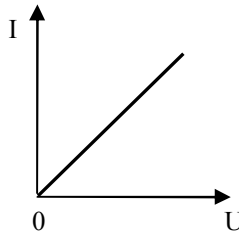
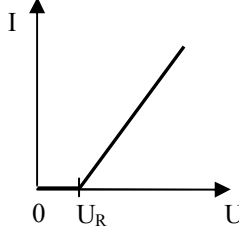
Koncentrace Ag^+ iontů v roztoku vzniklém smísením uvedeným v zadání příkladu je $3,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$, tedy cca o 5 řádů nižší než ve vodném roztoku AgCl.

6.5 Transport iontů v roztocích

Elektrolytická vodivost

Typy elektrických vodičů

Elektrické vodiče dělíme na vodiče 1. druhu a vodiče 2. druhu. Jejich vlastnosti srovnává Tab. 6. 1.

typ elektrických vodičů	nositelé elektrického proudu	matematické vyjádření závislosti proudu na napětí	grafické vyjádření závislosti proudu na napětí
1. druhu	elektrony	$I = \frac{1}{R} \cdot U$ (6. 13)	
2. druhu	ionty	$I = \frac{1}{R} \cdot (U - U_R)$ (6. 14) U_R ... rozkladné napětí – viz dále	

Tab. 6. 1: Srovnání typů elektrických vodičů

Rozkladné napětí

Závisí na druhu iontů a na **materiálu elektrod**. Rozkladné napětí se definuje jako minimální vnější napětí, při kterém dochází k trvalému rozkladu elektrolytu.

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

$$U \in (U_{R(\text{Na}^+)}, U_{R(\text{H}^+)})$$

- a) rtuťová katoda: při napětí $U_{R(\text{H}^+)} > U_{R(\text{Na}^+)}$ lze dosáhnout stavu, kdy ionty Na^+ reagují ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0$), ale ionty H^+ ještě ne.

$$U \in (U_{R(\text{H}^+)}, U_{R(\text{Na}^+)})$$

- b) železná katoda: při napětí $U_{R(\text{H}^+)} < U_{R(\text{Na}^+)}$ lze dosáhnout stavu, kdy ionty Na^+ nereagují, ale ionty H^+ už ano ($2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)

Vodivostní měření v chemii**Elektrický odpor, vodivost, konduktivita**

U vodičů 1. druhu obvykle pracujeme s pojmy „odpor“ a „měrný odpor“ vázanými vztahem (6. 15). U vodičů 2. druhu místo toho obvykle pracujeme s vodivostí (6. 16) a měrnou vodivostí (6. 17) neboli konduktivitou.

$$R = \rho \frac{\ell}{S}$$

(6. 15)

R (Ω).....odpor
 ρ (Ωm)měrný odpor
 ℓ (m)délka vodiče
 S (m^2).....průřez vodiče

$$\frac{1}{R} = G$$

G (S).....vodivost

(6. 16)

$$\frac{1}{\rho} = \kappa$$

κ (Sm^{-1})měrná vodivost (**konduktivita**)

(6. 17)

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Λ**molární vodivost** (6. 18)
 (podle Kohlrauschovy rovnice také závisí na koncentraci elektrolytu c)

Protože konduktivita závisí na koncentraci elektrolytu, zavádí se molární vodivost (6. 18) ve snaze koncentrační závislost eliminovat. Ani tato eliminace není úplná, takže molární

vodivost je též závislá na koncentraci elektrolytu, a to u silných elektrolytů vztahem (6. 19) a u slabých elektrolytů vztahem (6. 20).

$$\Lambda = \Lambda^\circ - a\sqrt{c} \quad \text{a empirická konstanta} \quad (6.19)$$

Λ° molární vodivost při mezním (nekonečném) zředění. Závisí pouze na teplotě a druhu elektrolytu. Je tabelovaná. V tabulkách se obvykle uvádějí hodnoty Λ° pro ionty. Z nich pak vypočteme Λ° pro elektrolyty.

Ostwaldův zákon:
$$K_d = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda)} \quad (6.20)$$

K_d disociační konstanta slabého elektrolytu
 Λ molární vodivost slabého elektrolytu
 Λ° molární vodivost slabého elektrolytu při mezním zředění
 c celková látková koncentrace slabého elektrolytu v roztoku

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \begin{array}{l} \text{S m}^{-1} \\ \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} \\ \text{mol m}^{-3} \end{array} \quad (6.21)$$

Pozn.

Protože jsou základní jednotky vodivosti odvozeny na základě fyzikálních vztahů striktně používajících soustavu SI, je třeba pro sjednocení uvádět koncentraci ve vztahu (6. 21) v jednotkách mol m^{-3} a nikoliv v mol dm^{-3} .

Podle Kohlrauschova zákona o nezávislé vodivosti iontů platí (pro silné i slabé elektrolyty ve velmi zředěných roztocích):

$$\Lambda^\circ_{(K_xA_y)} = x\Lambda^\circ_{(K^+)} + y\Lambda^\circ_{(A^-)} \quad (6.22)$$

$\Lambda^\circ_{(K_xA_y)}$ molární vodivost elektrolytu
 $\Lambda^\circ_{(K^+)}$ molární vodivost kationu elektrolytu
 $\Lambda^\circ_{(A^-)}$ molární vodivost anionu elektrolytu

Př:

silný elektrolyt: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$$\Lambda^\circ_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 2\Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{SO}_4^{2-})} = 2 \cdot 0,00501 + 0,01596 = 0,02598 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

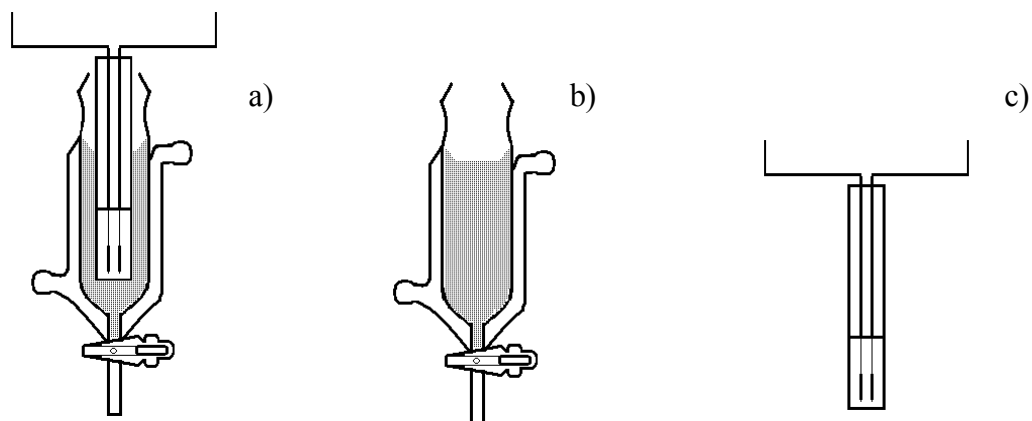
slabý elektrolyt: $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$

$$\Lambda^\circ_{(\text{HCOOH})} = \Lambda^\circ_{(\text{H}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{HCOO}^-)} = 0,03497 + 0,00546 = 0,04043 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Postup výpočtu pro slabé i silné elektrolyty je shodný.

Měření konduktivity

Přístrojem zvaným konduktometr měříme pomocí vodivostní elektrody (Obr. 6. 8 c) v konduktometrické nádobce (Obr. 6. 8 b) vodivost G . Pokud jde o zjištění konduktivity κ , je nutno použít srovnávací metodu, popsanou v následujícím textu.



Obr. 6. 8: Konduktometrická nádobka.

- a) nádobka s vodivostní elektrodou.
 b) prázdná nádobka.
 c) samotná vodivostní elektroda.

Srovnávací metoda určení konduktivity κ roztoku

Změříme v téže nádobce se stejnou elektrodou vodivost dvou roztoků (G_1 , G_2) tak, aby k jednomu roztoku (standardu) byla známa konduktivita (κ_1). Za standard se dosti často volí roztok KCl o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ jehož konduktivita je tabelována. Pak platí:

$$\left. \begin{array}{l} G_1 = \kappa_1 \frac{S}{\ell} \\ G_2 = \kappa_2 \frac{S}{\ell} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\frac{G_1}{G_2} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2}} \quad \begin{array}{l} 1 \dots\dots\dots \text{roztok (např. } 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl) o známé} \\ \text{konduktivitě } \kappa_1. \\ 2 \dots\dots\dots \text{měřený roztok.} \end{array} \quad (6.23)$$

S , ℓ parametry experimentálního uspořádání nádobky a vodivostní elektrody

U vodiče 1. druhu by bylo:

S průřez vodiče

ℓ délka vodiče

G_1 , G_2 změříme, κ_1 najdeme v tabulkách, κ_2 pak vypočteme.

Pozn.

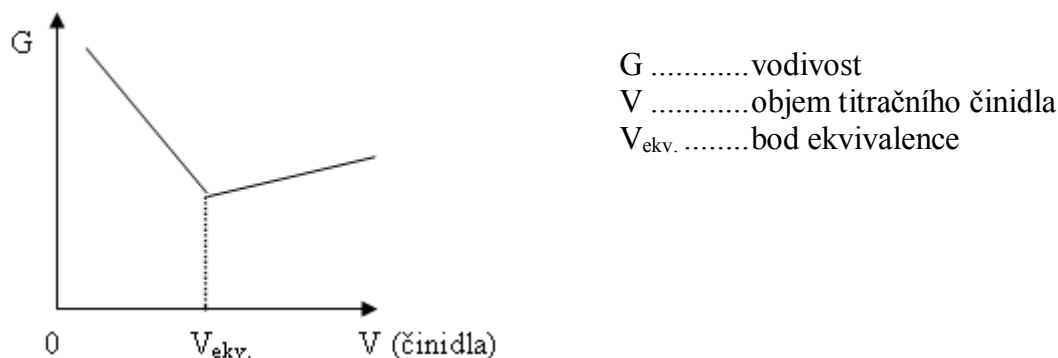
Poměr $\frac{\ell}{S} \left(= \frac{\kappa_1}{G_1} = \frac{\kappa_2}{G_2} \right)$ nazýváme **odporová konstanta nádobky**.

Nedá se zjistit přímým měřením hodnot ℓ , S , neboť tyto hodnoty nejsou u vodičů 2. druhu jasně definovány.

Využití vodivostních měření1) Konduktometrické titrace

Jsou založeny na sledování změn vodivosti, ke kterým dochází v průběhu titrace ať již vlivem záměny iontů v roztoku nebo změnami jejich koncentrace. Používají se ke stanovení ekvivalentního bodu titrací (

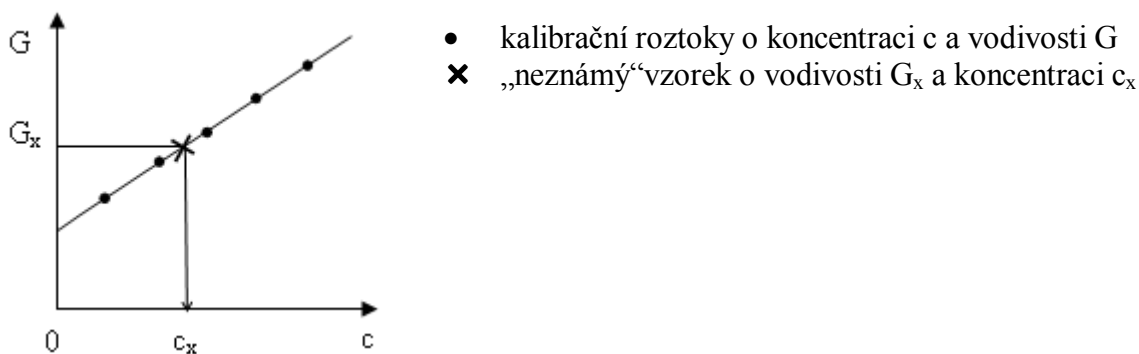
Obr. 6. 9). Výhodou těchto titrací je možnost titrace roztoků látek barevných a zředěných. Vzhledem k tomu, že jde o pouhé sledování změny vodivosti, postačí vynášet do grafu přímo měřenou vodivost.



Obr. 6. 9: Konduktometrická titrační křivka.

2) Určení koncentrace roztoků elektrolytů

Koncentraci můžeme určit z kalibrační křivky (Obr. 6. 10). Výhodou tohoto způsobu stanovení koncentrace je v rychlosti stanovení a možnosti automatizace stanovení. Nutno však dbát na konstantnost teploty vzorků.



Obr. 6. 10: Konduktometrické stanovení koncentrace roztoku.
Metoda kalibrační křivky.

3) Stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů (K_d)

Disociační konstantu K_d určíme pomocí Ostwaldova zákona (6. 20).

Příklad

Jakou disociační konstantu má slabá jednosytná kyselina, která při koncentraci $0,095 \text{ mol dm}^{-3}$ má molární vodivost $15 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ a při mezním zředění $300 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$?

Řešení:

Hodnoty dosadíme do Ostwaldova zředovacího zákona (6. 20):

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda)} = \frac{15^2 \cdot 0,095}{300 \cdot (300 - 15)} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

Studovaná slabá jednosytná kyselina má disociační konstantu $2,5 \cdot 10^{-4}$.

Převodová čísla

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

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

$$t_i = \frac{v_i}{\sum v_i}, \text{ příp. } t_0^+ = \frac{\Lambda_+^\circ}{\Lambda_+^\circ + \Lambda_-^\circ} \quad (6.24)$$

v_i rychlost pohybu (migrace) i-tého druhu iontů

t_0^+ převodové číslo kationtu

Λ° molární vodivost látky při nekonečném zředění

$\Lambda_+^\circ, \Lambda_-^\circ$ molární vodivosti iontů při nekonečném zředění

$$t_K + t_A = 1 \quad (6.25)$$

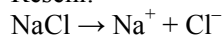
t_K převodové číslo kationtu

t_A převodové číslo aniontu

Příklad:

Vypočítejte převodové číslo Cl^- o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ v $NaCl$, víte-li, že hodnota převodového číslo Na^+ je $0,396$ (zjištěno tabelárně).

Řešení:



Dle vztahu (6. 25):

$$t_{Na^+} + t_{Cl^-} = 1$$

$$t_{Cl^-} = 1 - t_{Na^+} = 1 - 0,396 = 0,604$$

Převodové číslo Cl^- v koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ $NaCl$ je $0,604$.

6.6 Galvanické články a elektrodové děje

Galvanický článek je roztok nebo tavenina elektrolytu a v něm ponořené dvě elektrody. Elektroda je vícefázový systém, ve kterém se mezi dvěma elektricky vodivými fázemi ustavuje elektrochemická rovnováha.

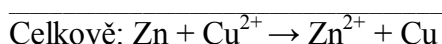
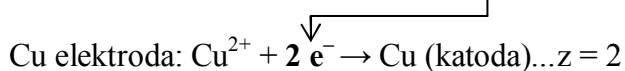
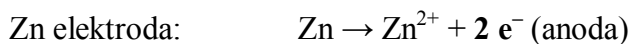
Základní pojmy, Daniellův článek

Teorie galvanických článků bude probrána na Daniellově článku.

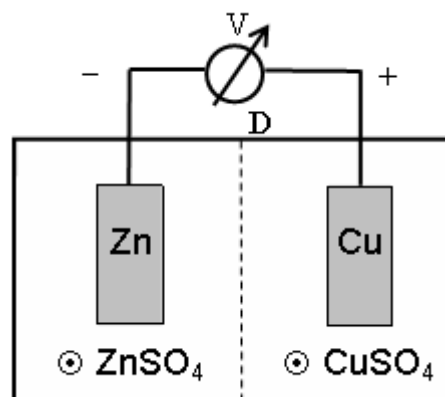
Daniellův článek

V Daniellově článku tvoří jednu elektrodu kovová měď v roztoku síranu měďnatého, druhou elektrodu kovový zinek v roztoku síranu zinečnatého. Oba poločlánky jsou vodivě spojeny přes diafragmu (Obr. 6. 11).

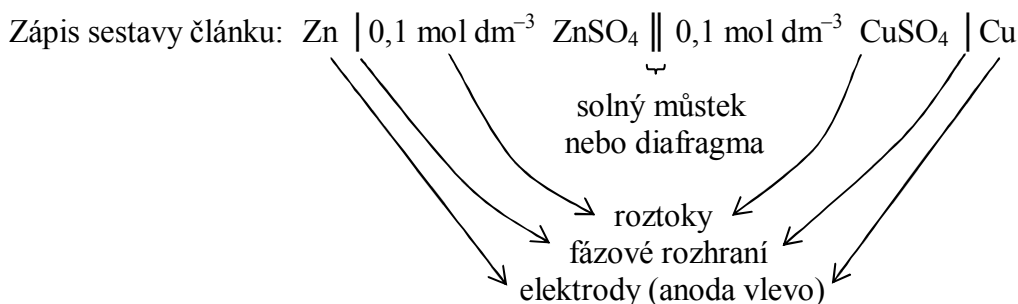
Při zapojení do obvodu probíhají reakce:



↑
počet přenášených
elektronů



Obr. 6. 11: Schéma Daniellova článku.
D.....diafragma, V.....voltmetr



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

Anoda: pohybují se k ní anionty, běží na ní oxidace.

Katoda: pohybují se k ní kationty, běží na ní redukce.

Termodynamika galvanického článku

Reakční Gibbsova energie při elektrochemickém ději

Při zapojení galvanického článku do obvodu probíhá chemická reakce a článkem prochází elektrický proud. Přitom je přenášen elektrický náboj a tím článek koná neobjemovou práci ΔG . Na 1 mol reakce je přenesen náboj $z \cdot F$ a je vykonána práce o velikosti $W = \Delta G_r$ daná vztahem (6. 26).

$$W = -Q \cdot \Delta E = \Delta G_r \quad (W \dots \text{práce, } Q \dots \text{přenesený náboj})$$

$$\Delta G_r = -zF\Delta E$$

(6. 26)

ΔG_rreakční Gibbsova energie pro danou reakci

zpočet elektronů přenesených při jednotkovém průběhu reakce

FFaradayova konstanta

ΔEelektromotorické napětí galvanického článku (rozdíl potenciálů obou elektrod)

Ve fyzice je napětí ΔE definováno jako rozdíl potenciálů vztahem ΔE (napětí) = $E_2 - E_1$ a je rovno práci potřebné k přenesení náboje o jednotkové velikosti z místa o potenciálu E_1 do místa o potenciálu E_2 .

Př.: Daniellův článek



1 aktivity čistých kovů jsou jednotkové (viz kapitola „Chemické rovnováhy“.
Chemický potenciál čisté pevné látky v rovnováze je jednotkový).

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

2
počet přenášených elektronů

1

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

Beketovova řada

Beketovova řada je pořadí redoxních systémů Me^{z+}/Me (Me je kov) podle rostoucí hodnoty jejich tzv. standardních elektrodových potenciálů (Tab. 6. 2). Standardním elektrodovým potenciálem rozumíme napětí, které má daná elektroda za standardních podmínek proti tzv. standardní vodíkové elektrodě (Obr. 6. 15). Potenciál standardní vodíkové elektrody byl definicí prohlášen za nulový.

Elektrody prvního druhu		
Elektroda	Elektrodová reakce	E (V)
K^+/K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,925
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,180
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
Cr^{2+}/Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,441
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,401
Cr^{2+}/Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,913

Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	-0,441
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2 e ⁻ → Cr	-0,913
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	-0,441
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,401
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 e ⁻ → Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ → Sn	-0,140
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	-0,126

Tab. 6. 2: Redoxní systémy seřazené podle jejich standardních elektrodoých potenciálů.

Pozn.:

Hodnoty elektrodoých potenciálů elektrod prvního druhu podrobněji viz Tabulka II.

Kationty kovů z redoxních systémů s kladnějším potenciálem jsou oxidačními činidly vůči kovům z redoxních systémů se zápornějším potenciálem.

Jinými slovy: kovy z redoxních systémů se zápornějším potenciálem jsou redukčními činidly vůči kationům kovů z redoxních systémů s kladnějším potenciálem.

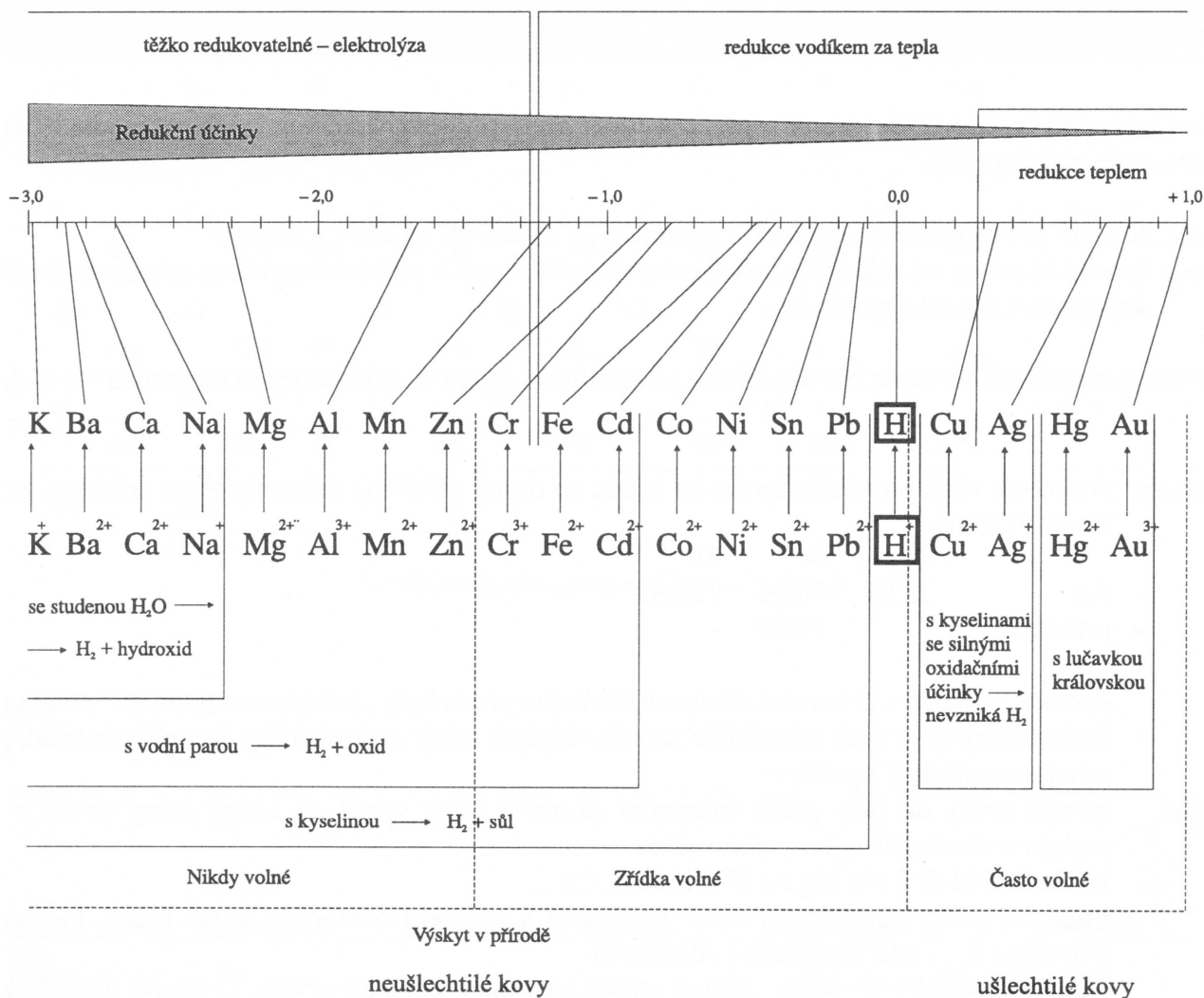
Př.: Redoxní systém č. 1: Ba²⁺/Ba
Redoxní systém č. 2: Cd²⁺/Cd

Elektrodoé potenciály:

$$E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^{\circ} = -2,906 \text{ V} \dots\dots\dots \text{zápornější}$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,401 \text{ V} \dots\dots\dots \text{kladnější}$$

Pak kation Cd²⁺ je oxidačním činidlem vůči Ba. Naopak Ba je redukčním činidlem vůči Cd²⁺.
Může tedy probíhat reakce Cd²⁺ + Ba → Ba²⁺ + Cd, ale nemůže probíhat reakce Ba²⁺ + Cd ↯



Obr. 6. 12: Beketovova řada napětí kovů [70].

Určení rovnovážné konstanty při elektrochemickém ději

Podle (6. 26) platí $\Delta G = -zF\Delta E$ resp. $\Delta G^\circ = -zF\Delta E^\circ$, což spojíme s van't Houtovou reakční izotermou. Získáme vztah (6. 27).

$$-\Delta G^\circ = zF\Delta E^\circ = RT \ln K_a \quad (6. 27)$$

V případě zředěného roztoku lze místo aktivit dosadit koncentrace a počítat s K_c místo s K_a : $zF\Delta E^\circ = RT \ln K_c$

Příklad:

Určete rovnovážnou konstantu reakce $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ pro teplotu 25 °C.

Řešení:

Řešíme pomocí vztahu (6. 27).

Podle zadání mají probíhat děje:

1. $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
2. $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Standardní elektroodový potenciál pro první děj je uveden v Tab. 6. 2: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,337 \text{ V}$

Druhý děj (oxidace), ale v tabulce není, je tam děj právě opačný (redukce). Proto u odpovídajícího potenciálu změním znaménko: $E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^{\circ} = -0,763 \text{ V} \Rightarrow E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})}^{\circ} = -(-0,763) = 0,763 \text{ V}$.

E° zjistíme z tabulek:

reakce	zápis	$E^{\circ} \text{ (V)}$	Postavení daného kovu v Beketovově řadě
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn} \cdot (-1)$	$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$	$-0,763 \cdot (-1)$	před vodíkem ($E^{\circ} < 0$)
$\bullet \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$	$+ 0,337$	za vodíkem ($E^{\circ} > 0$)
$\bullet \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$		$-(-0,763)$	součet (\bullet)



$$\Delta E^{\circ} = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ V}$$

Dosadíme do (6. 27) $zF\Delta E^{\circ} = RT \ln K_a$

$$2 \cdot 96\,500 \cdot 1,1 = 8,314 \cdot 298,15 \ln K_a$$

$$K_a = 1,53 \cdot 10^{37} \gg 1$$

Probíhá téměř jen reakce zleva doprava.



Rovnovážná konstanta reakce $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ činí $1,53 \cdot 10^{37}$, reakce probíhá kvantitativně zleva doprava.

Elektrochemický potenciál $\tilde{\mu}$

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

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (6. 28)$$

$\tilde{\mu}_i$ elektrochemický potenciál i-tého druhu iontů

μ_i chemický potenciál i-tého druhu iontů

z_i nábojové číslo i-tého druhu iontů

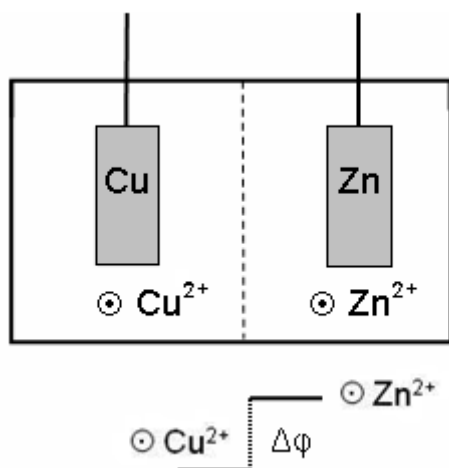
F Faradayova konstanta

ϕ fázový potenciál (elektrický potenciál dané fáze)

Je důležité si uvědomit, že každá fáze má jiný elektrický potenciál, takže na rozhraní dvou fází vždy vzniká elektrické napětí, jehož velikost ovšem neznáme a nedokážeme ani spočítat.

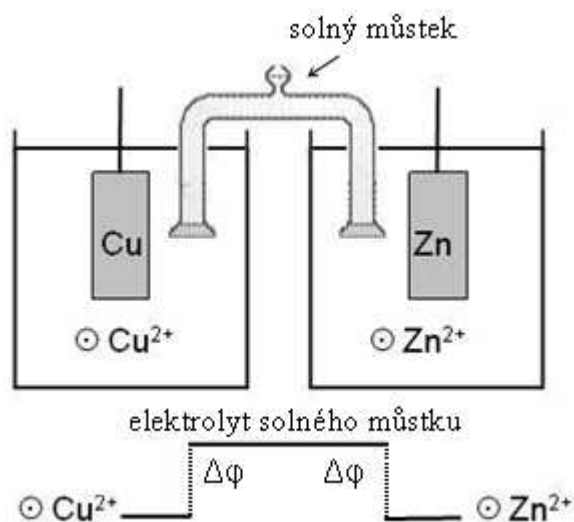
Difúzní potenciál

Potenciálový rozdíl na rozhraní dvou kapalných fází se nazývá **kapalinový (difúzní) potenciál** $\Delta\phi$. Ten vzniká v důsledku různé pohyblivosti iontů ve dvou sousedících kapalných fázích a ovlivňuje elektromotorické napětí článku (to tedy pak není přesně rovno rozdílu potenciálů elektrod).



Obr. 6. 13: Znázornění difúzního potenciálu.

Korekci na hodnotu $\Delta\phi$ nelze provést výpočtem, proto vliv $\Delta\phi$ musíme eliminovat uspořádáním článku. Použijeme tzv. **solný můstek** naplněný nasyceným roztokem KCl nebo NH_4NO_3 (stejná převodová čísla kationtu a anionu, viz str. 20). Pak vznikají na obou stranách můstku difúzní potenciály stejných velikostí (na každém konci můstku jeden), které se vzájemně zruší (Obr. 6. 14).



Obr. 6. 14: Eliminace difúzního potenciálu pomocí solného můstku.

Elektrody

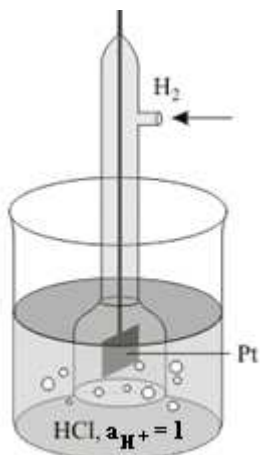
Standardní vodíková elektroda

Není možné změřit potenciál. Vždy měříme jen rozdíl potenciálů, tedy napětí. Jako standard pro srovnávání potenciálů elektrod byla zvolena tzv. **standardní vodíková elektroda** a její potenciál byl definicí prohlášen za nulový $E_{\text{H}^+/\text{H}}^\circ = 0$ (6. 29)

Standardní vodíková elektroda je konstruována tak, jak ukazuje Obr. 6. 15.

Roztok HCl o jednotkové aktivitě H^+ iontů se sytí plyným vodíkem pod standardním tlakem. Na platinovém plíšku pokrytém tzv. platinovou černí (vzniká elektrolýzou H_2PtCl_6) se

ustavuje rovnováha mezi vodíkovými ionty v roztoku a molekulami plynného vodíku.
 Elektrodová reakce: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



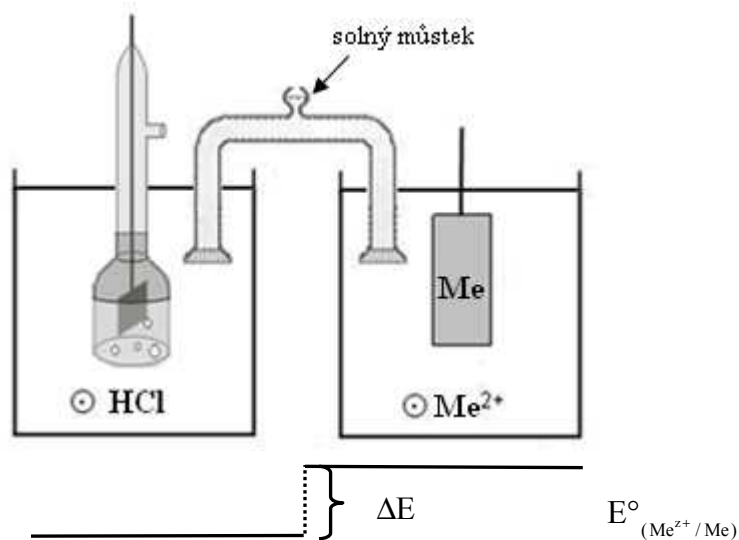
Obr. 6. 15: Standardní vodíková elektroda [61].

$$p_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa (standardní tlak)} \Rightarrow a_{\text{H}_2} = 1$$

Pt plíšek je ponořený do roztoku HCl o $a_{\text{H}^+} = 1$

Elektrodový potenciál, Nernstova rovnice

Elektromotorické napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a elektrodou indikační se **definí** prohlašuje za **elektrodový potenciál** indikační elektrody $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$.



$$E_{(\text{H}^+/\text{H})}^\circ = 0 \text{ V}$$

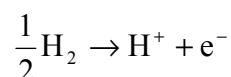
Obr. 6. 16: Spojení vodíkové a indikační elektrody.

Zavedení standardních elektrodových potenciálů.

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



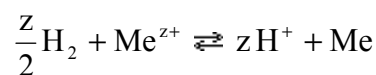
elektrodová reakce na standardní
vodíkové elektrodě



příklad elektrodové reakce na indikační
elektrodě



Obě poloreakce pak je možno spojit do jedné oxidačně-redukční reakce:



Napětí mezi oběma elektrodami ve standardním stavu je pak rovno:

$$\Delta E^\circ = E_{\text{p}}^\circ - E_{\text{L}}^\circ = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\circ - \underbrace{E_{\text{H}^+/\text{H}}^\circ}_{= E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\circ} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\circ$$

0 definicí (6. 29)

$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\circ$ standardní elektrodový potenciál indikační elektrody

Elektrodový potenciál za podmínek jiných než standardních pak určíme pro tzv. elektrody 1. druhu (viz dále) pomocí Nernstovy rovnice (6. 30), pro elektrody redoxní (viz dále) pomocí Nernstovy-Petersovy rovnice (6. 31).

Klasifikace elektrod

- | | | |
|--|--|------------|
| 1) Elektrody prvního druhu | | kationtové |
| | | aniontové |
| 2) Elektrody druhého druhu | | |
| 3) Elektrody oxidačně redukční (= redoxní) | | |
| 4) Iontově selektivní elektrody (ISE) | | |

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

- a) kationtové: elektricky neutrální látka (obvykle kov) v rovnováze s roztokem obsahujícím kationty této látky.

Platí pro ně Nernstova rovnice:

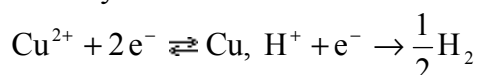
$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad \text{Nernstova rovnice} \quad (6. 30)$$

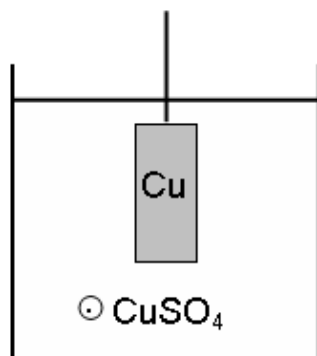
z absolutní hodnota nábojového čísla kationtů kovu

$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\circ$ standardní elektronový potenciál (tabelovaný údaj, např. Tab. 6. 2)

V Nernstově rovnici je znaménko „ + “, uvažujeme-li jako elektrodovou reakci redukci, tj. $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$.

Příklady rovnováh mohou být:





Obr. 6. 17: Příklad kationtové elektrody 1. druhu.

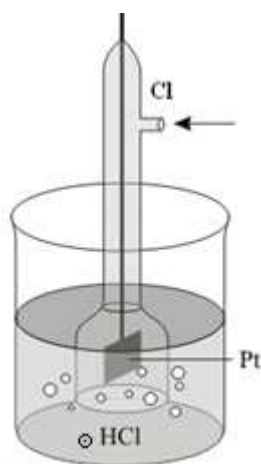
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (\text{aplikace Nernstovy rovnice})$$

Patří sem i vodíková elektroda.

b) aniontové

Málo časté. Ustavuje se rovnováha mezi aniontem v roztoku a odpovídající neutrální látkou, např. $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

Př.: $\text{Pt} \mid \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{Cl}^-$



$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} = E^{\circ}_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Obr. 6. 18: Příklad aniontové elektrody 1. druhu

Rovnováha	Schéma zápisu	Nernstova rovnice
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$
$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}), a_{\text{H}_2} = 1 \mid \text{HCl}, a_{\text{H}^+} = 1 \parallel \text{Me}^{z+} \mid \text{Me}$	$E_{\text{H}^+/\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	$\text{Pt} \mid \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{Cl}^-$	$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} = E^{\circ}_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

Tab. 6. 3: Srovnání různých elektrod 1. druhu.

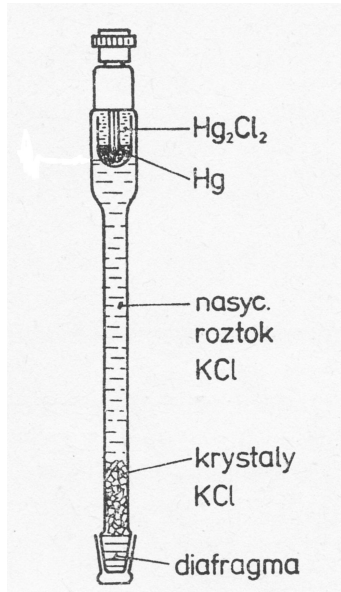
ad 2) Elektrody druhého druhu

Ustavuje se zde rovnováha zprostředkovaná dvěma dílčími rovnovahami:

- 1) mezi kovem a kationem málo rozpustné soli
- a
- 2) mezi anionem a kationem málo rozpustné soli

Potenciál těchto elektrod je dobře reprodukovatelný, proto se používají jako elektrody **srovnávací (referentní)** místo elektrody vodíkové (s tou je nepříjemná práce).[‡]

Př.: Kalomelová elektroda



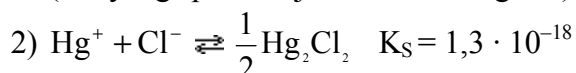
Kalomelová elektroda je realizována vrstvou Hg, do které je vložen Pt kontakt. Na rtuti je vrstvička kalomelu a jako elektrolyt se obvykle používá roztok chloridu draselného.

Obr. 6. 19: Kalomelová elektroda [93].

Ustavují se tyto rovnováhy:



(ionty Hg^+ pocházejí z kalomelu Hg_2Cl_2)



rovnováha roztok \rightleftharpoons sraženina

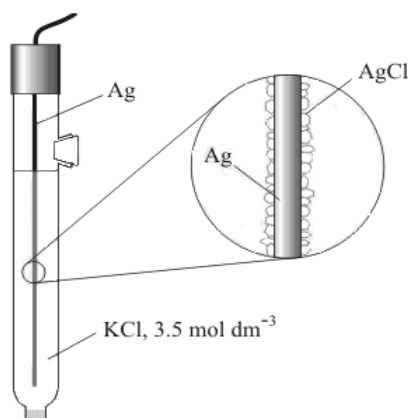
(ionty Hg^+ pocházejí z kalomelu Hg_2Cl_2 , ionty Cl^- především z KCl)

Schéma: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{roztok KCl, } c = \dots \mid$

Další referentní elektrody jsou např. argentchloridová nebo merkurosulfátová.

[‡] Důvody – vodík musí být uchovávan v tlakové bombě, to způsobuje potíže s jeho skladováním a úhradou nájmu za bombu, problémy jsou i s transportem tlakové bomby (vysoká hmotnost), chemické vlastnosti vodíku, regulace tlaku (ve standardní vodíkové elektrodě musí mít přesnou konkrétní hodnotu $p_{\text{H}_2} = 101\,325 \text{ Pa}$).

Př.: Argentchloridová elektroda



Stříbrný drátek potažený vrstvičkou AgCl a ponořený do nasyceného roztoku chloridu draselného.

Obr. 6. 20: Argentchloridová elektroda [62].

Schéma: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{roztok KCl, } c = \dots \mid$

Příklad:

Výpočet potenciálu argentchloridové elektrody.

Řešení:

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (\mathbf{a})$$

Aktivitu stříbrných iontů v argentchloridové elektrodě lze vypočítat ze součinu rozpustnosti AgCl:

$$a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = K_{\text{S}(\text{AgCl})}$$

$c(\text{KCl})$
 \downarrow

Součin rozpustnosti AgCl je roven součinu koncentrací iontů, pak aktivita stříbrných iontů:

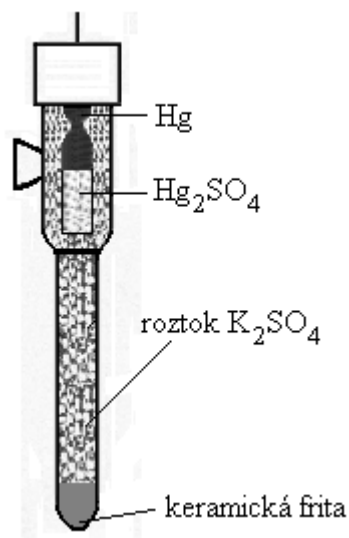
$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{S}(\text{AgCl})}}{a_{\text{Cl}^-}},$$

následně aktivitu chloridových aniontů nahradit koncentrací KCl (Cl^- v roztoku pocházejí ze 2 látek – KCl a AgCl. Z toho KCl je velmi dobře rozpustný a v roztoku je poměrně ve velmi velké koncentraci. AgCl je špatně rozpustný, tudíž koncentrace Cl^- z KCl je o hodně větší než koncentrace Cl^- z AgCl. Proto koncentraci Cl^- z AgCl zanedbáváme).

Po dosazení za aktivitu Ag^+ do výrazu **(a)** pro potenciál E platí dostaneme:

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{S}(\text{AgCl})}}{c(\text{KCl})}$$

Př.: Merkursulfátová elektroda



Rtuť pokrytá Hg_2SO_4 v kontaktu s nasyceným roztokem síranu draselného.

Obr. 6. 21: Merkursulfátová elektroda.

Schéma: $\text{Hg} \mid \text{HgSO}_4 \mid \text{roztok } \text{K}_2\text{SO}_4, c = \dots \mid$

Pozn.

Potenciály (E) referentních elektrod při teplotě 25 °C viz Tabulka VI.

Název elektrody	Obrázek	Popis schéma
kalomelová	Obr. 6. 19	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{roztok } \text{KCl}, c = \dots \mid$
argentchloridová	Obr. 6. 20	$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{roztok } \text{KCl}, c = \dots \mid$
merkursulfátová	Obr. 6. 21	$\text{Hg} \mid \text{HgSO}_4 \mid \text{roztok } \text{K}_2\text{SO}_4, c = \dots \mid$

Tab. 6. 4: Srovnání elektrod 2. druhu

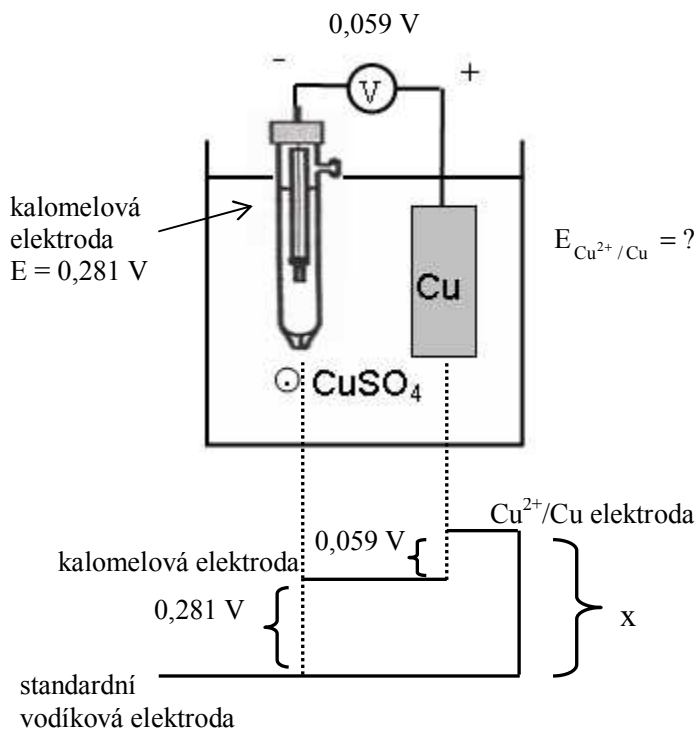
Přepočítání potenciálů

Elektrody 2. druhu se používají jako tzv. referentní, tj. měří se napětí elektrod 1. druhu, redoxních či ISE proti nim místo proti elektrodě vodíkové. Protože potenciál referentních elektrod je jiný než potenciál vodíkové elektrody (Tabulka II), je pro některé účely nutno naměřené napětí následně přepočítat. Přepočítání ukazuje následující příklad:

Příklad:

Vypočítejte potenciál elektrody $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, víte-li, že potenciál kalomelové elektrody obsahující KCl o koncentraci 1 mol dm^{-3} je $0,281 \text{ V}$ (údaj výrobce) a naměřené elektromotorické napětí mezi touto kalomelovou elektrodou a danou $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ elektrodou je $0,059 \text{ V}$.

Řešení:



$$x = 0,281 + 0,059 = 0,340 \text{ V}$$

Potenciál elektrody $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ je roven $0,340 \text{ V}$.

ad 3) Elektrody oxidačně redukční (= redoxní)

Jsou tvořeny inertním kovem (např. Pt) ponořeným do roztoku obsahujícího ionty nebo molekuly téže látky ve dvou různých oxidačních stupních.

Obecně: $\text{ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{red}$

n počet elektronů nutný k redukci oxidované formy látky (značeno „ox“ na redukovanou formu (značeno „red“))

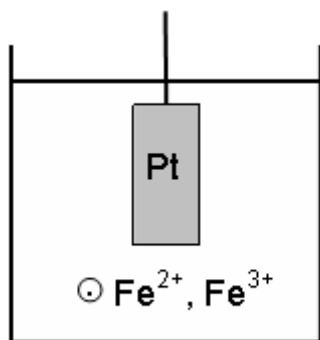
Pro redoxní elektrody platí Nernstova–Petersova rovnice:

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

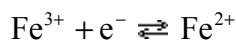
Nernstova–Petersova rovnice

(6. 31)

Př.: Platinová elektroda ponořená do roztoku $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$



Na elektrodě na Obr. 6. 22 se ustavuje rovnováha:



Pro její potenciál platí dle (6. 31)

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

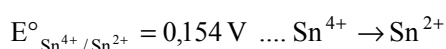
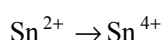
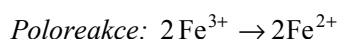
Obr. 6. 22: Příklad redoxní elektrody.

Pro výpočet rovnovážné konstanty dějů, kterých se účastní redoxní elektrody, platí také vztah (6. 27). Pro elektrodové potenciály platí stejná pravidla jako u systémů tvořících elektrody 1. druhu, pouze z historických důvodů jsou příslušná data v tabulkách (Tabulka IV) a nejsou zařazena do Beketovy řady.

Příklad:

Určete rovnovážnou konstantu reakce (při 25 °C) $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$. Potřebná data vyhledejte v tabulkách.

Řešení:



Jelikož je opačně než v zadání, je ve výpočtu ΔE° nutná změna znaménka u potenciálu této elektrody.

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

$$zF\Delta E^{\circ} = RT \ln K_a \quad (z = 2)$$

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

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

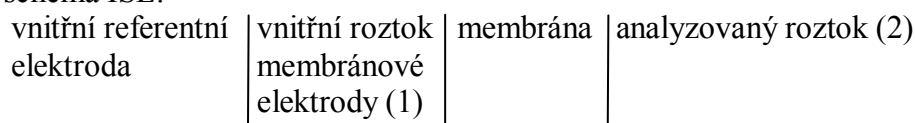
Rovnovážná konstanta reakce $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ je $7,3 \cdot 10^{20}$.

ad 4) Elektrody iontově selektivní

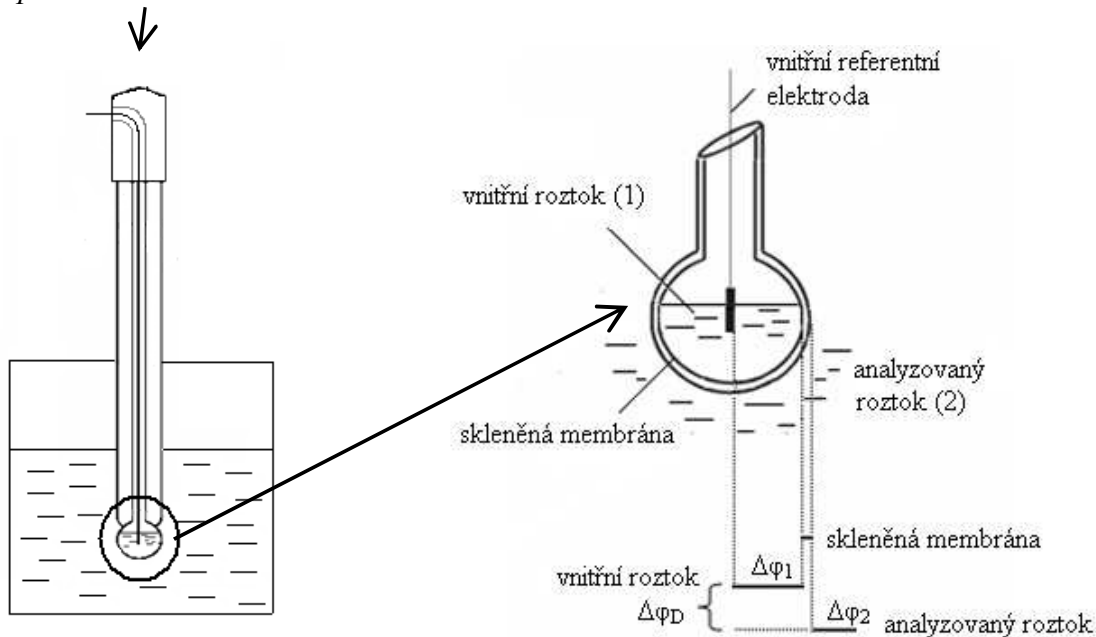
Iontově selektivní elektrody (ISE) měří aktivitu (koncentraci) jednoho druhu iontů (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , NO_3^- , Ag^+ , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} apod.) až do zředění $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

Nejznámějším příkladem ISE je skleněná elektroda měřící aktivitu iontů H^+ (Obr. 6. 23, Obr. 6. 24).

Obecné schéma ISE:



Např. skleněná elektroda měřící aktivitu iontů H^+



Obr. 6. 23: Skleněná elektroda.

Obr. 6. 24: Detailní zvětšení baničky skleněné elektrody [63].

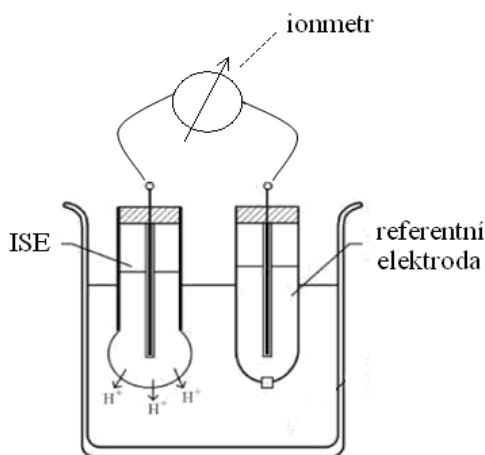
$$\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_D \text{ Donnanův potenciál} \quad (6.32)$$

$\Delta\varphi_1$ konstantní (membrána i vnitřní roztok jsou dodány z výroby)

$\Delta\varphi_2$ závisí na koncentraci (aktivitě) sledovaných iontů v roztoku (2)

⇒ $\Delta\varphi_D$... závisí proto také na koncentraci (aktivitě) sledovaných iontů.

Zapojení obvodu s ISE (Obr. 6. 25):

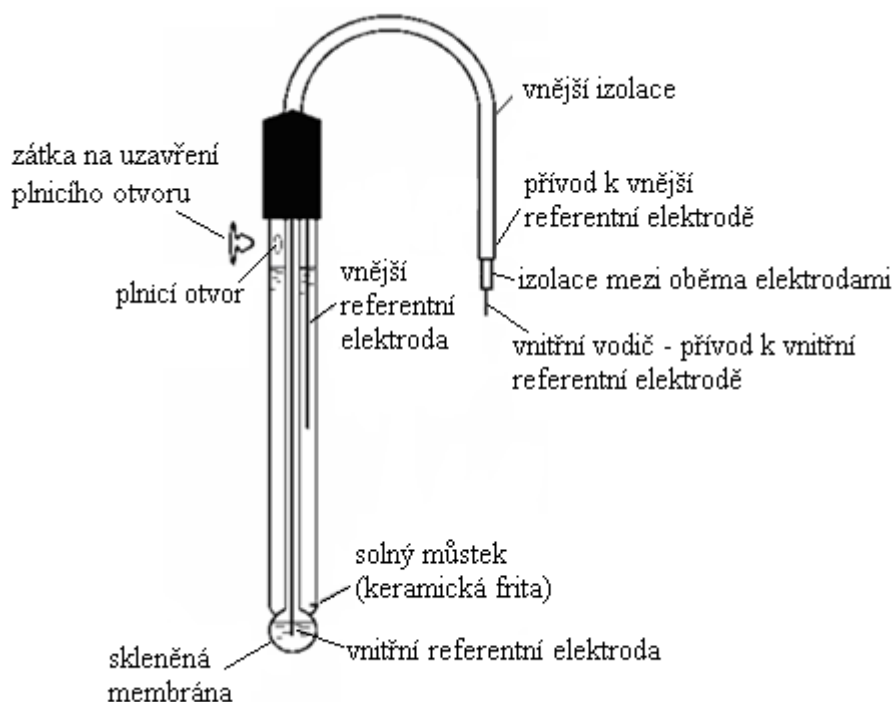


Obr. 6. 25: Schéma obvodu s ISE.

Ionometr měří napětí mezi ISE a referenční elektrodou. Ionometr je tedy v podstatě velmi citlivý voltmetr (milivoltmetr).

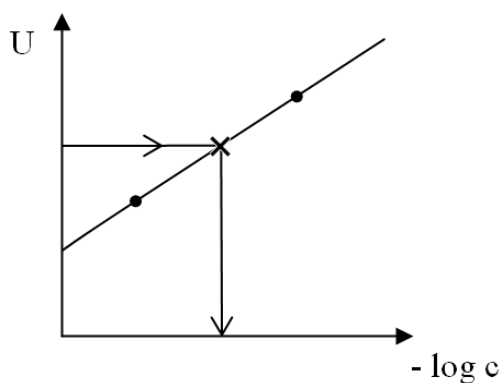
Pozn.

Pro pohodlnou práci se dnes většinou ISE spojují s referenční elektrodou do společného plastového úchytu. Tato tzv. kombinovaná elektroda vypadá velmi podobně jako samostatná ISE, liší se však konektorem (na oba póly měřicího přístroje) a především propojením měřicích částí obou elektrod do zkoumaného roztoku (fritou k vnější referenční elektrodě – Obr. 6. 26).



Obr. 6. 26: Kombinovaná skleněná ISE [63].
(= spojená skleněná ISE + referenční elektroda)

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

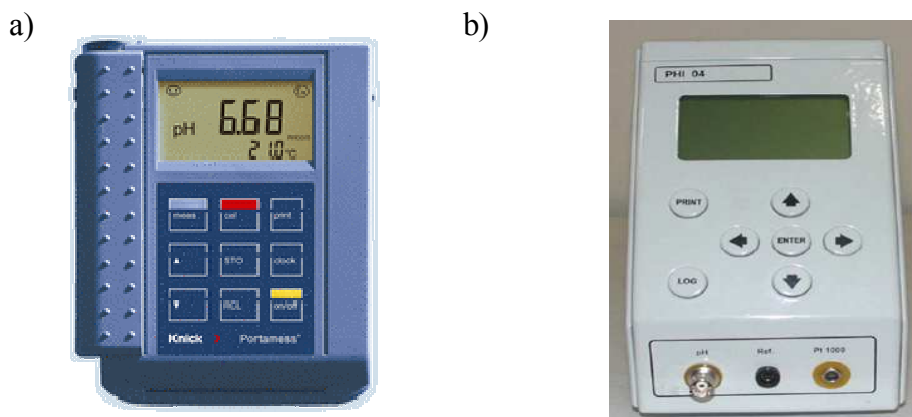


- standardy
- × neznámý vzorek

c koncentrace sledovaných iontů v analyzovaném vzorku

U napětí mezi ISE a referenční elektrodou

Obr. 6. 27: Stanovení koncentrace zvoleného druhu iontů pomocí ISE metodou kalibrace.

Příklady moderních přenosných pH-metrů**Obr. 6. 28: Příklady pH metrů.**

- a) redox – řady 910 pH KNICK [78].
 b) PHI 04 [83].

Pozn.

Moderní ionmetry mají stupnici napětí cejchovanou přímo v pX (např. pH metr neukazuje napětí, ale přímo hodnoty pH).

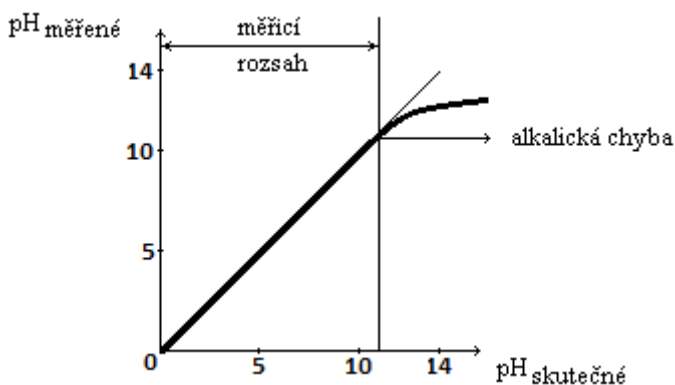
Rušící ionty

ISE dávají odezvu především na stanovované ionty (např. skleněná elektroda na H^+), ale současně také slabou odezvu na některé jiné ionty podobných vlastností (tzv. rušící ionty). Stanovení je pak nepřesné.

Např. skleněná ISE:

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

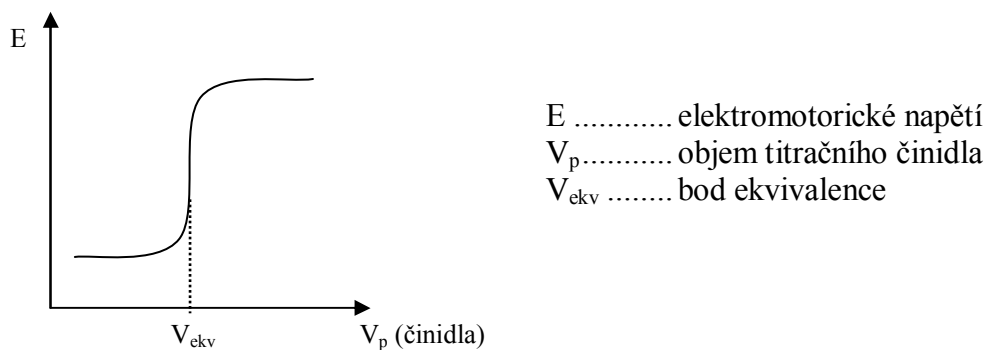
V přítomnosti nadbytku iontů Na^+, K^+ , zejména v koncentrovaných roztocích KOH, NaOH nad $pH \approx 12$ (udá výrobce skleněné elektrody) je odezva skleněné ISE větší, než odpovídá skutečnému pH. Každá skleněná ISE v alkalické oblasti měří nepřesně. Udá nižší pH, než je skutečná hodnota (Obr. 6. 29). Tato její nepřesnost se nazývá **alkalická chyba skleněné elektrody**.

**Obr. 6. 29: Měřicí rozsah skleněné elektrody a projev alkalické chyby.**

6.7 Potenciometrie

Potenciometrie je fyzikálně chemická a analytická metoda využívající měření potenciálového rozdílu mezi referenční a indikační elektrodou.

Aplikace potenciometrie: 1) Měření pH, využití ISE (Obr. 6. 27)
2) Potenciometrická titrace



Obr. 6. 30: Potenciometrická titrační křivka.

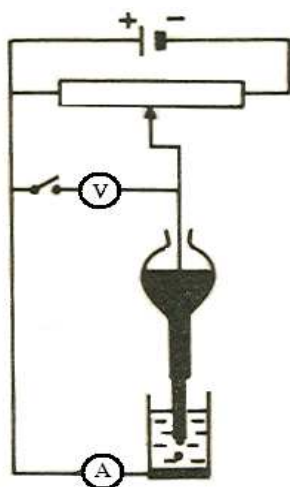
6.8 Polarografie

Polarografie je elektrochemická metoda, při které se měří proud procházející roztokem mezi **kapkovou rtuťovou elektrodou** a pomocnou elektrodou v závislosti na měnícím se napětí. Schéma polarografu viz Obr. 6. 32.

Autorem polarografie je Jaroslav Heyrovský (1890 – 1967).



Obr. 6. 31: Jaroslav Heyrovský, 1959 Nobelova cena [65].
(jediná česká Nobelova cena za chemii)



Obr. 6. 32: Schéma uspořádání při polarografii [64].

Popis polarografického měření

Pomocnou elektrodou byla původně rtuť nalitá na dno nádoby se vzorkem, dnes se většinou používají referenční elektrody.

Při změně napětí v obvodu se změní potenciál jen kapkové elektrody (má malý povrch), potenciál rtuťového dna je konstantní (má velký povrch)[§].

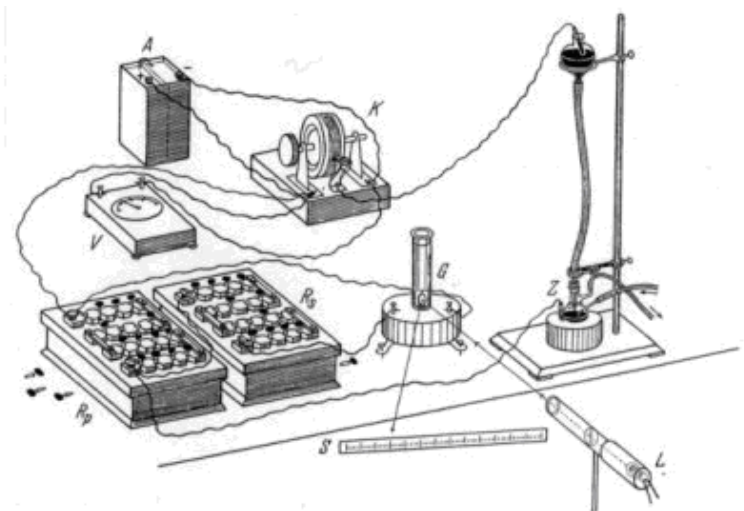
Výhody rtuťové kapkové elektrody oproti jiným elektrodám jsou, že kapková rtuťová elektroda je stále čistá (odkapává, nová kapička se tvoří z nové, čisté rtuti) a neprobíhá na ní elektrolýza vody při používaném napětí (vodík má na rtuti větší rozkladné napětí než kationty kovů).

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

Ⓐ značka ampérmetru

Ⓥ značka voltmetru

Polarografy od počátků polarografie do dnešních dob prošly značným vývojem, jak je patrné ze srovnání na Obr. 6. 33 a Obr. 6. 34.



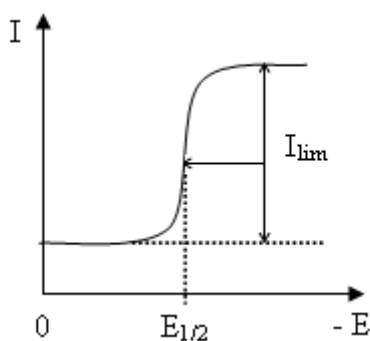
Obr. 6. 33: Jeden z prvních modelů polarografu z r. 1924 [77].



Přenosná Eko-tribopolarografická souprava podle L. Novotného s přenosným počítačem umožňující analytická měření znečištění životního prostředí v terénu.

Obr. 6. 34: Polarograf 21. století [77].

Na polarografickém záznamu $I = f(E)$ vzniká tzv. **polarografická vlna** (Obr. 6. 35).



Výška vlny (udává tzv. **limitní difúzní proud** I_{lim}) je přímo úměrná koncentraci sledovaného druhu iontů c dle rovnice (6. 33) \Rightarrow **kvantitativní analýza** (nutná kalibrace).

Konstanta úměrnosti k závisí na druhu iontů a na experimentálním uspořádání měření:

$$\boxed{I_{lim,i} = k_i c_i} \quad \text{Ilkovičova rovnice} \quad (6. 33)$$

Obr. 6. 35: Polarografická vlna.

Ilkovičova rovnice je základem pro kvantitativní stanovování látek v polarografické analýze.

i označení druhu iontů

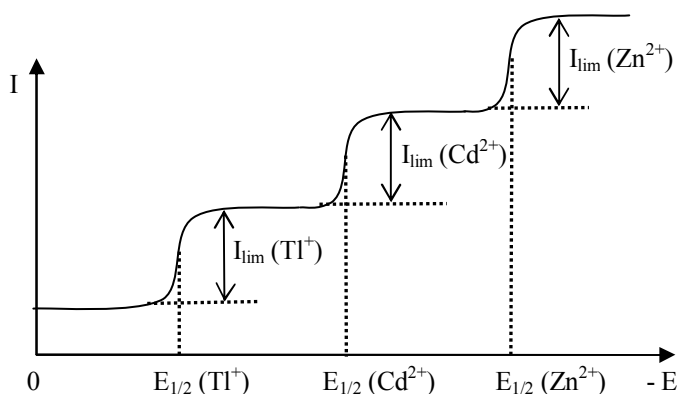
$I_{lim,i}$ limitní difúzní proud pro i -tý druh iontů

k_i konstanta úměrnosti pro dané experimentální uspořádání (nutná je kalibrace) a i -tý druh iontů

c_i látková koncentrace i -tého druhu iontů.

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

Je-li v roztoku více druhů iontů, získáme jako záznam více na sebe navazujících vln – **polarografické spektrum** (Obr. 6. 36).

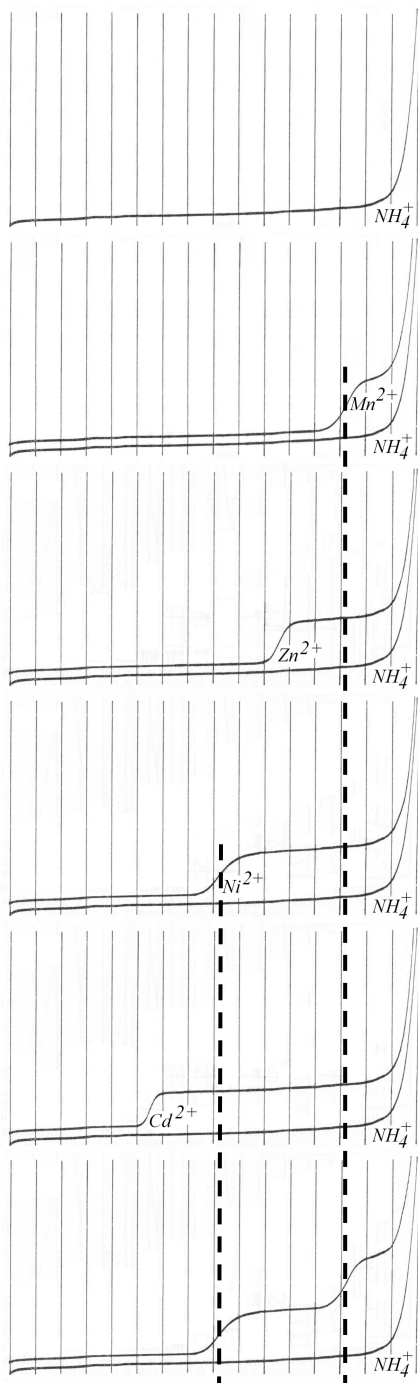


Obr. 6. 36: Příklad polarografického spektra.

Příklad:

Na Obr. 6. 37 – Obr. 6. 42 jsou znázorněny polarografické křivky pro základní elektrolyt (amoniakální pufr^{**}) a postupně ionty Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} a neznámý vzorek. Úkolem je určit, které ionty obsahuje neznámý vzorek.

^{**} Amoniakální pufr ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ a $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$, 1:1)



Obr. 6. 37: Základní elektrolyt.

Obr. 6. 38: Základní elektrolyt + Mn^{2+} .Obr. 6. 39: Základní elektrolyt + Zn^{2+} .Obr. 6. 40: Základní elektrolyt + Ni^{2+} .Obr. 6. 41: Základní elektrolyt + Cd^{2+} .

Obr. 6. 42: Základní elektrolyt + neznámý vzorek.

Řešení:

Jedná se o vlny Ni^{2+} a Mn^{2+} .

Základní elektrolyt: při polarografii je v roztoku nutná přítomnost nadbytku indiferentního (tzv. **základního**) elektrolytu. Důvod je ten, že pro zdárný průběh měření je nutné zajistit dostatečnou elektrickou vodivost vzorku. Protože koncentrace stanovované látky ve vzorku bývá nízká, dosahujeme vodivosti roztoku přidáním jiné iontové látky o velmi vysoké koncentraci. Tato látka (nebo směs látek) se nazývá základní elektrolyt. Často se jako základní elektrolyt používají pufrы – např. amoniakální nebo octanový.

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

Další podrobnosti o polarografii je vhodné nastudovat např. v [59].

6.9 Koroze kovů

Koroze kovů je degradace kovů vlivem vnějšího prostředí (kovy se oxidují uplatněním vlivu vzdušného kyslíku, vlhkosti, oxidu uhličitého, siřičitého apod.)

Typy koroze

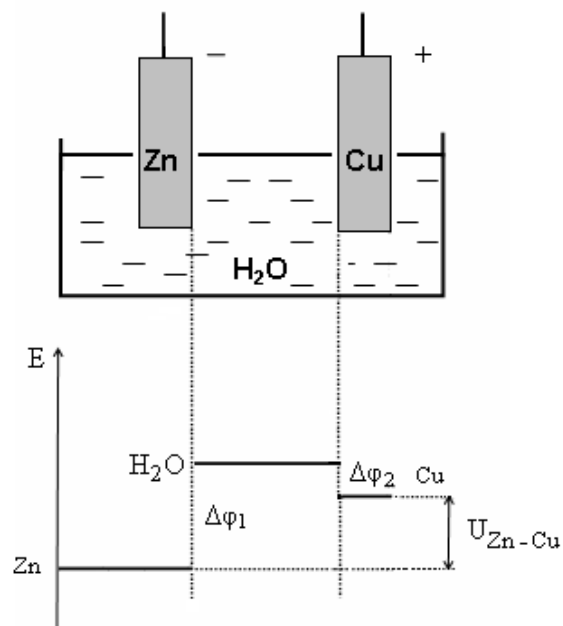
Odlišujeme 2 typy koroze: chemickou a elektrochemickou.

- chemická – způsobena agresivními látkami, např. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$.
- elektrochemická – popsána v následujícím textu.

Příčiny elektrochemické koroze

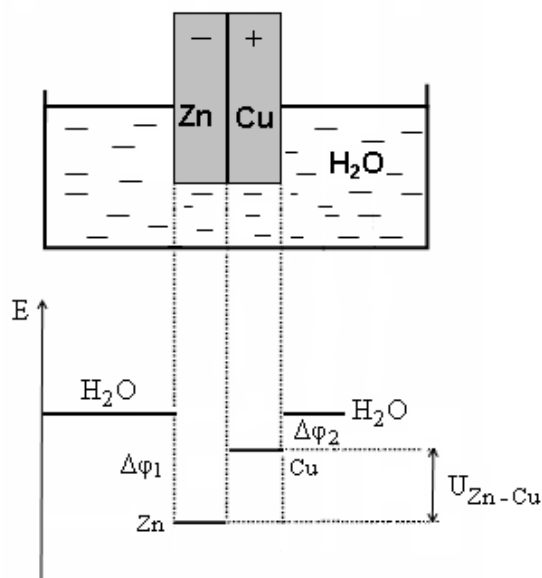
Abychom porozuměli elektrochemické korozi kovů, připomeneme si nejprve chování galvanických článků.

1) galvanický článek



Obr. 6. 43: Galvanický článek.

2) galvanický článek spojený nakrátko



Obr. 6. 44: Galvanický článek spojený nakrátko.

U elektromotorické napětí článku – v obou případech (Obr. 6. 43 i Obr. 6. 44) stejné
 $\Delta\phi$ potenciálový rozdíl na fázovém rozhraní

V článku probíhá chemická reakce $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, přičemž na jednotlivých elektrodách probíhají následující poloreakce:

zinková elektroda (anoda): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ Zn se rozpouští, **koroduje**

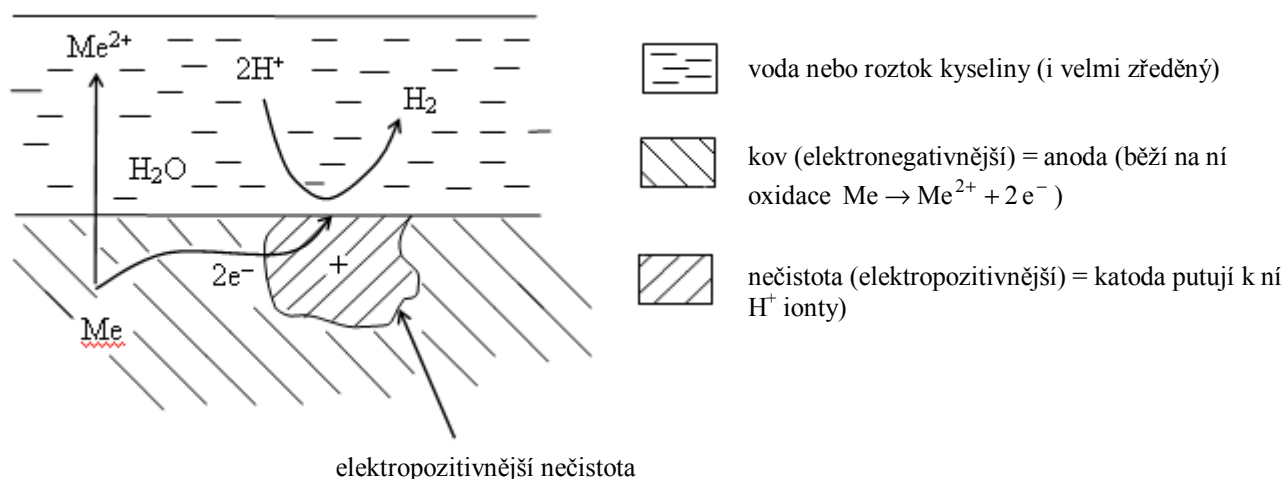
měděná elektroda (katoda): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

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

Elektrochemická koroze kovů

Žádný reálný kov není úplně čistý. Vždy obsahuje určité procento příměsí, případně krystalických poruch. Každou nečistotu či krystalovou poruchu lze pokládat za samostatnou fázi. Na každém fázovém rozhraní vzniká potenciálový rozdíl (viz difúzní potenciál). Pokryje-li se reálný kov vlhkostí, vznikají skupiny *kov – nečistota – voda*, tedy galvanické články spojené nakrátko (srovnej Obr. 6. 44). Koroze v nich běží tak dlouho, dokud je „obvod“ *kov – nečistota – voda* spojený (Obr. 6. 45).

Schématické znázornění elektrochemické koroze:



Obr. 6. 45: Elektrochemická koroze.

Ochrana proti korozi

Proti korozi se lze chránit následujícími způsoby:

a) pomocí laků nebo smaltů

b) pokovením

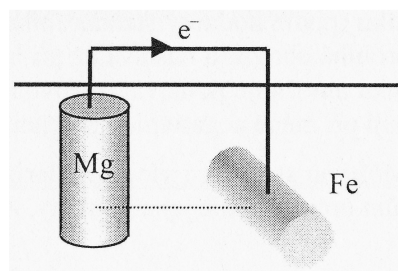
α) ušlechtilejším kovem

Např. Cr nebo Ni nanesený na povrch Fe. Povrch musí být dokonalý niklový či chromový, jinak je ochrana neúčinná. (Povlak se chová jako elektropozitivní nečistota). Při spojení galvanického článku pak dochází k posílení koroze).

β) méně ušlechtilým kovem

Např. Zn nanesený na povrch Fe. Povrch nemusí být dokonalý. Rozpouští se Zn, zatímco Fe je chráněno.

Příkladem elektrochemické ochrany některých objektů může být vodivé zapojení velkých železných objektů (budovy, potrubí, lodě) na zápornější elektrodu (anodu), např. blok hořčíku. Méně ušlechtilý kov se stane anodou. Železo zůstává katodou (nerozpouští se), a tím na něm nemůže docházet k oxidaci.



Obr. 6. 46: Katodická ochrana potrubí [67].

- c) vytvářením ochranných povrchových vrstev = pasivace

Př.: Odrezovač – odstraní se stará rez. Pak reakcí $\text{Fe} + \text{H}_3\text{PO}_4^{\ddagger\ddagger}$ (= podstatná součást odrezovače) vzniká na povrchu nerozpustný fosforečnan (stabilní, dále nereaguje, tedy nekoroduje).

- d) elektrochemicky (aplikací vnějšího napětí) – chráněný kov je katodou, proto se nerozpouští.

6.10 Chemické zdroje elektrického proudu v praxi

Elektrická baterie je kombinací 1 nebo více galvanických článků, používaných k přeměně chemické energie na energii elektrickou.

Galvanické články

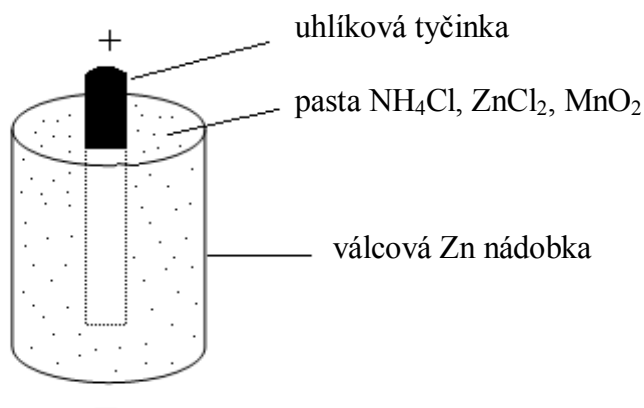
Galvanické články dělíme do 3 skupin: primární, sekundární a palivové.

Primární články

Funkci primárních článků (při vybití znehodnoceny) si vysvětlíme na Leclancheově článku – nejobvyklejší 1,5 V baterie (do baterky).

Schéma článku: $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 \mid \text{MnO}_2 \mid \text{C}$

Uspořádání:

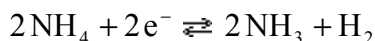
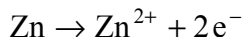


Obr. 6. 47: Leclancheův článek.

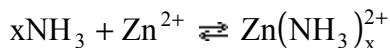
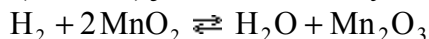
Pozn. Kladný pól je u primárních článků vždy tam, kde přechází střed baterie ven.

^{††} Odrezování pomocí roztoku kyseliny fosforečné – předměty určené k odrezování se ponoří do roztoku následujícího složení: 85% kyselina fosforečná – 237 ml, n-butylalkohol – 37 ml, inhibitor (např. DSB – dibenzylsulfoxid nebo thiomocovina) – 0,2 g, destilovaná voda – 1000 ml [94].

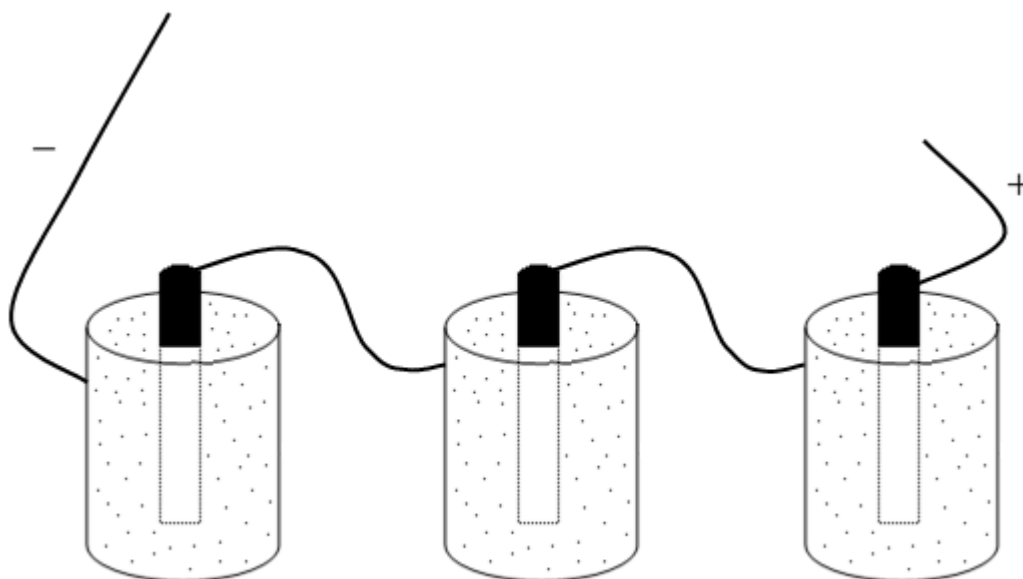
Reakce probíhající v článku:



Produkty (H_2 , NH_3) jsou odstraňovány reakcemi:



Spojením tří Leclancheových článků dostaneme obvyklou plochou baterii (Obr. 6. 48).



Obr. 6. 48: Plochá kapesní baterie – vzniká spojením tří Leclancheových článků.

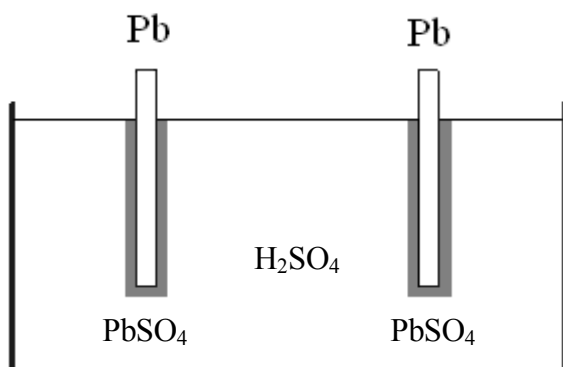
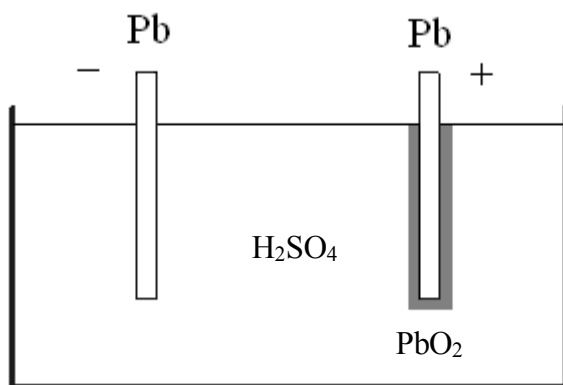
Životnost primárních článků

I kdyby primární články nikdy nebyly vyňaty z originálního balení, mohou při teplotách 20–30 °C ztrácet 8–20 % své původní energie ročně. Tento jev je způsoben bezproudovým průběhem vedlejších chemických reakcí, které v článku probíhají, i když není zapojen do obvodu. Rychlost těchto dějů klesá, pokud jsou baterie skladovány při nízké teplotě. Je však nutno pamatovat na to, že se některé baterie zmrznutím mohou poškodit.

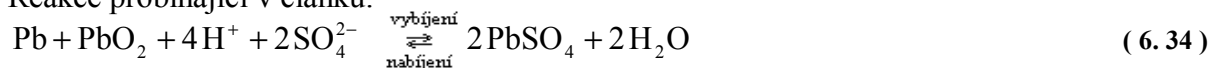
Sekundární články

Funkci sekundárních článků si vysvětlíme na oloveném akumulátoru – používaný v automobilech. Akumulátory je možné vrátit po vybití dodáním elektrické energie do původního stavu a znovu používat jako zdroje.

Olovený akumulátor je galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová. Olovené akumulátory jsou nejpoužívanějším sekundárním elektrochemickým zdrojem energie. Vyrábějí se v kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah. Hlavními výhodami je dobře zvládnutá technologie výroby, relativně nízká cena a vysoký výkon – např. pro startování automobilu by se jiné články než olovené použít prakticky nedaly.

Schéma článku: $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 20} - \text{30\%} \mid \text{PbO}_2 \mid \text{Pb}$ Obr. 6. 49: Vybitý olověný akumulátor – obě elektrody jsou obaleny PbSO_4 [66].Obr. 6. 50: Nabítený olověný akumulátor – katoda je čisté olovo, anoda je pokryta PbO_2 [66].

Reakce probíhající v článku:



Životnost sekundárních článků

Samovybití sekundárních článků je rychlejší než u článků primárních, zejména u článků obsahujících nikl. Čerstvě nabitá nikl-kadmiová baterie ztrácí 10 % své energie během prvních 24 hodin a pak její energie klesá rychlostí cca 10 % měsíčně. Většina článků obsahujících nikl je částečně vybita už při zakoupení v obchodě a před prvním použitím se musejí nabíjet. Moderní lithiové články se vybíjejí pomaleji, ale i přesto jsou v tomto ohledu horší než články primární.

Přestože sekundární články mohou být opakovaně nabíjeny, jsou v každém nabíjecím cyklu částečně znehodnoceny. Články NiMH (nikl + hydrid kovu) mohou být opětovně nabity cca 500–1000x, Nikl-kadmiové baterie vydrží cca 1000 cyklů. Rychlé nabíjení vede k rychlejšímu opotřebování sekundárních článků než pomalé nabíjení. Avšak pokud nabíječka nemá detekci plného nabití baterie, pak může dojít k „přebití“ baterie, které baterii taktéž může poškodit. K degradaci obvykle dochází z toho důvodu, že elektrolyt migruje pryč od elektrody nebo protože odpadává materiál z elektrod. NiCd baterie mají tu stinnou stránku, že by měly být

před opětovným nabitím zcela vybity. Pokud nejsou plně vybity, pak na elektrodách mohou vznikat krystaly, které zmenšují aktivní povrch elektrod a zvyšují vnitřní odpor článku. To snižuje kapacitu baterií a způsobuje „paměťový efekt“ (článek si „pamatuje“, že byl pouze částečně nabit, a rychle se vrací k tomuto stavu. Je proto obtížné nabít jej zcela. Paměťový efekt je typický pro NiCd články, pokud jsou nabíjeny po nedokonalém vybití). Uvedené elektrodové krystaly mohou také způsobovat zkrat v článku. NiMH články paměťovým efektem netrpí. Po skončení životnosti sekundární článek neztrácí svoji funkčnost naráz, ale jeho schopnost opětovného nabíjení klesá postupně.

Autobaterie musejí odolávat poměrně těžkým podmínkám (vibrace, nárazy, horko, zima, ...). Proto jen málo autobaterií vydrží déle než 6 let. Na rozdíl od nikel-kadmiových článků by autobaterie neměly být vybity pod 20 %, protože by pak při opětovném nabíjení jejich vnitřní odpor způsobil zahřívání a poškození článků.

Prodloužení životnosti baterií

Životnost baterií může být prodloužena skladováním baterií při nízké teplotě (chladnička), což zpomalí chemické reakce v nich probíhající. Takové skladování může prodloužit životnost alkalických článků cca o 5 %. Nabíjení sekundárních článků se tímto způsobem může prodloužit z řádově dnů na několik měsíců. Pro dosažení optimálního napětí se pak baterie musí vyhrát na pokojovou teplotu, jinak je jejich výkon podstatně nižší. Z toho důvodu někteří výrobci (např. Duracell) nedoporučují ukládání baterií v chladnu, přestože to objektivně prodlužuje jejich životnost.

Problémy spojené s galvanickými články

Explose

Exploze baterií bývá způsobena špatným použitím nebo špatnou funkcí baterie (např. snahou o opětovné nabití primárních článků nebo zkratováním baterie. U autobaterií dochází k explozím nejčastěji při zkratování. Při přebití navíc autobaterie uvolňují vodík (rozkladem vody z elektrolytu). Za normálních okolností je míra přebití malá a vodík se stačí rozejit v prostoru. Avšak při propojování baterií dvou aut může vysoký proud způsobit rychlý vzrůst množství uvolněného vodíku, který pak může být zapálen jiskrou v blízkosti (např. při odstraňování propojovacích kabelů). Když je sekundární článek opětovně nabit příliš rychle, výbušná směs vodíku a kyslíku může vznikat rychleji než dokáže unikat z prostoru baterie, což vede k nárůstu tlaku a prasknutí baterie. V extrémních případech může kyselina obsažená v baterii prudce vystříknout z obalu baterie a způsobit poranění. Přebití (snaha nabíjet zcela nabitou baterii) může také vést k explozi, vytékání obsahu nebo jinému nevratnému poškození baterie. Může také nevratně poškodit nabíjecí zařízení nebo přístroj, v němž je přebitá baterie následně použita. Baterie může vybuchnout také po vložení do ohně, protože uvnitř jejího zataveného obalu začnou vznikat velké objemy plynů.

Vytékání baterií

Řada chemických látek v galvanických člancích má korozivní nebo toxické vlastnosti (případně obojí). Pokud dojde k vytékání baterie, uvolněné chemikálie mohou být nebezpečné. Např. primární články často obsahují zinkový obal, který současně plní funkci reaktantu i „nádoby na ostatní chemikálie“. Pokud tento typ baterie je vyčerpán, mohou

chemikálie protéct zinkovým obalem i vnějším plastovým nebo kartónovým obalem a ve svém okolí způsobit škodu.

Vztah k životnímu prostředí

Široké použití galvanických článků vede k nutnosti zamyšlení nad dopadem na životní prostředí (např. odpad toxických kovů a jiných nebezpečných chemikálií). V některých případech dochází ke sběru baterií, jejich rozebírání a recyklaci materiálu v nich obsaženého. V USA je od r. 1996 zákaz prodeje baterií obsahujících rtuť, s výjimkou malých knoflíkových baterií. Nefunkční baterie by se neměly vyhazovat do komunálního odpadu (v některých státech je to vysloveně zakázáno, stejně jako je vysloveně zakázáno do komunálního odpadu vyhazovat mobilní telefony).

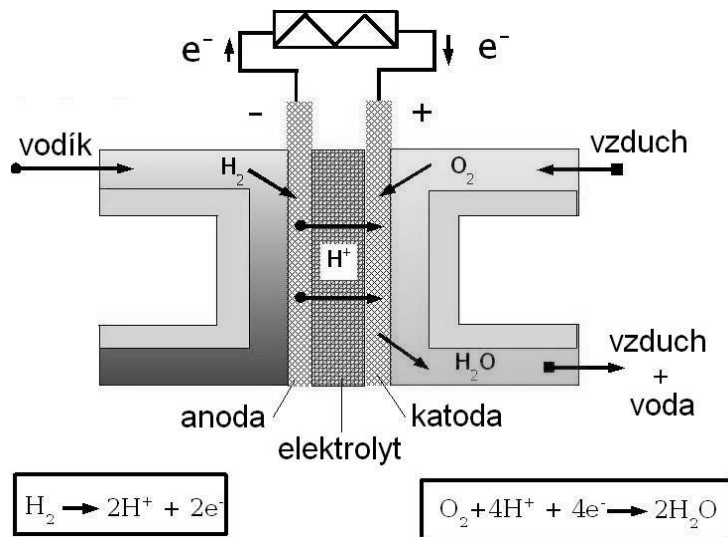
Olověný akumulátor má omezení, které spočívá v tom, že když je vybit – i částečně – a delší dobu v tomto stavu setrvává, pak na jeho elektrodách dochází k prakticky nevratným změnám tzv. sulfataci, která výrazně snižuje jeho kapacitu. Proto poté, co je olověný akumulátor používán, je potřeba ho brzy dobít.

Palivové články

Palivový článek se skládá ze dvou elektrod, které jsou odděleny membránou nebo elektrolytem. K anodě je přiváděno palivo (např. vodík, methan, methanol, kyselina octová, roztok glukózy), které je zde oxidováno. Ke katodě je přiváděno oxidační činidlo (např. kyslík, peroxid vodíku, thiokyanatan draselný), které se zde redukuje. Elektrody jsou většinou zhotoveny z různých kovů, nebo může jít o uhlíkové nanotrubičky. Mohou být potaženy katalyzátorem (např. platinou nebo palladiem), čímž se dosahuje vyšší účinnosti. Jako elektrolyt mohou sloužit různé kyseliny (převážně H_3PO_4) nebo zásady (nejčastěji KOH), keramiky nebo membrány. Dnes je nejpoužívanějším elektrolytem KOH, jeho nevýhodou však je, že se oxidovadlo musí čistit od CO_2 , aby nedocházelo k reakci oxidu uhličitého s elektrolytem, neboť vzniklý uhličitán draselný by přestal plnit funkci elektrolytu. Vznikající elektrické napětí u dnes nejpoužívanějších článků dosahuje nejčastěji hodnot 0,5–0,95 V. Aby se dosáhlo vyššího napětí, zařazuje se více palivových článků do série. Velikost proudu závisí na ploše článku, dnes komerčně dostupné články poskytují přibližně $0,5 \text{ W/cm}^2$.

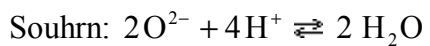
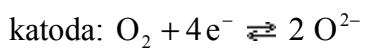
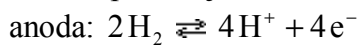
Př.: kyslíkovodíkový (Baronův článek)

Palivo (například vodík) je na anodě katalyticky přeměněno na kationty (v případě vodíku ionty H^+). Uvolněné elektrony jsou navázány anodou a vytváří elektrický proud, který proudí přes elektrický spotřebič ke katodě. Na katodě se oxidační činidlo (většinou kyslík) redukuje na anionty (O^{2-}), a ty pak reagují s H^+ ionty a přeměňují se na vodu.



Obr. 6. 51: Palivový článek [89].

Reakce probíhající v článku:



Výhodou tohoto článku je, že vznikají ekologicky neškodné produkty, naopak nevýhodou manipulace s H_2 .

OBSAH

6. Elektrochemie.....	4
6.1 Elektrolyty	4
Elektrolyty se dělí na:	4
6.2 Disociační konstanta.....	5
6.3 Elektrolyza, Faradayovy zákony	6
Faradayovy zákony.....	6
Využití elektrolyzy	7
Technické využití elektrolyzy	8
6.4 Silné elektrolyty	9
Aktivita a aktivitní koeficienty	9
Debyeova – Hückelova teorie	10
Součin rozpustnosti	13
6.5 Transport iontů v roztocích.....	15
Elektrolytická vodivost.....	15
Typy elektrických vodičů.....	15
Rozkladné napětí	16
Vodivostní měření v chemii.....	16
Elektrický odpor, vodivost, konduktivita.....	16
6.6 Galvanické články a elektrodové děje	20
Základní pojmy, Daniellův článek	21
Termodynamika galvanického článku.....	21
Reakční Gibbsova energie při elektrochemickém ději	21
Beketovova řada	22
Určení rovnovážné konstanty při elektrochemickém ději.....	24
Elektrochemický potenciál	25
Elektrody	26
Přepočet potenciálů.....	32
6.7 Potenciometrie	38
6.8 Polarografie	38
6.9 Koroze kovů.....	42
Typy koroze	42
Příčiny elektrochemické koroze.....	42
Ochrana proti korozi.....	43
6.10 Chemické zdroje elektrického proudu v praxi	44
Primární články	44
Sekundární články	45
Palivové články	48
1. 7. Disperzní soustavy	52
7.1 Typy a charakteristiky disperzních soustav	52
7.1.1 Klasifikace podle velikosti částic dispergované fáze	52
7.1.2 Klasifikace podle tvaru částic dispergované fáze.....	53
7.1.3 Klasifikace podle množství různých velikostí dispergovaných částic	54
7.1.4 Klasifikace podle skupenství dispergované a dispergující fáze	55
7.2 Koloidní roztoky	55
7.2.1 Klasifikace koloidních roztoků	55
7.2.2 Příprava a vlastnosti koloidních roztoků.....	56
a) Fázové koloidy	56
b) Molekulární koloidy	58
7.3 Brownův pohyb.....	59

7.4 Tyndallův jev.....	59
7.5 Ultramikroskop.....	60
7.6 Frakcionace	61
7.6.1 Sedimentace.....	61
7.6.2 Frakcionační zařízení podle Kopeckého	63
7.6.3 Elektroforéza.....	64
a) Elektroosmóza.....	65
b) Potenciál proudění.....	65
c) Sedimentační potenciál.....	66
d) Elektroforéza.....	66
7.6.4 Molekulová síta.....	70
7.6.5 Membránové separační metody.....	72
a) Membránová filtrace	72
b) Dialýza.....	72
7.7 Emulze a pěny	73
7.7.1 Emulze.....	73
a) Klasifikace emulzí.....	73
b) Vytváření emulzí.....	74
c) Zánik emulzí	75
7.7.2 Pěny.....	76
a) Klasifikace pěn.....	76
b) Stabilizace pěn	77
c) Příprava a zánik pěn	77
d) Význam pěn	77
e) Flotace	78
7.8 Aerodisperze.....	78
7.8.1 Komplexní aerodisperze (aerosoly)	79
7.8.2 Význam aerodisperzí (aerosolů)	79
7.8.3 Aerodisperze (aerosoly) a životní prostředí.....	79
7.8.4 Odstraňování aerodisperzí (aerosolů)	80
2. 8. Optické metody.....	81
8.1 Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod.....	81
8.2 Refraktometrie.....	82
Index lomu.....	82
Refrakce.....	83
8.3 Polarimetrie	86
8.4 Molekulová spektra.....	89
Obecné zákonitosti.....	89
Rotační spektra	91
Vibrační spektra (vibračně-rotační spektra).....	94
Elektronová spektra (absorpční spektrofotometrie).....	96
8.5 Fluorescenční analýza	100
8.6 Nefelometrie a turbidimetrie	103
8.7 Nukleární magnetická rezonance (NMR)	103
Vznik spekter Nukleární magnetické rezonance (NMR).....	103
Příklad interpretace ¹ H-NMR spektra	104
Možnosti využití NMR:	106
Elektronová paramagnetická rezonance (EPR).....	106
Použití spektroskopie EPR	106
3. Použité informační zdroje.....	114

Přílohy.....	Chyba! Záložka není definována.
Seznam konstant.....	114
Seznam příloh.....	108
Použité informační zdroje.....	Chyba! Záložka není definována.

7. Disperzní soustavy

S disperzními soustavami se setkáváme v přírodě i v laboratoři velmi často. Jde o takové typy dvoufázových a vícefázových soustav, kde jedna či více fází je rozptýlená v dispergujícím prostředí tak, že tvoří mikroskopické až submikroskopické objekty. Klasifikace disperzních soustav podle velikosti částic dispergované fáze je uvedena v Tab. 7.1.

7.1 Typy a charakteristiky disperzních soustav

7.1.1 Klasifikace podle velikosti částic dispergované fáze

Pro typy a charakterizaci disperzních soustav lze použít kritéria podle H. Staudingera, která jsou uvedena v Tab. 7.1.

Typ disperze	molekulární disperze	mikrodisperze	hrubá disperze
Charakteristický rozměr částic	< 1 nm	1-500 nm	> 500 nm

Označení	pravý roztok	koloidní roztok	—
Pozorovatelnost částic	ne	elektronový mikroskop	mikroskop, oko
Odfiltrování částic	ne	jen tzv. ultrafiltrem ^{††}	filtrem
Osmotický tlak	velký	malý	zanedbatelný
Difúze	snadno	pomalu	ne
Příklad částic dispergované fáze	NH ₃ , glukóza	koloidní zlato, viry	červené krvinky, bakterie aj.

Tab. 7.1: Typy disperzních soustav podle velikosti částic.

Přechod od pravých roztoků k hrubým disperzím je možný *kondenzací* částic, přechod opačným směrem *dispergací*.

a)



b)



Obr. 7.1: Zařízení pro pozorování částic:

- a) mikroskop,
b) elektronový mikroskop.
Převzato z [31], [10].

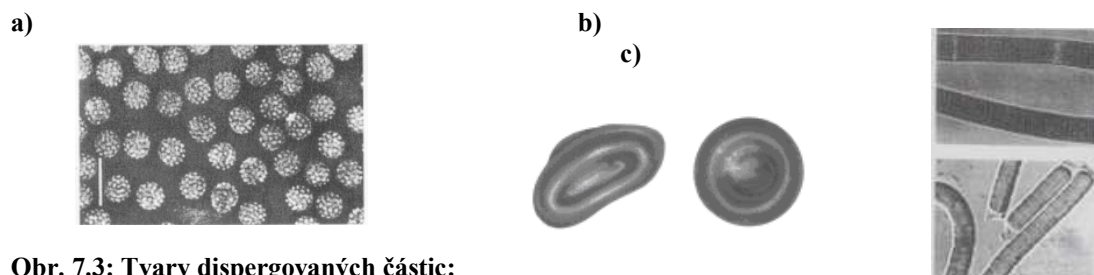
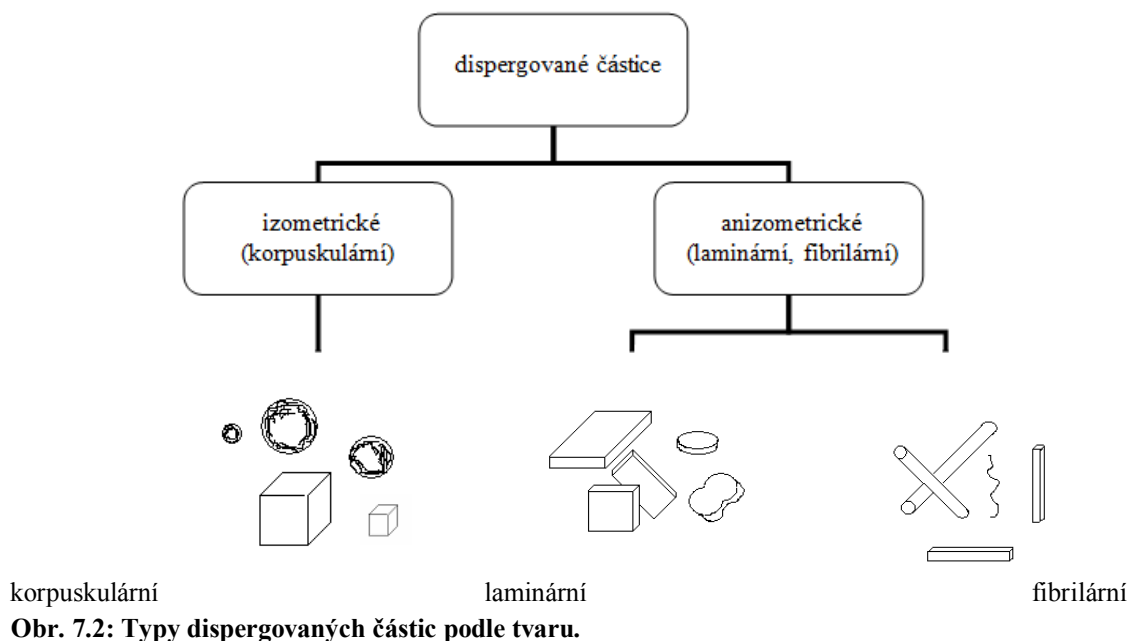
7.1.2 Klasifikace podle tvaru částic dispergované fáze

Jinou možností je klasifikovat disperzní soustavy podle tvaru částic dispergované fáze na:

- soustavy obsahující *izometrické* disperzní částice: jsou vyvinuty ve všech třech rozměrech přibližně stejně, mají tvar korpuskulární
- soustavy obsahující *anizometrické* částice:

^{††} **Ultrafiltry** - jejich strukturu tvoří vrstevnatý systém komůrek, který má vysokou propustnost a přitom umožňuje velmi účinné zachycení i těch nejmenších částic.

- převládají u nich buď dva rozměry (částice jsou zploštělé do tvaru disku, destiček nebo lamel) – laminární
- nebo jenom jeden rozměr (částice jsou protažené do tvaru tyčinek nebo vláken) – fibrilární



Obr. 7.3: Tvary dispergovaných částic:
 a) korpuskulární – lidský virus papilomu (Papovaviridae),
 b) laminární – červené krvinky,
 c) fibrilární – sinice (Cyanobakterie).
 Převzato z [43], [14].

7.1.3 Klasifikace podle množství různých velikostí dispergovaných částic

Kromě výše uvedeného lze disperzní soustavy klasifikovat také podle množství různých velikostí dispergovaných částic na soustavy monodisperzní a polydisperzní. Jejich odlišovací kritérium plyne z Tab. 7.2.

Disperzní soustava	
monodisperzní	polydisperzní
Částice dispergované fáze jsou stejné (téměř stejně) velké. Vzniká uměle za příznivých podmínek, nebo tzv. frakcionací (viz dále).	Částice mají různé velikosti. Vzniká poměrně snadno v přírodě i v laboratoři.

Tab. 7.2: Klasifikace podle množství různých velikostí dispergovaných částic.

7.1.4 Klasifikace podle skupenství dispergované a dispergující fáze

Disperzní soustavy lze klasifikovat také podle skupenství dispergované a dispergující fáze. Mikrodisperzi může tvořit nejen kombinace pevné fáze s kapalnou, ale i jiné dvojice fází, s výjimkou plyn-plyn (v tomto případě vždy jde o molekulární disperzi neboli pravý roztok). Rozdělení disperzních soustav podle fází je uvedeno v Tab. 7.3.

fáze dispergovaná / fáze dispergující	plyn	kapalina	pevná látka
plyn	pravý roztok	aerosol (mlha) <i>Příklad: mlha</i>	aerosol (dým) <i>Příklad: kouř, mrak, jemný prach ve vzduchu</i>
kapalina	pěna <i>Příklad: šlehačka, mýdlová pěna</i>	emulze <i>Příklad: mléko, majonéza, krémy na ruce</i>	sol ^{§§} – koloidní roztok <i>Příklad: barviva</i>
pevná látka	Tuhá pěna <i>Příklad: aerogel, pěnové plasty</i>	Tuhá emulze <i>Příklad: černý fosfor se rtuť^{***}</i>	Tuhý sol <i>Příklad: drahokamy, polodrahokamy, barevná skla</i>

Tab. 7.3: Typy disperzních soustav podle typu nebo počtu fází.

V následujícím textu budou koloidní roztoky, emulze, pěny a aerosoly probrány podrobněji.

7.2 Koloidní roztoky

7.2.1 Klasifikace koloidních roztoků

Podle počtu fází lze koloidní roztoky rozdělit na heterogenní a homogenní soustavy. Přehled vlastností těchto soustav je uveden v Tab. 7.4.

^{§§} **Sol** – označujeme tak systémy obsahující kapalnou disperzní prostředí (suspenze, koloidní roztok). Kapalnou koloidní soustavu se nazývají **soly**. Soly se za jistých podmínek srážejí (koagulují) a vznikají rosolovité útvary nazývané **gely**.

^{***} Přípravuje se dispergováním kovové rtuťi v roztaveném fosforu.

typ koloidních roztoků	fázové koloidy	molekulární koloidy
počet fází	> 1	1
název soustavy	heterogenní	homogenní
stálost koloidu	malá	velká
vznik koloidního roztoku	kondenzací nebo dispergací	rozpuštěním
stabilizace koloidního roztoku	adsorbovanými ionty	solvátovým obalem
vratnost koagulace ^{†††}	nevratně	vratně
vyvolání koagulace	přídavkem soli	přídavkem soli, záměnou rozpouštědla
příklady	Fe(OH) ₃ , As ₂ S ₃ , S ve vodě	roztok klišu nebo želatiny ve vodě

Tab. 7.4: Odlišení fázových a molekulárních koloidů.

7.2.2 Příprava a vlastnosti koloidních roztoků

a) Fázové koloidy

Fázové koloidy lze připravovat buď

- **dispergací z pevné fáze nebo hrubých disperzí:**
 - a) **mechanicky** (drcení, mletí, ...), působení ultrazvuku
 - b) **elektricky** (stejnoseměrný oblouk^{†††}, vysokofrekvenční metoda^{§§§}, katodické rozprašování^{****})
 - c) **peptizace**^{††††}

^{†††} **Koagulace** - shlukování dispergovaných částic vnějším vlivem (např. mechanickým působením, vlivem elektrického pole, při zahřívání a ochlazení) ve větší agregáty tj. částice složené z mnoha molekul.

^{†††} **Ve stejnosměrném elektrickém proudu**, který se vytváří mezi elektrodami z rozprašovaného kovu, ponořenými do vody, lze připravovat hydrosoly kovů. Kov elektrod se při vysoké teplotě oblouku vypaří, jeho páry se ve styku s okolním prostředím ochlazují a kondenzují za vzniku koloidních částic.

^{§§§} **Vysokofrekvenční metoda** využívá střídavý proud o vysokém napětí a frekvenci. Výboj přeskakuje mezi dvěma elektrodami (ponořenými do vody) z kovu, který je dispergován.

^{****} **Katodické rozprašování** – elektrolyza vhodného elektrolytu mezi katodou ve tvaru drátku a anodou ve tvaru destičky. Katodické rozprašování materiálu nastává na katodě.

^{††††} **Peptizace** - převod čerstvé sraženiny, vzniklé koagulací solu, zpět na sol.

V čerstvé sraženině jsou krystalky, které byly původně částicemi solu, od sebe odděleny kapalným filmem a jsou drženy van der Waalsovými silami. V mnoha případech lze tyto čerstvé sraženiny převést zpět na sol -

- **kondenzací z pravých roztoků: při přesycení roztoku**
 - a) změnou fyzikálně-chemických podmínek (teploty, tlaku nebo změnou složení rozpouštědla) – látka určená k převedení do solu se rozpustí ve vhodném rozpouštědle a pak se roztok smísí s jinou kapalinou, v níž je uvedená látka nerozpustná

Příklad: koloidní síra se připravuje vkapáváním alkoholického roztoku síry do vody.

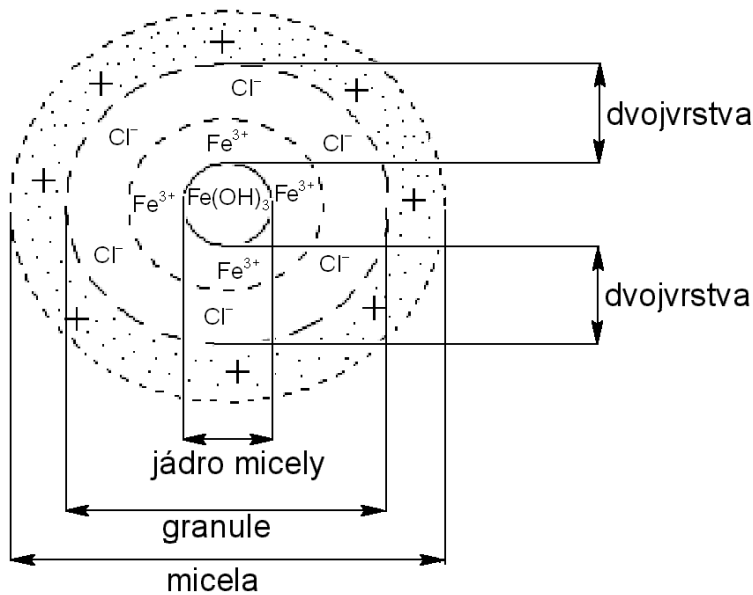
- b) **chemickou přeměnou rozpuštěné látky** na jinou látku, v daném disperzním prostředí nerozpustnou – reakce srážecí, redukční, hydrolytické, výměnné atd.

Pro stabilizaci fázových koloidů lze použít tzv. ochranné koloidy. Jsou to např. vodné roztoky želatiny a sacharidů, jejichž molekuly se adsorbují na povrch částic fázového koloidu. Tím částice nabývá charakteru koloidu molekulárního.

Útvary tvořené částicemi fázového koloidu

Částice fázového koloidu jsou útvary, jejichž jádro tvoří dispergovaná látka. Na toto jádro se adsorbují ionty a k nim ionty opačného náboje - tzv. protiionty.

Adsorbované ionty a elektrostaticky vázané protiionty tvoří tzv. dvojvrstvu. Jádro a dvojvrstva tvoří granuli. Ta spolu s přilehlou vrstvou roztoku, kompenzující náboj granule, se nazývá micela.



Obr. 7.4: Struktura částic fázových koloidů.

Kritická micelární koncentrace

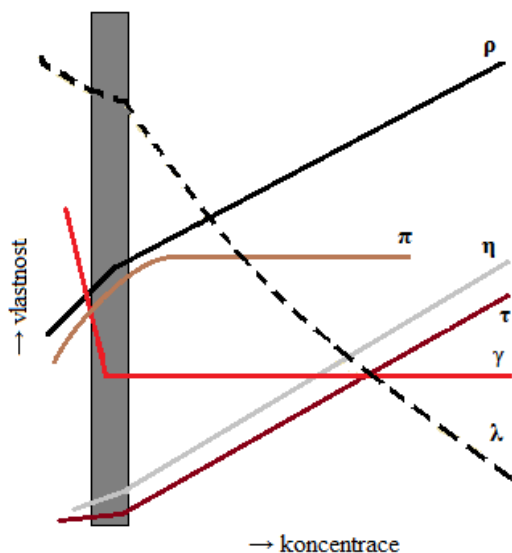
peptizovat. Výběr vhodného postupu při peptizaci záleží na podmínkách, za kterých došlo ke koagulaci solu. Peptizaci je možno provést:

- promýváním sraženiny čistou vodou
- přidávkem elektrolytu, který má ion schopný vytvořit na povrchu micely stabilizující elektrickou dvojvrstvu (po promytí sraženiny čistou vodou)

Je-li v roztoku nižší koncentrace dispergované látky než tzv. *kritická micelární koncentrace*, micely nevznikají. Ionty v roztoku jsou v takovém případě volně pohyblivé a elektrická vodivost roztoku je „dobrá“. Při překročení *kritické micelární koncentrace* c_k vznikají micely a vážou v sobě ionty. Ty se tím stávají málo pohyblivými a elektrická vodivost roztoku při vzniku micel proto prudce klesá.

Při kritické micelární koncentraci se v důsledku vzniku micel mění i mnohé další fyzikálně-chemické vlastnosti roztoků. Na Obr. 7. 5 je schematicky ukázán průběh některých fyzikálně-chemických vlastností v závislosti na koncentraci pro vodné roztoky dodecylsulfátu sodného.

Kritická micelární koncentrace



Obr. 7.5: Koncentrační závislost vybraných fyzikálních vlastností vodného roztoku dodecylsulfátu sodného. Převzato z [30].

ρ - hustota
 π - osmotický tlak
 η - viskozita,
 τ - turbidita^{****}
 γ - povrchové napětí, λ - molární vodivost

b) Molekulární koloidy

Molekulární koloidy vznikají rozpouštěním vysokomolekulárních organických látek např. bílkovin, nukleových kyselin, polysacharidů, kaučuků, polyesterů, ... ve vhodném rozpouštědle (vodě, benzenu, chloroformu, ...).

Struktura částic molekulárních koloidů

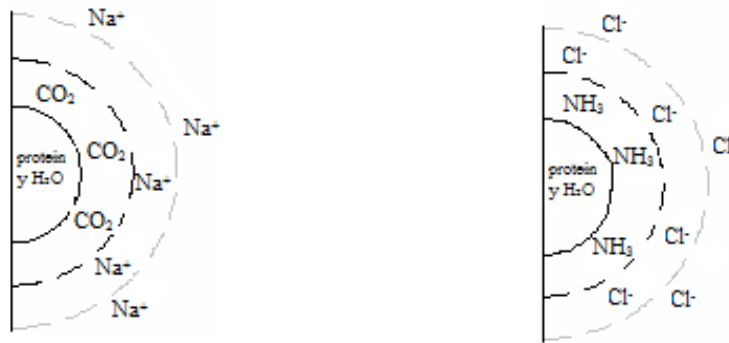
je podobná jako u fázových koloidů (jádro, granule, micela). Tvar jádra je určen chemickou strukturou makromolekuly a může být korpuskulární až fibrilární. Náboj jádra u molekulárních koloidů obsahuje ionizované funkční skupiny, např. $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$. Také u molekulárních koloidů vzniká adsorpce a vazbou protiiontů na povrchu jádra elektrická dvojvrstva.

Obal u těchto koloidů je solvátový (= molekuly rozpouštědla). Lze ho narušit vytěsněním rozpouštědla buď nadbytkem soli (vysolením) nebo záměnou rozpouštědla.

a)

b)

^{****}**Turbidita** - míra energie, která se při průchodu světelného paprsku vrstvou disperze o jednotkové tloušťce rozptýlí do stran od původního směru průchodu paprsku. Více viz turbidimetrie

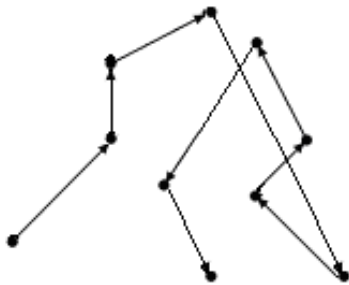


Obr. 7.6: Schéma micely molekulárního koloidu
 a) s kladným nábojem v kyselém prostředí,
 b) se záporným nábojem v prostředí alkalickém.
 Převzato z [11].

7.3 Brownův pohyb

Pro koloidní částice je typický chaotický pohyb, nazvaný po jeho objeviteli **Brownův pohyb**. Tento pohyb souvisí s tím, že na koloidní částici naráží molekuly disperzního prostředí, pohybující se tepelnými pohyby. Intenzita pohybu roste s teplotou a se zmenšujícími se rozměry částic. Protože nárazy molekul na koloidní částici jsou náhodné, vzniká obvykle nenulový moment síly, která částici posune v prostoru o náhodnou dráhu v náhodném směru.

Brownův pohyb poprvé zaznamenal v roce 1827 biolog Robert Brown, když pozoroval chování pylových zrněk ve vodě. Aby vyloučil možnost, že pohyb je projevem případného života, opakoval experiment s částicemi prachu. Podstatu tohoto jevu objasnil v roce 1905 Albert Einstein, který vycházel z kinetické teorie látek.



Obr. 7.7: Brownův pohyb jedné částice.
 Převzato z [45].

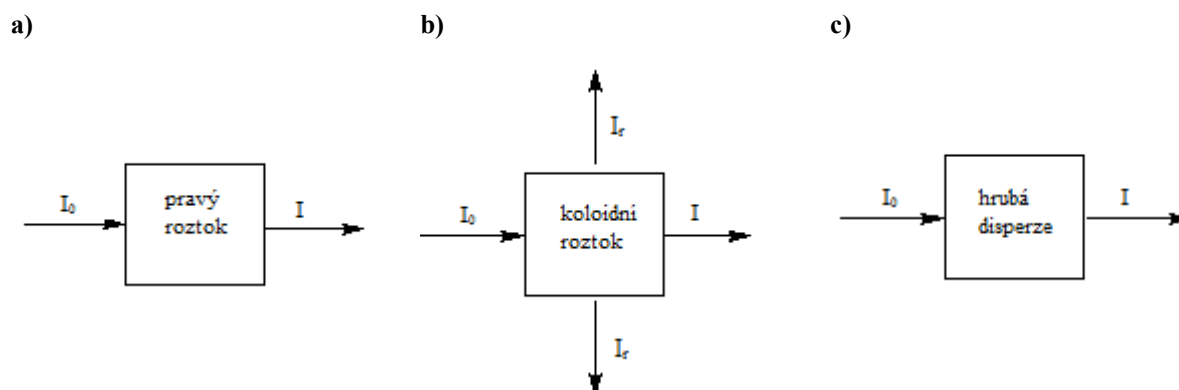
7.4 Tyndallův jev

Koloidní částice sice nejsou obvykle pozorovatelné v optickém mikroskopu, ale přesto se světlem interagují, mohou absorbovat světlo podobně jako pravé roztoky, ale navíc na nich dochází i k **rozptylu světla** – fotony po dopadu na koloidní částice mění směr svého pohybu, takže světlo se po průchodu koloidní soustavou šíří všemi směry, nejen ve směru původního paprsku světla, ale i ve směru kolmém k původnímu paprsku (Obr. 7.8). Pro koloidy je rozptyl světla velmi charakteristický.

Koloidní částice pak lze pozorovat např. v ultramikroskopu jako zářící body na temném pozadí.

V běžném životě můžeme rozptyl světla pozorovat např. při rozsvícení předních světel auta v mlze.

První popis rozptylu světla na částech koloidních roztoků podal Tyndall - po něm byl zmíněný efekt nazván **Tyndallův jev**.



Obr. 7.8: Interakce světla s různými typy disperzních soustav.

I_0 vstupující záření

I vystupující záření

I_r rozptýlené záření

Kromě Tyndallova jevu existují i jiné mechanismy vzniku rozptylu světla (tzv. **Rayleighův rozptyl**^{§§§§} a tzv. **Ramanův rozptyl**^{*****}), které s Tyndallovým jevem nemají nic společného.

7.5 Ultramikroskop

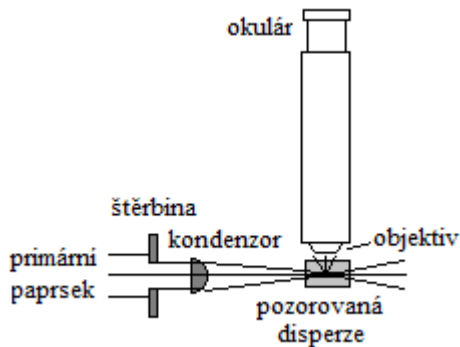
Toto zařízení využívá **Tyndallův jev**, jehož podstatou je rozptyl světla na koloidních částicích.

Rozptyl světla obecně závisí na velikosti částic (velké částice rozptylují světlo více než malé) a na vlnové délce dopadajícího světla (kratší vlnové délky jsou rozptylovány více - modré nebe, červánky).

Schéma ultramikroskopu je znázorněno na Obr. 7.9, fotografie přístroje je na Obr. 7.10.

^{§§§§} **Rayleighův rozptyl** je pružný rozptyl optického záření na částicích o velikosti řádově menší, než je o vlnová délka dopadajícího záření. Vlnová délka záření se při Rayleighovu rozplylu nemění, intenzita rozptýleného záření však závisí na vlnové délce.

^{*****} **Ramanův rozptyl** je jev vznikající při interakci fotonů dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů nebo molekul. Rozptýlené záření má jinou vlnovou délku (resp. energii fotonů) než dopadající záření.



Obr. 7.9: Schéma štěrbinového ultramikroskopu
Převzato z [3].



Obr. 7.10: Ultramikroskop
Převzato z [47].

Ultramikroskop je mikroskop v takovém uspořádání, že pozorovaný materiál je osvětlován ze zdroje světla umístěného v pravém úhlu k rovině objektivu a fokusován těsně pod objektiv (Obr. 7.9).

7.6 Frakcionace

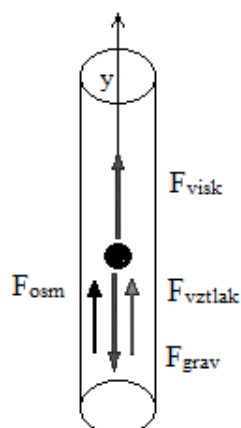
je proces, u kterého dochází k dělení směsí látek obvykle podle velikosti částic na frakce. V následujícím textu bude probráno níže uvedených 5 způsobů frakcionace:

- Sedimentace
- Frakcionace dle Kopeckého
- Elektroforéza
- Molekulová síta
- Membránová filtrace

7.6.1 Sedimentace

Pro koloidní soustavy stejně jako pro jiné soustavy platí, že soustava se snaží dosáhnout rovnovážného stavu, v němž je chemický potenciál každé látky v celé soustavě stejný. Koloidní částice se proto (obdobně jako molekuly rozpuštěné látky v pravém roztoku) snaží dosáhnout svého rovnoměrného rozptýlení v celém objemu soustavy. Proti tomu ovšem působí u velkých částic podstatnou měrou tíhové pole a takové částice se pak usazují na dně nádoby - **sedimentují**. Dalším faktorem ovlivňujícím pohyb částic v roztoku je viskozita prostředí. Se vzrůstající viskozitou dochází k většímu tlumení pohybu částic.

Vlivem gravitace resp. tíhového zrychlení se částice zpočátku pohybuje zrychleně - při malých rychlostech převyšuje tíhová síla, zmenšená o vztlak. Se zrychlováním pohybu úměrně vzrůstá i brzdící síla a v určitém okamžiku se síly vyrovnají.



Obr. 7.11: Síly působící na částice při sedimentaci. Převzato z [3].



Obr. 7.12: Laboratorní centrifuga. Převzato z [27].

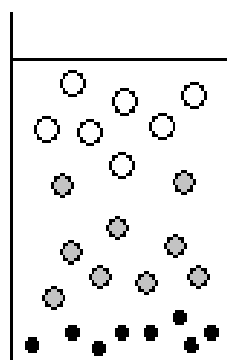
Zrychlená sedimentace se provádí v laboratořích pomocí laboratorních odstředivek, velmi silných odstředivých polí se dosahuje tzv. centrifugách (Obr. 7.12).

Na částice při sedimentaci působí tyto síly:

- 1) tíhová síla (případně odstředivá síla při použití centrifugy^{†††††}) F_{grav}
- 2) brzdící síla – působí proti pohybu částic ve viskózním prostředí (pro částice tvaru koule je velikost této síly popsána Stokesovým zákonem) F_{visk}
- 3) Archimedova vztlaková síla F_{vztlak}
- 4) Osmotická síla – proti usazování částic působí difúze F_{osm}

Jsou-li sedimentující částice **malé a mají-li velkou hustotu**, budou se částice v rovnováze nacházet převážně na dně nádoby.

Jsou-li sedimentující částice **velké a s malou hustotou**, budou se částice vznášet v roztoku. Mezi všemi silami se ustaví rovnováha. Nastane tzv. **sedimentační rovnováha** (Obr. 7.13).



Obr. 7.13: Poloha různých částic v koloidním roztoku při sedimentační rovnováze.

Tmavost částic symbolicky vyznačuje hustotu: čím tmavší barva částice, tím má částice větší hustotu.

Pokud je v koloidním roztoku směs částic o různých rozměrech nebo hustotách, budou se při sedimentační rovnováze každé částice nacházet v takové výšce, která jim „vyhovuje“ (na tom je založen jeden z principů frakcionace polydisperzních směsí).

^{†††††} **Centrifuga** nebo též **laboratorní odstředivka** je zařízení určené především k oddělení různých látek pomocí odstředivé síly. Její použití v laboratořích je velmi širokého záběru od zdravotnických zařízení (sedimentace krve) až po biotechnologická pracoviště (separace biomasy).

Molární hmotnost ve vztahu k sedimentační rovnováze v centrifuze:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - \rho_0 V') \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad (7.1)$$

M..... molární hmotnost dispergované látky (g mol^{-1})

c_1, c_2 ... koncentrace studované látky ve vzdálenosti x_1, x_2 od osy rotace (obě koncentrace musejí být stejného typu, např. hmotnostní procenta, a musejí být dosazeny ve stejných jednotkách)

V' specifický objem dispergované fáze ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$)

ω úhlová rychlost rotace centrifugy (s^{-1})

x_1, x_2 ... vzdálenosti studovaných míst od osy rotace (m)

T termodynamická teplota

ρ_0 hustota disperzního prostředí (kg dm^3)

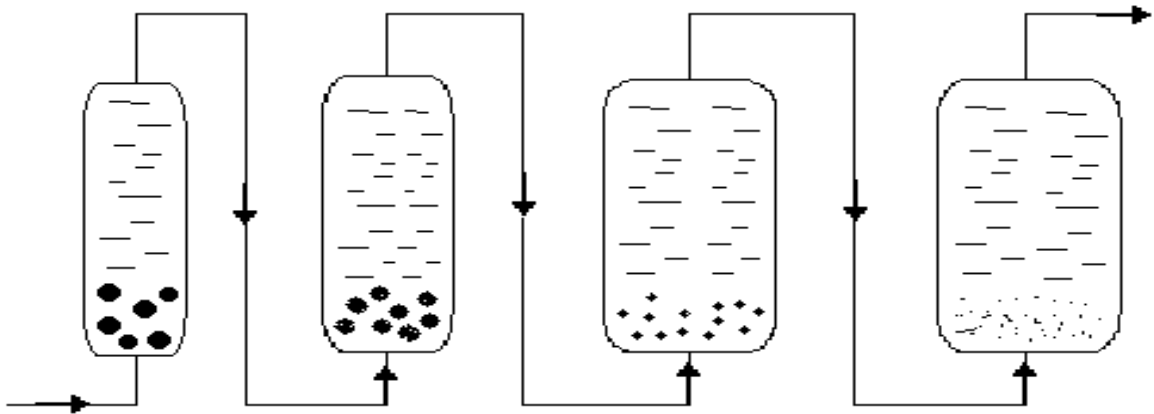
R molární plynová konstanta

7.6.2 Frakcionační zařízení podle Kopeckého

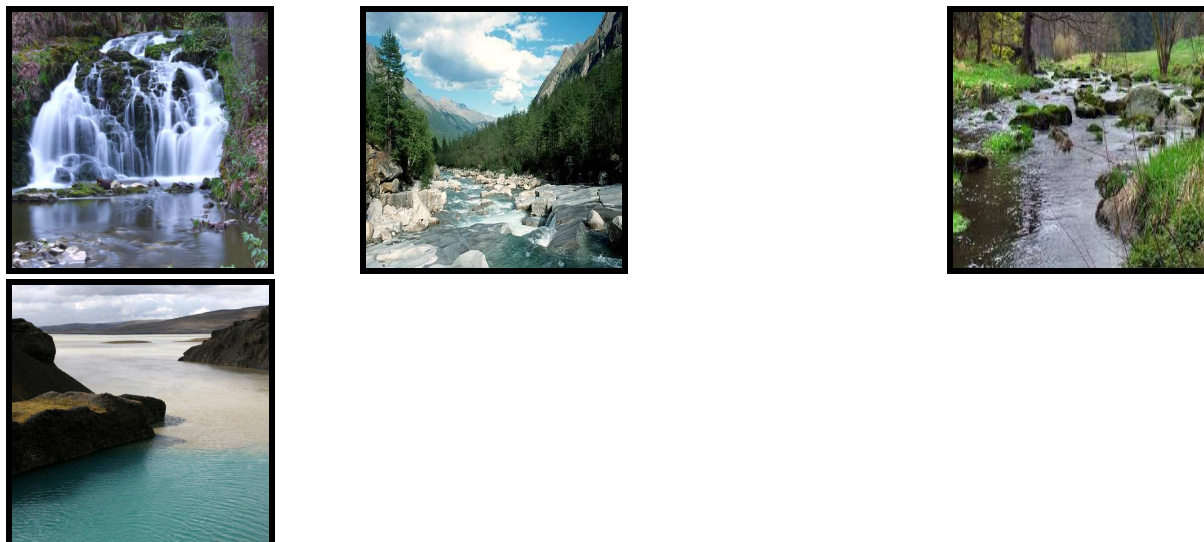
Je to soustava válců s rostoucím průřezem, kterým je protlačována disperzní soustava.

Analogie: Pohyb kamení, písku a drobných částic v řece. Tak, kde je koryto nejužší a voda teče nejrychleji (horský potok) unášejí s sebou všechny částice kromě největších kamenů (analogie levého válce číslo jedna Obr. 7.14a). Čím je koryto širší a voda teče pomaleji, tím menší částice mohou sedimentovat, až nakonec v ústí řeky sedimentuje nejmenší bahýnko (z analogie čtvrtého válce Obr. 7.14a).

a)



b)



Obr. 7.14: Schéma zařízení pro frakcionaci hrubých disperzí podle Kopeckého

- a) schéma zařízení,
- b) příklad analogie v přírodě.

Příklady použití v praxi:

- v čističkách odpadních vod
- k laboratorním rozborům půdních vzorků

7.6.3 Elektroforéza

Na každém fázovém rozhraní vždy vzniká určitý potenciálový rozdíl $\Delta\phi$ (viz kapitola Elektrochemie). Je tomu tak i u soustav tvořených pevnou a kapalnou fází.

Z toho plyne, že:

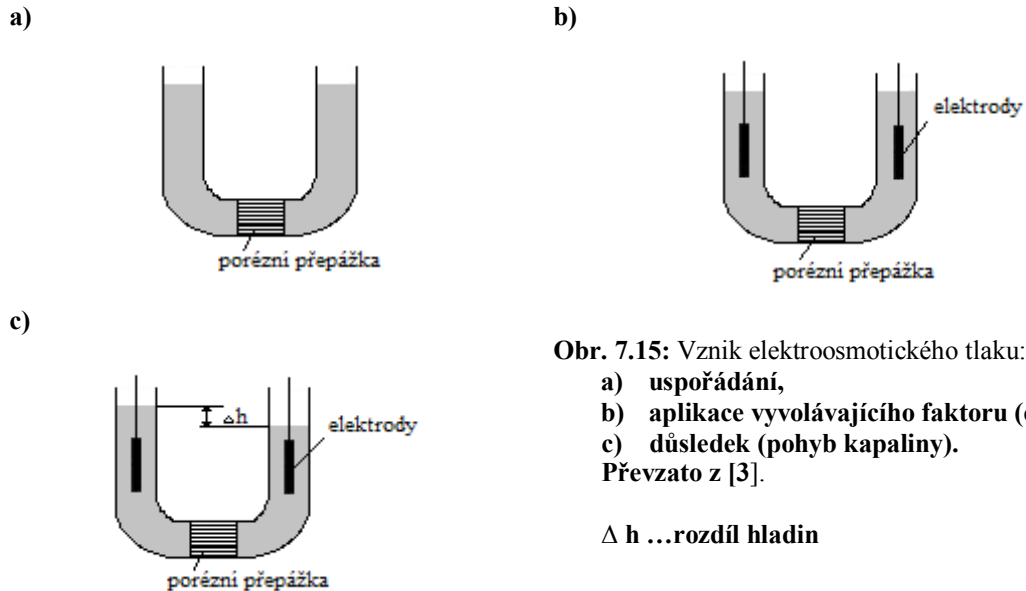
- 1) dispergované částice (tuhé) mají jiný elektrický potenciál než fáze dispergující (kapalina) \Rightarrow po aplikaci elektrického pole na disperzní roztok se tuhé částice pohybují jinam než kapalina resp. při uvedení částic do pohybu vznikne mezi konci sedimentační nádoby elektrické napětí. Na tomto principu jsou založeny jevy *sedimentační potenciál* a *elektroforéza* (viz dále).
- 2) kapalina v kapiláře má jiný elektrický potenciál než kapilára \Rightarrow po aplikaci elektrického pole se kapalina v kapiláře začne pohybovat resp. při protlačování kapaliny kapilárou vzniká mezi konci kapiláry elektrické napětí. Na tomto principu jsou založeny jevy elektroosmóza a potenciál proudění.

Z výše uvedených důvodů dochází k tzv. elektrokinetickým jevům, ke kterým náleží:

- Elektroosmóza
- Potenciál proudění
- Sedimentační potenciál
- Elektroforéza

- a) **Elektroosmóza:** Prochází-li elektrický proud kapalinou v kapiláře, je tato kapalina uvedena do pohybu.

K elektroosmóze dochází v zařízení na Obr. 7.15, v němž jsou elektrodové prostory odděleny porézni přepážkou. Po aplikaci elektrického napětí se pak kapalina uvede do pohybu v důsledku toho kapaliny prostoru u jedné elektrody přibývá a u druhé ubývá.



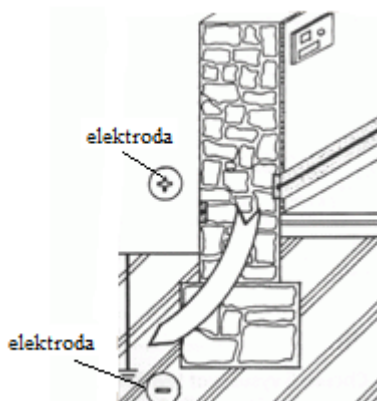
Obr. 7.15: Vznik elektroosmotického tlaku:

- a) uspořádání,
 b) aplikace vyvolávajícího faktoru (el. pole),
 c) důsledek (pohyb kapaliny).
 Převzato z [3].

Δh ...rozdíl hladin

Využití elektroosmózy

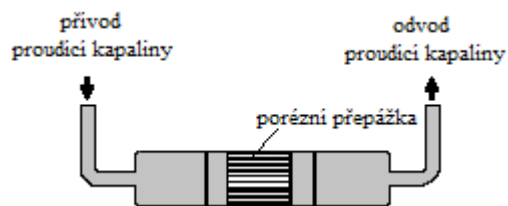
Elektroosmóza se využívá například k odvodňování málo propustných zemin a k vysoušení zdiva zvlhlého kapilární vlhkostí (Obr. 7.16). Vysoušení se provádí napětím 2,1 V, při němž se pohybují molekuly vody bez elektrolýzy ke katodě. Tam je možno použít mechanické vyloučení vody.



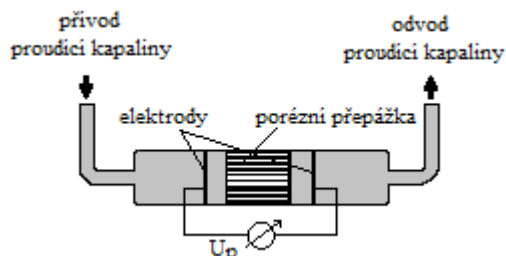
Obr. 7.16: Elektroosmotické vysoušení zdiva.
 Převzato z [13].

- b) **Potenciál proudění:** Je-li roztok elektrolytu protlačován kapilárou, vzniká na opačných koncích roztoku (tj. mezi oběma konci kapiláry) elektrické napětí.

- a) b)



c)



Obr. 7.17: Schéma uspořádání při měření potenciálu proudění:

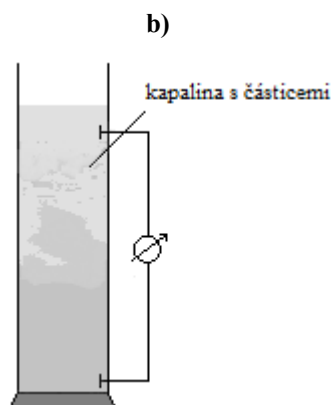
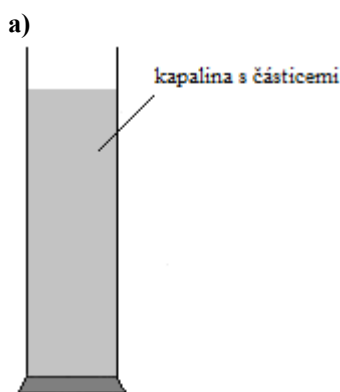
- uspořádání,
- aplikace vyvolávajícího faktoru (proudění kapaliny),
- důsledek (vznik el. napětí).

Převzato z [3].

Up ... vznikající potenciálový rozdíl

∅ ... měřicí přístroj

- c) **Sedimentační potenciál:** Jsou-li dispergované částice uvedeny do uspořádaného pohybu (např. sedimentací), vznikne mezi konci sloupce kapaliny s těmito částicemi potenciálový rozdíl, zvaný sedimentační potenciál.



Obr. 7.18: Schéma uspořádání při měření sedimentačního potenciálu

- uspořádání,
- aplikace vyvolávajícího faktoru - sedimentace, důsledek (el. napětí).

Převzato z [3].

Příkladem vzniku sedimentačního potenciálu je vertikální pohyb mraků, kde mohou vznikat elektrická pole s potenciálovým spádem až 30 kV/m, vedoucí ke vzniku blesků při bouři.

- d) **Elektroforéza:** Je-li na koloidní roztok vloženo elektrické napětí, dojde k pohybu dispergovaných částic. Tento jev zvaný elektroforéza je základem celé řady elektroanalytických metod

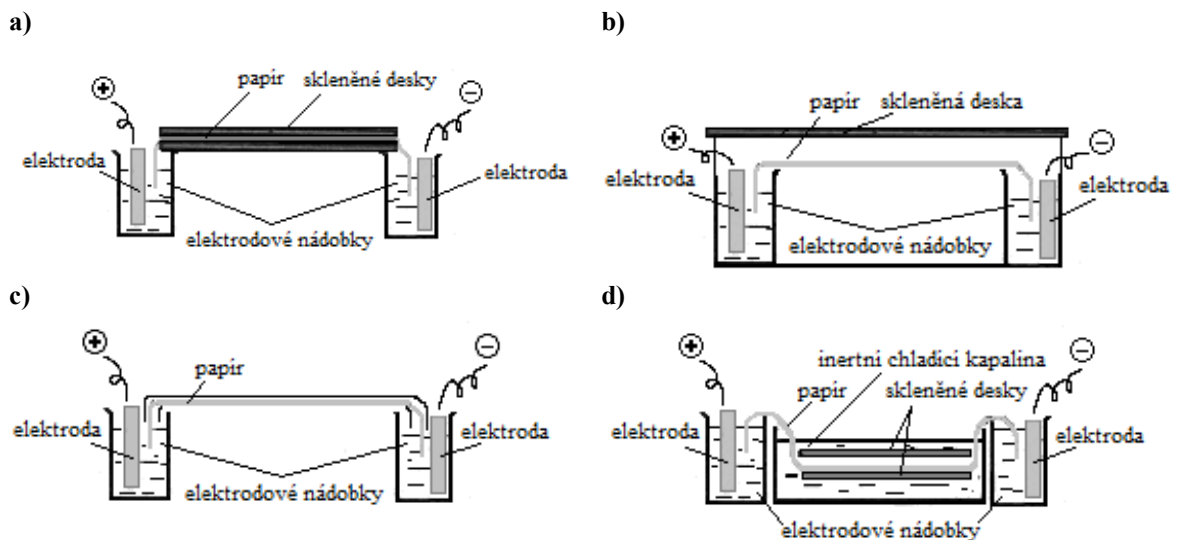
a využívá se kromě chemických oborů i v jiných vědních oborech, např. molekulární biologii nebo v genetickém inženýrství.

Následující text velmi stručně popíše několik vybraných způsobů provedení elektroforézy.

Papírová elektroforéza

Při papírové elektroforéze nejčastěji používáme obvyklé chromatografické papíry. Papír je vhodným prostředím pro dělení nízkomolekulárních látek, aminokyselin a oligopeptidů.

Různé typy uspořádání papírové elektroforézy jsou znázorněny na Obr. 7.19.



Obr. 7.19: Schéma možných uspořádání elektroforézy na papíře:

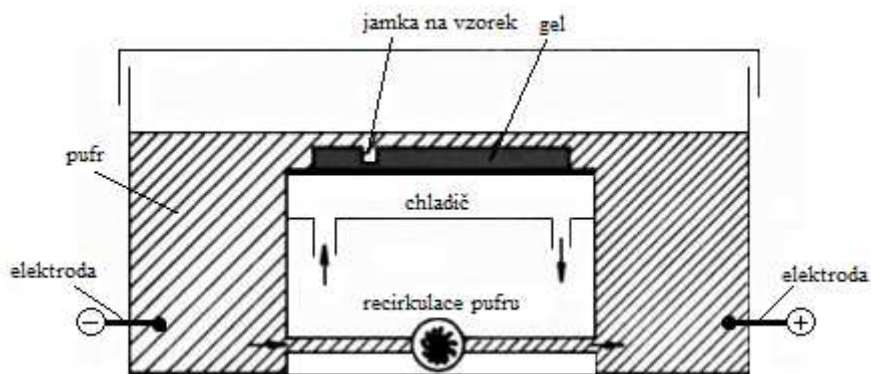
- a) papír je stisknut mezi skly,
- b) papír visí ve vlhké komůrce,
- c) papír je napnut v malé vlhké komůrce, kde nastává rychlé sycení par,
- d) papír je ponořen do inertní kapaliny, která účinně odvádí teplo.

Převzato z [41].

Gelová elektroforéza

Přístroje pro gelovou elektroforézu lze rozdělit na dva základní typy:

- a) horizontální (Obr. 7.20)
- b) vertikální (Obr. 7.21 a Obr. 7.22)

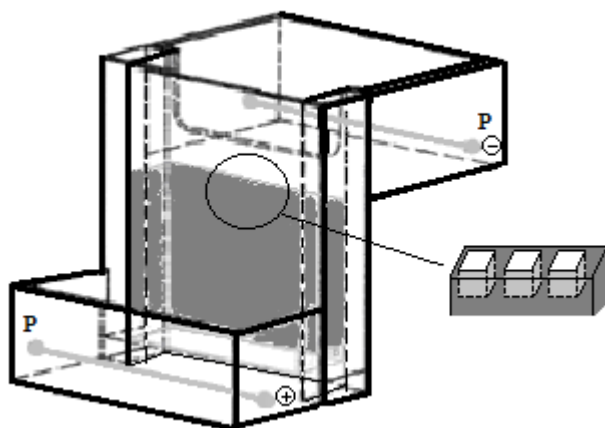


Obr. 7.20: Horizontální elektroforéza s recirkulací pufru.
Převzato z [41].

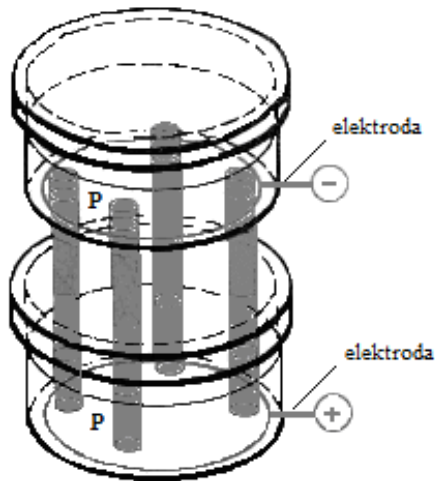
Oběma typům je společné to, že elektrodové nádoby jsou co možná největší, aby se při průchodu elektroforézy neuplatňovaly změny složení základního roztoku (obvykle pufr) u elektrod. Gel má buď tvar plošné vrstvy, nebo je umístěn ve válcových trubičkách. Elektrody jsou obvykle platinové.

Poznámka:

Vzorek se nanáší při vertikálním uspořádání do vrchní části trubiček nebo do zářezů v plošném gelu, v horizontálním uspořádání do obdélníkových jamek, které nesmí dosahovat až k chlazené podložce. Vzorek obsahuje obvykle koncentrovaný roztok sacharózy nebo glycerolu, čímž je zvýšena jeho hustota proti pufru. To je důležité proto, aby vzorek při nanášení klesl na dno jamky.



Obr. 7.21: Vertikální elektroforéza s plošným gelem.
Převzato z [41].
Gel na obrázku je znázorněn šedou barvou a označení P znamená pufr. Na vrchu gelu jsou jamky na vzorek (šedě) též viz detail.

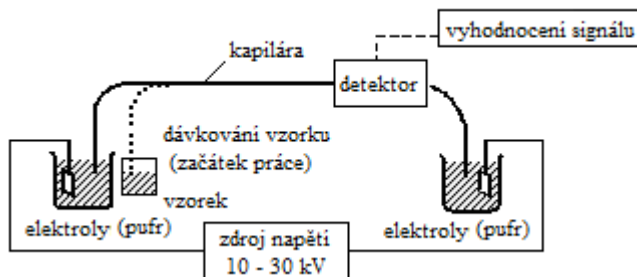


Obr. 7.22: Vertikální elektroforéza s gelem v trubičkách.
Převzato z [41].

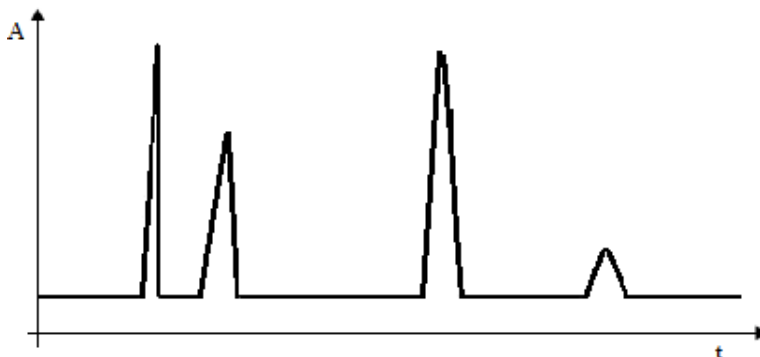
Šedou barvou jsou znázorněny trubičky s gelem. Označení P znamená pufr.

Kapilární elektroforéza

Kapilára je naplněna základním elektrolytem, který vede proud. Její konce jsou ponořeny do zásobníků s elektrolytem. Do těchto zásobníků jsou ponořeny také elektrody z inertního materiálu (platina). Mezi elektrody se aplikuje vysoké napětí (10 - 30 kV). Malý objem vzorku se dávkuje do konce kapiláry. Kapilára prochází přes detektor, obvykle fotometrický (sledování absorpce záření vzorkem). Záznam závislosti odezvy detektoru na čase se nazývá elektroforegram (Obr. 7.24). Elektroforegram je podobný chromatogramu. Poloha píků určuje typ látky procházející přes detektor, plocha pod píky její množství/koncentraci.



Obr. 7.23: Schéma zařízení pro kapilární elektroforézu.
Převzato z [25].

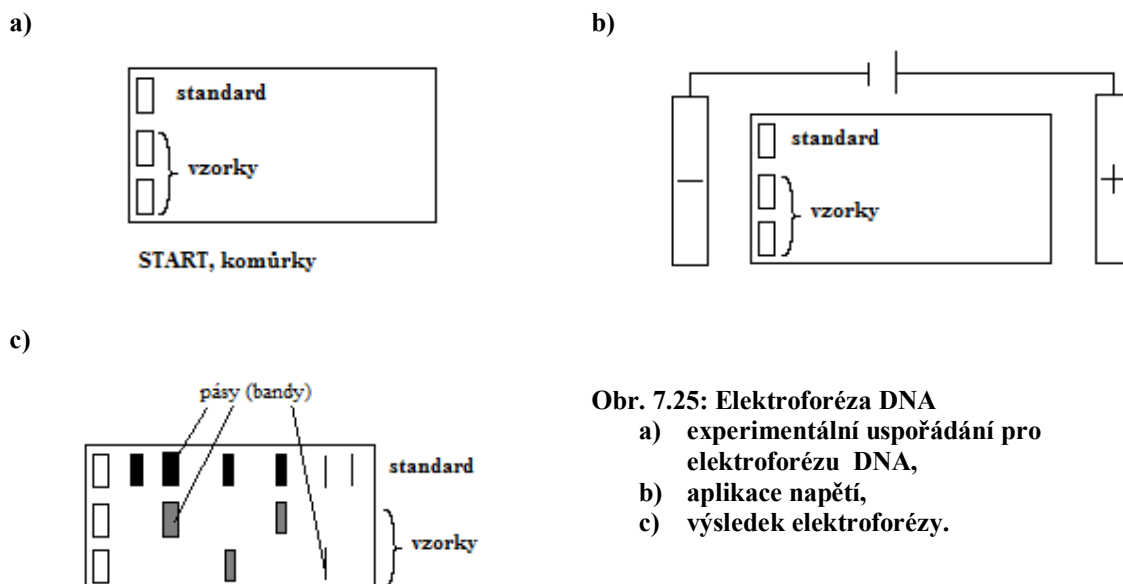


Obr. 7.24: Příklad znázornění elektroforegramu.
Převzato z [39].
A...absorbance
t....čas

Využití elektroforézy

Elektroforéza se stala důležitou elektroanalytickou metodou využívanou zejména v biomedicínské praxi k dělení bílkovin, molekul DNA (obvykle v provedení jako gelová elektroforéza), ale i dalších organických látek.

Příklad využití elektroforézy: Oddělení různě velkých molekul DNA gelovou elektroforézou: Na povrchu molekul DNA je záporný náboj způsobený disociovanými fosforečnanovými skupinami. DNA se proto pohybuje směrem od záporné ke kladné elektrodě. Povrchová hustota náboje všech molekul DNA je přibližně stejná. Větším molekulám klade prostředí gelu větší odpor, proto se pomaleji pohybují a zůstávají blíže u startu (start je místo gelu, kam byl dávkován vzorek) - Obr. 7.25.



Obr. 7.25: Elektroforéza DNA

- experimentální uspořádání pro elektroforézu DNA,
- aplikace napětí,
- výsledek elektroforézy.

Polohu pásky srovnáme se standardem. Standardem bývají fragmenty DNA o známém počtu párů bází. Lze je buď zakoupit, nebo připravit laboratorně enzymatickým štěpením DNA o známé sekvenci bází.

7.6.4 Molekulová síta

jsou polymerní látky s pórovitou strukturou nebo dutinami, které mají schopnost dělit směsi látek podle tvaru a velikosti jejich molekul. Jako molekulová síta se využívají gely a zeolity (hlinito-křemičitany).

Příklady použití:

- odstraňování vody z plynů a kapalin
- dělení nízkomolekulárních látek v plynné fázi
- separace látek v kapalně fázi podle velikosti a tvaru molekul (molekuly o průřezu menším, než je otvor síta, vstupují dovnitř a jsou zadržovány, molekuly většího průřezu zůstávají vně v okolním médiu, a proto se mohou pohybovat rychleji)

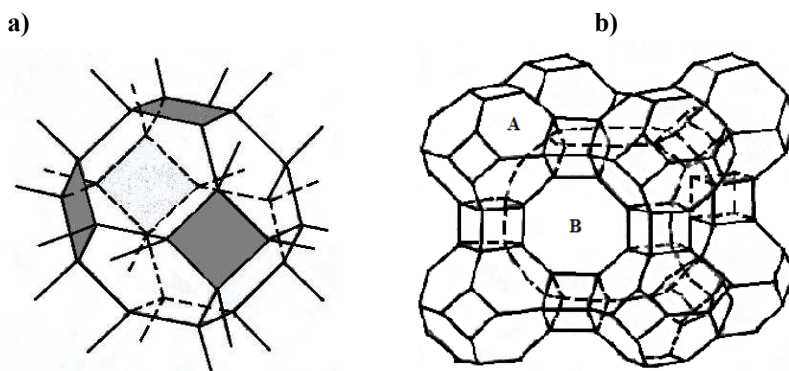
Gely

Využívají se např. v tzv. **gelové chromatografii**. Při ní je stacionární fází polymerní gel pravidelného prostorového uspořádání, mobilní fází je kapalina. Složky se dělí na základě rozdílné velikosti molekul. Látky, jejichž molekuly jsou větší než průměr pórů v gelu, nemohou do něj proniknout a postupují vpřed s mobilní fází. Menší molekuly pronikají do prostorových „ok“ a jejich pohyb se zpomaluje.

Zeolity

Využívají se k **čištění** (např. sušení) **rozpouštědel**.

Zeolity vytvářejí komplikované prostorové sítě (např. Obr. 7.26), složené z tetraedrů $Si^{IV}O_4^{-II}$ a $Al^{III}O_4^{-II}$, vázaných navzájem sdílením atomů kyslíku ve vrcholech tetraedrů. Tvoří vzájemně propojené kanály a dutiny, které obsahují slabě vázané, až v podstatě pohyblivé molekuly vody a kationty alkalických kovů (Na, K, Li, Cs) a alkalických zemin (Ca, Mg, Ba, Sr), které vyrovnávají záporný náboj křemičitanových a hlinitanových aniontů.

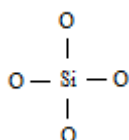


Obr. 7.26: Strukturální uspořádání různých typů zeolitů:

- a) zobrazení 24 tetraedrů $\{SiO_4 \text{ nebo } AlO_4\}$ spojených sdíleným rohem **** do kostry obklopující dutinu,
 b) spojení polyedrů A, mezi kterými vznikají větší dutiny B.
 Převzato z [51].

Struktura zeolitů je znázorněna na Obr. 7.26. Je z něj patrné, že zeolity mají krystalovou mřížku tvořící definované dutiny. Ty mají pro jednotlivé druhy molekulových sít charakteristický rozměr, do nich se selektivně vážou malé molekuly (kromě vody např. i methanol apod.). Jejich výhodou je vysoká kapacita (vstřebovatelnost pohlcované látky), možnost jejich regenerace vyžiháním a vysoká chemická inertnost. Právě jejich inertnost umožňuje sušení rozpouštědel nasypáním vyžihávaného molekulového síta do láhve s rozpouštědlem a dostatečně dlouhým vzájemným kontaktem síta s rozpouštědlem.

**** Každý vrchol (roh) je atomem Si v tetraedru $Si^{IV}O_4^{-II}$ nebo Al v $Al^{III}O_4^{-II}$.



7.6.5 Membránové separační metody

a) Membránová filtrace

Membránová filtrace, někdy označovaná jako **ultrafiltrace**, je technika oddělování molekul v roztoku na základě jejich velikosti průchodem přes polopropustné membrány s póry o známých rozměrech. Membránový filtr zadrží většinu makromolekulárních látek, zatímco většina malých molekul projde membránou do filtrátu. Velmi malé molekuly (např. soli aminokyselin a cukry) obvykle procházejí membránou kvantitativně.

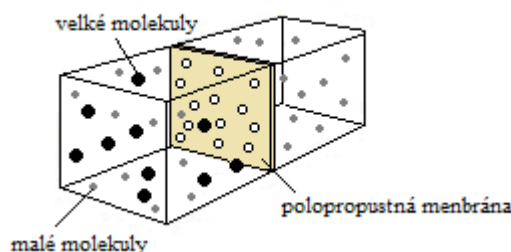
Příklady použití

- k odstranění rozpouštědla a solí z roztoků makromolekul
- k výměně pufrů, v nichž jsou rozpuštěné makromolekuly
- ke zkoncentrování roztoků makromolekulárních látek

Membrány jsou vyráběny s různými velikostmi pórů a pro různé typy filtračních zařízení, která jsou konstruována pro objemy od několika mililitrů do několika litrů. Ultrafiltrace se obvykle provádí za mírně zvýšeného tlaku (0,1 – 1 MPa), čímž se zvýší průtoková rychlost a celý proces proběhne poměrně rychle.

b) Dialýza

Dialýza se používá k dělení směsí látek s rozdílnou velikostí molekul. K dělení slouží polopropustná membrána, která menší molekuly propustí, větší zadrží (Obr. 7.27). Polopropustné blány jsou často živočišného původu (celofán, želatina, pergamen, kolodiové roztoky), zatímco membránové filtry se připravují uměle. Rychlost dialýzy je závislá především na rozdílu koncentrací látky na obou stranách polopropustné blány. Provádí se tak, že vzorek uzavřený v malém objemu uvnitř nádoby je umístěn do rozpouštědla s velkým objemem, do kterého chceme vzorek přivést. Doba trvání dialýzy je řádově hodiny až dny.



Obr. 7.27: Dělení směsí pomocí polopropustné membrány.
Převzato z [28].

Dialýzou můžeme snadno oddělit minerální soli, aminokyseliny a peptidy od bílkovin. Nejčastěji používáme dialýzu v případech, kdy chceme zbavit vysokomolekulární látky nízkomolekulárních nečistot. Dialýza je rovněž velmi významným procesem při pronikání a výměně látek (některých iontů a molekul vody) buněčnou blánou.

V lékařství se dialýza využívá např. jako proces, který nahrazuje přirozenou funkci ledvin u pacientů, kteří ji ztratili buď dočasně nebo trvale. Ledviny, pokud fungují správně, odstraňují z krve odpadní produkty (draslík, močovinu apod.) a zbavují tělo přebytečné vody. Dialýza nahrazuje obě tyto funkce.

7.7 Emulze a pěny

7.7.1 Emulze

je soustava dvou jemně promísených vzájemně nerozpustných kapalin. Obvykle jde o kapaliny s různou hustotou a polárností. Emulze, ponechaná v klidu, se po delší době opět rozdělí na jednotlivé složky. Emulze jsou v přírodě značně rozšířené (mléko, mléčné rostlinné šťávy atd.) a snadno se uměle připravují (maziva, margarin, majonéza, kosmetické krémy apod.).

Emulze mají velký význam v potravinářském průmyslu, v průmyslu plastických hmot, ve farmacii, kosmetice, zemědělství a v mnoha jiných oborech. V některých průmyslových odvětvích mohou být emulze nevídaným jevem – např. při zpracování ropy.

a) Klasifikace emulzí

Emulze lze rozdělit podle polárnosti disperzního prostředí a dispergované látky na emulze přímé a obrácené:

- emulze přímé: disperzním prostředím je polární kapalina (obvykle voda). Jsou označovány jako "*emulze o/v*" (olej ve vodě). Patří k nim např. mléko.
- emulze obrácené: disperzním prostředím je nepolární kapalina. Ty jsou označovány jako "*emulze v/o*" (voda v oleji). K nim lze zařadit např. máslo.

K odlišení výše uvedených typů emulzí je možno využít např.:

- měření elektrické vodivosti emulze, která je dána vodivostí jejího disperzního prostředí (emulze o/v jsou mnohem vodivější než emulze v/o)

- schopnosti emulze smáčet hydrofilní a hydrofobní povrch – např. kapka emulze o/v se snadněji roztéká po filtračním papíře, neboť vzlíná jeho kapilárami; kapka emulze v/o zůstává beze změny

Poznámka:

Emulze se dělí podle koncentrace disperzního podílu na:

- *zředěné*, ve kterých disperzní fáze zaujímá maximálně 2% celkového objemu
- *koncentrované*, které obsahují až 74% disperzního podílu
- *vysoce koncentrované (gelovité)* obsahující více než 75% disperzního podílu celkového objemu

b) Vytváření emulzí

Tvorba emulzí se nazývá **emulgace**. Při smísení dvou kapalin, např. olej a voda, ze kterých se má vytvořit emulze, vytvoří obě složky nejprve dvě vrstvy s malou styčnou plochou (fázovým rozhraním). Aby bylo možné vytvořit emulzi, je potřeba působit určitou silou např. různě intenzivním mícháním, která umožní rozptýlení jedné kapaliny ve druhé.

Protože je olej nepolární a voda polární (olej je hydrofobní^{§§§§§}) jsou kuličky oleje ve vodě velmi nestálé a mají tendenci se shlukovat do větších celků, až po určité době stání dojde opět k vytvoření původní plovoucí vrstvy oleje.

K zajištění stálosti emulze, tj. aby se nerozpadala na dvě vrstvy jako tomu bylo na začátku, je třeba přidat další složku, která stabilizuje rozptýlené částice v emulzi. Takovým látkám se říká **emulgátory**.

Emulgátor

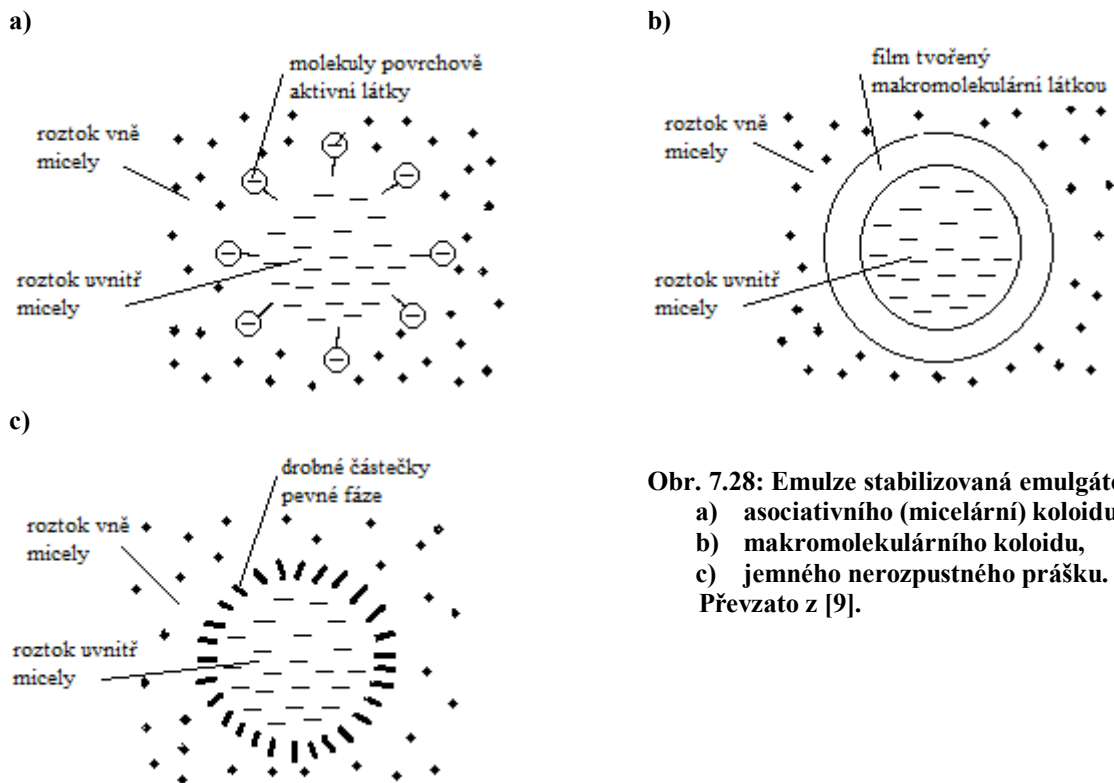
Molekuly emulgátorů mají jeden svůj konec hydrofilní^{*****} a druhý hydrofobní. Emulgátor zabraňuje opětovnému shlukování kuliček dispergované látky tím, že se naváže na fázové rozhraní olej-voda (hydrofilní částí molekuly směrem k vodě a hydrofobní částí směrem k oleji). Tím emulgátor zamezí styku jednotlivých olejových kapiček a emulze je stabilnější než bez přítomnosti emulgátoru.

Většinu používaných emulgátorů lze zařadit do jedné ze tří skupin

- **asociativní** (micelární) koloidy, tj. mýdla a smáčedla, které obklopují ve vodě např. nečistotu. Tyto koloidy vytvářejí micely, uvnitř kterých je dispergovaná kapalina (
-

§§§§§ **hydrofobní** = nemá rád vodu
***** **hydrofilní** = má rád vodu

- Obr. 7.28 a).
- makromolekulární koloidy – např. želatina, hemoglobin, škrob. Obklopují dispergovanou kapalinu tenkým filmem (
-
- Obr. 7.28 b).
- jemné nerozpustné prášky, částečně smáčené oběma fázemi (
-
- Obr. 7.28 c); hydrofilní, více smáčené vodou (alkalické sírany železa, mědi, niklu, síran olovnatý, oxid železitý, hlinitokřemičitany) a hydrofobní (saze, uhelný prach, PbS, HgS, AgI, HgI₂)



Obr. 7.28: Emulze stabilizovaná emulgátorem ve formě:
 a) asociativního (micelární) koloidu,
 b) makromolekulárního koloidu,
 c) jemného nerozpustného prášku.
 Převzato z [9].

c) Zánik emulzí

K zániku emulzí se používá různých postupů, které lze rozdělit na metody:

- *mechanické* (odstředování, šlehání, filtrace materiálem, který smáčí jen disperzní prostředí)
- *tepelné* (zahřívání emulzí na vysoké teploty pod tlakem, nebo naopak vymrazování)

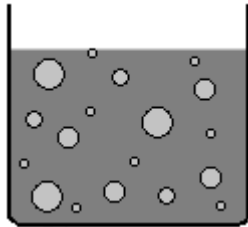
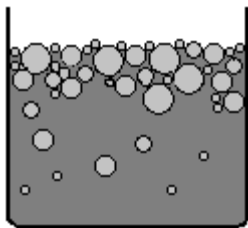
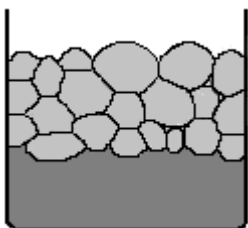
- *chemické* (vysolení emulgátoru, tj. snížení jeho rozpustnosti přidavkem velkého množství elektrolytu; přidavkem emulgátoru pro podporu vzniku emulze opačného typu - je-li přidán ve správném množství, nenastane inverze^{†††††}, ale vznikne nestabilizovaný samovolně se rozrušující systém)
- *elektrické* (stejnoseměrné napětí - vhodné pro emulze typu o/v; kapénky se oddělují od vodné fáze elektroforézou. Střídavé napětí - změny směru elektrického pole vyvolávají prudké srážky kapének a tím dojde k zániku emulze typu v/o).

7.7.2 Pěny

je disperze plynů (nejčastěji vzduchu) v kapalném prostředí.

a) Klasifikace pěn

Hlavním hlediskem pro klasifikaci pěn je objemový podíl plynné (disperzní) fáze v systému. Klasifikace pěn je uvedena v Tab. 7.5.

Název	Charakteristika	Znázornění
<i>málo koncentrované soustavy</i>	Krátká doba životnosti. Bubliny jsou v této soustavě velmi vzdálené (např. sodovka, šampaňské, pivo).	
<i>vlhké pěny</i>	Bubliny zachovávají kulovitý tvar a jsou odděleny silnější vrstvou disperzního prostředí. Vlhké pěny ztrácejí vlivem gravitace disperzní prostředí a přecházejí na tzv. suché pěny. Při tom se celkový objem pěny mění jen málo.	
<i>suché pěny</i>	Plynný podíl zaujímá i více než 90 obj. %. Velký podíl plynné fáze a vzájemné stlačování způsobuje, že bubliny plynů v suchých pěnách nemají kulový tvar, ale tvar mnohostěnu, jejichž stěny jsou tvořeny tenkými filmy disperzního prostředí a tvoří spojitou strukturu.	

Tab. 7.5: Klasifikace pěn.
Převzato z [3].

^{†††††} **inverze** - *obrácení fází emulze*. Přejít emulze daného typu na emulzi opačného typu (přejít "emulze o/v" na "emulzi v/o" a naopak) . Příčinou může být změna podmínek, které stabilizují emulzi určitého typu, v důsledku fyzikální změny nebo chemické reakce.

b) Stabilizace pěn

Pro vznik stabilní pěny je nutná přítomnost vhodného pěnotvorného činidla, které vytváří stabilizující film okolo jednotlivých částic dispergované fáze. O její stabilitě rozhodují především vlastnosti povrchových filmů a disperzního prostředí.

Jako pěnotvorná činidla se uplatňují

- *mýdla a detergenty*, u nichž hlavní roli hraje snadná přizpůsobivost povrchového napětí roztoku mechanickým vlivům
- *proteiny*, které vytvářejí mechanicky pevné filmy na fázovém rozhraní kapalina/plyn a poskytují velmi stálé pěny
- *tuhé prášky* s dostatečným špatně smáčivým povrchem určitou kapalinou, které se hromadí ve fázovém rozhraní kapalina/plyn
- *ostatní* pěnotvorná činidla, jako různé polymery, barviva, sacharidy, atd.

c) Příprava a zánik pěn

Pěny se připravují:

- *dispergováním* plynu v kapalině za přítomnosti pěnotvorných činidel, přičemž se velké bubliny plynu mechanicky rozbíjejí na malé bublinky (protřepáváním, promícháváním nebo šleháním)
- *kondenzačními metodami* - chemickou reakcí (např. instantní šlehačka, pивní pěna)

K zániku vzniklé pěny (odpěňování) a zamezení její tvorby se využívají metody:

- *fyzikální* – hlavně změna teploty (silné ohřátí nebo silné ochlazení), změna tlaku, ozáření i mechanické působení
- *chemické* – zavádění povrchově aktivních látek, které vytěsňují pěnotvorné činidlo z adsorpčního filmu a vytvářejí méně stálé pěny. Tím, že je povrchové napětí disperzního prostředí v opačném směru než pěnotvorné činidlo.

d) Význam pěn

Pěny mají velký význam především v *průmyslu*, kde se využívá jejich výborných (tepelně i zvukově) izolačních vlastností a nízké hustoty. Pro různé průmyslové účely byla vyvinuta řada tekutých pěn.

Pěny v *potravinářství* mají i estetický význam u některých druhů potravin (např. pivo, cappuccino). Zpěněná smetana vytváří šlehačku, zpěněný slepičí bílek vytváří cukrářský sníh.

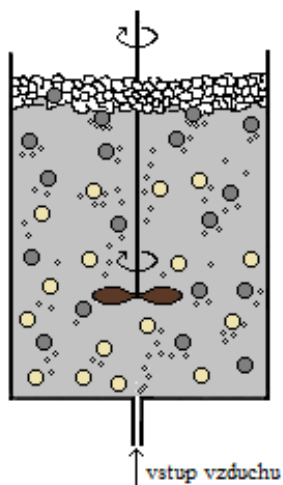
Pěny se běžně používají i v *domácnostech* např. při úklidu nečistot z textilních povrchů.

Při mnoha technologických procesech je tvorba pěny naopak nežádoucí. Při destilaci, při míchání roztoků nebo při transportu kapalin, v mikrobiologických výrobcích apod. se někdy vytvářejí vydatné pěny, které znesnadňují průběh procesu a je třeba je uměle odstraňovat. Proces odstraňování nežádoucí pěny se nazývá odpěňování.

e) Flotace

je separační proces využívaný k separaci různých částí drceného odpadu, k čištění nebo oddělování různých hornin, rud,...

Provedení: Do suspenze pevné látky se pod tlakem přivádí vzduch. Za přítomnosti vhodných smáčedel ulpívají vzduchové bublinky jen na vybraném druhu částic, které unášejí vzhůru k hladině (Obr. 7.29). Tam jsou mechanicky oddělovány od zbylé disperze.



Obr. 7.29: Flotace.
Převzato z [38].

Šedou barvou na obrázku jsou znázorněny částice unášené k hladině, zbylé částice zůstávají u dna. Vzduchové bublinky jsou znázorněny nejmenšími kroužky.

Metoda je vhodná pro drahé materiály, kterých je v rozdrčeném materiálu málo (např. zlato, platina,...).

7.8 Aerodisperze

Řadíme k nim mlhy a dýmy. Rozdíl mezi mlhou a dýmem je uveden v Tab. 7.6.

Aerodisperze	Hovorový termín	Chemický termín
Mlha	Meteorologický úkaz. Útvar těsně nad zemí tvořený z malých vodních kapiček nebo drobných ledových krystalků rozptýlených ve vzduchu. Mlha se od oblaku odlišuje pouze tím,	Jakákoliv kapalina rozptýlená v jakémkoli plynu.

	že se dotýká zemského povrchu, zatímco oblačnost nikoliv.	
Dým	Produkt nedokonalého spalování. Obsahuje obvykle bezbarvé plyny a drobné viditelné části (popílek, saze).	Pevná látka rozptýlená v jakémkoli plynu.

Tab. 7.6: Rozdíl mezi mlhou a dýmem.

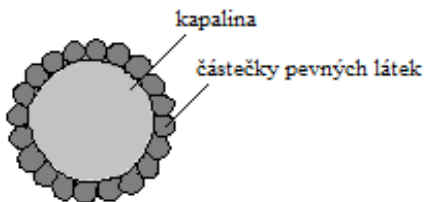
Poznámka

Přirozená mlha při 5 °C má většinu vodních kapiček s průměrem 40 μm. Menší kapičky jsou nestabilní a proto se spojují na větší. Větší kapičky sedimentují (děšť).

7.8.1 Komplexní aerodisperze (aerosoly)

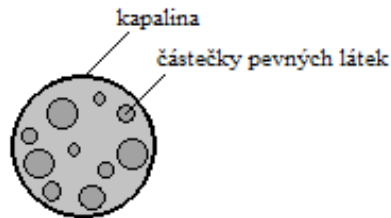
Komplexní aerosoly klasifikujeme do dvou skupin:

- a) mlha s charakterem dýmu (na kapalině se zachytí drobné části pevných látek)



Obr. 7.30: Mlha s charakterem dýmu.

- b) dým s charakterem mlhy (drobné části pevných látek jsou obaleny kapalinou)



Obr. 7.31: Dým s charakterem mlhy.

7.8.2 Význam aerodisperzí (aerosolů)

Přírodní aerosoly - oblaka a mlhy - mají velký význam v *meteorologii* a *zemědělství*, neboť určují srážky a do značné míry podmiňují klima jednotlivých oblastí; déšť, sníh, bouře, duha jsou určovány přítomností aerosolů v atmosféře.

Také v *rostlinné* a *živočišné říši* mají aerosoly významnou funkci: rostlinný pyl, spóry bakterií a plísni se v přírodě přenášejí ve formě aerosolů.

V některých případech jsou aerosoly záměrně připravovány, např. při zplyňování tuhých nebo kapalných paliv nebo při nanášení barev a laků, v zemědělství (rozprašování insekticidů, fungicidů a herbicidů), v lékařství apod.

7.8.3 Aerodisperze (aerosoly) a životní prostředí

Aerodisperze vznikají v ovzduší:

- přirozeně (mraky, větrem zviřený prach, popel ze sopečných výbuchů,...)
- lidskou činností (emise průmyslového odpadu, činností dopravních prostředků – prach, spaliny,...)

Aerodisperze bývají často *nevítaným jevem*. Metalurgické a chemické závody vypouštějí do vzduchu obrovská množství dýmu, který znečišťuje okolní prostředí a škodlivě působí na lidské zdraví. Společně s prachem mohou být příčinnou různých chorob (silikóza, alergie, ...).

V přítomnosti vodní páry v ovzduší, která kondenzuje na povrchu pevných částic, se mohou vytvářet tzv. **smogy**:

- CO, CO₂, SO₂, SO₃ + vzdušná vlhkost = „**reduktivní**“ **smog**
- oxidy dusíku, O₃, vzdušná vlhkost, prach = „**oxidativní**“ **smog**

Exhalace SO₂

Značně toxický je oxid siřičitý pro rostliny, neboť reaguje s chlorofylem a narušuje tím fotosyntézu. V ovzduší se pozvolna oxiduje vzdušným kyslíkem za přítomnosti vody na kyselinu sírovou, která je spolu s kyselinou siřičitou příčinou kyselých dešťů.

Rovněž ve výrobě se mohou tvořit nežádoucí aerosoly. Ve všech provozech, které zpracovávají práškovité materiály, zvyšuje vznikající prach opotřebením strojů a vytváří nehygienické pracovní podmínky.

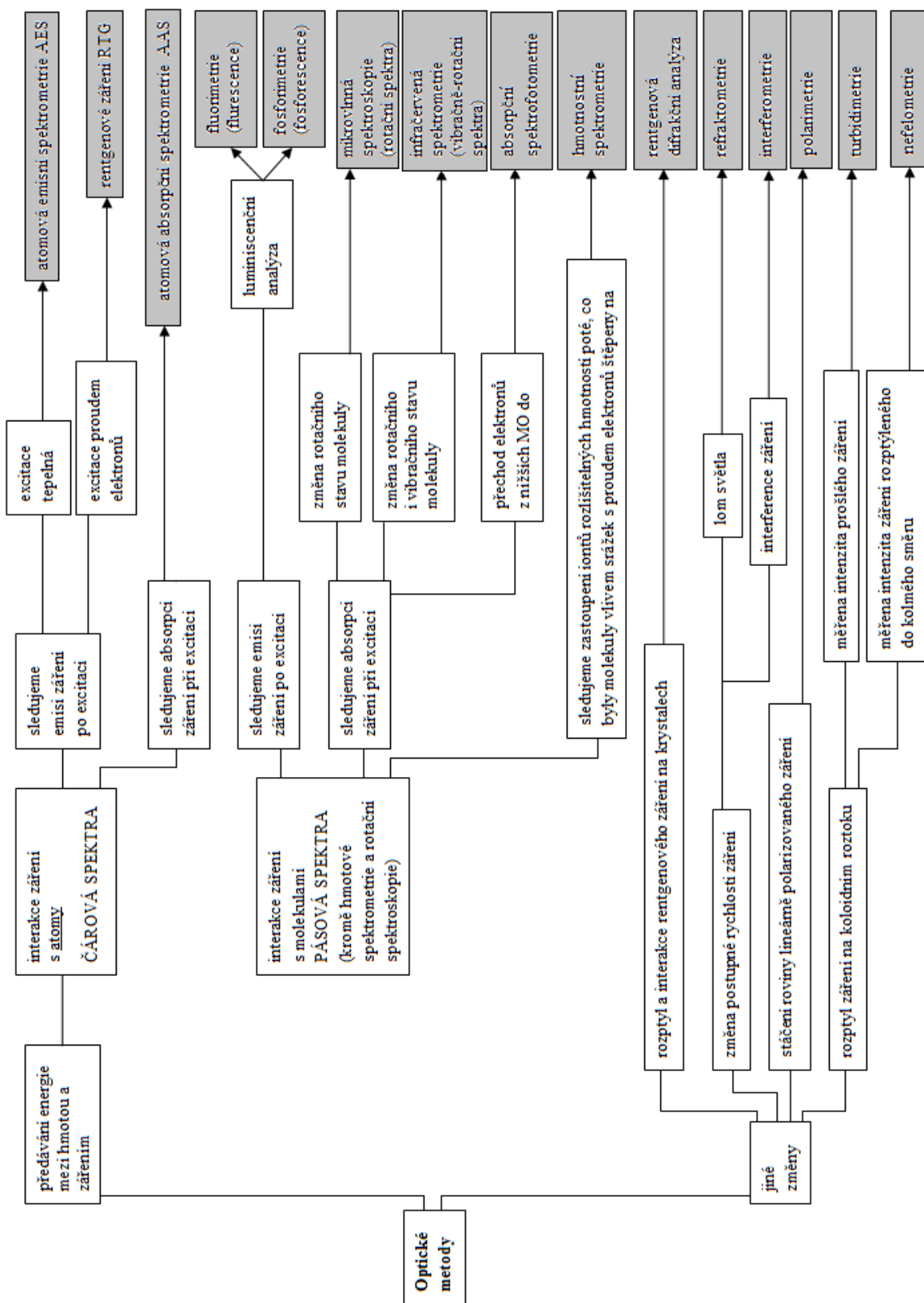
7.8.4 Odstraňování aerodisperzí (aerosolů)

Pokud chceme odstraňovat aerosoly, používáme např. metody:

- zachycení plyných exhalátů pomocí kapalných absorbérů
- vyloučení disperzního podílu z aerosolu *změnou rychlosti a směru proudu* aerosolu v odstředivých odlučovačích (cyklónech – částice se usazují na stěnách válce)
- *filtrace* síťovými nebo vláknitými filtry. Síťové filtry jsou tvořeny jednou nebo několika vrstvami textilu či kovové sítě. Vláknité filtry se vyrábějí z filtračního papíru, speciálního kartonu, apod.
- *působením elektrického pole o vysokém napětí*. V tzv. Cotrellově elektrostatickém odlučovači jsou vytvářeny elektrickým výbojem ionty. Kladné ionty jsou zadrženy katodou a záporné ionty jsou na cestě k anodě adsorbovány částicemi vhněného aerosolu. Tím částice aerosolu získávají záporný náboj a jsou přitahovány k anodě, kde se vybíjejí a padají na dno.

8. Optické metody

8.1 Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod



Obr. 8.1. Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod.

8.2 Refraktometrie

Metoda nazývaná refraktometrie je založená na měření indexu lomu n .

Index lomu

je fyzikální veličina definovaná vztahem 8.1 jako poměr rychlosti světla ve vakuu c k rychlosti světla v měřené látce v :

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

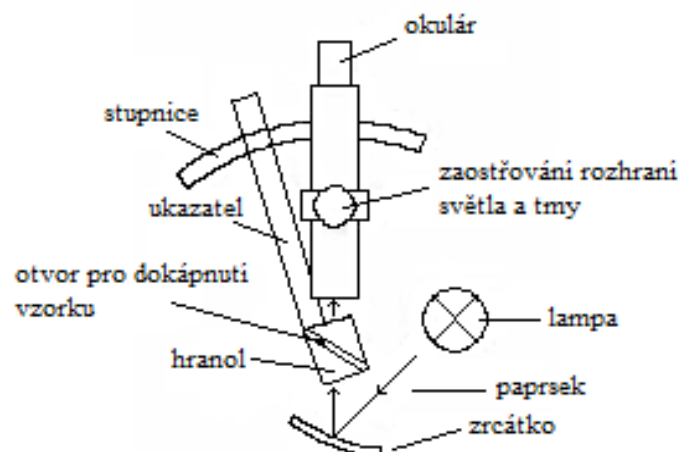
(8.1)

- n index lomu (bezrozměrná veličina)
 c rychlost světla ve vakuu (m s^{-1})
 v rychlost světla v měřené látce (m s^{-1})

Na základě znalosti indexu lomu lze zkoumané látky identifikovat, určit jejich čistotu, koncentraci apod. Stanovení indexu lomu je rychlé, přesné a snadné. K naměřeným hodnotám lze v tabulkách nebo pomocí kalibračních křivek najít příslušné koncentrace.

Měření indexu lomu

K měření indexu lomu se používá přístroj nazývaný refraktometr. Jeho schéma Abbeho refraktometru je na Obr. 8.2.



Obr. 8.2: Schéma Abbeho refraktometru.
Převzato z [4].

Velikost indexu lomu pro danou látku závisí na teplotě a vlnové délce λ světelného záření použitého pro měření.

Význam symbolů v zápise indexu lomu n_{λ}^t

Příklad: $n_{589,3}^{25}$

Symbole znamenají, že index lomu byl měřen při teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vlnové délce $589,3\text{ nm}$ (sodíková výbojka, značka D $\Rightarrow n_D^{25}$).

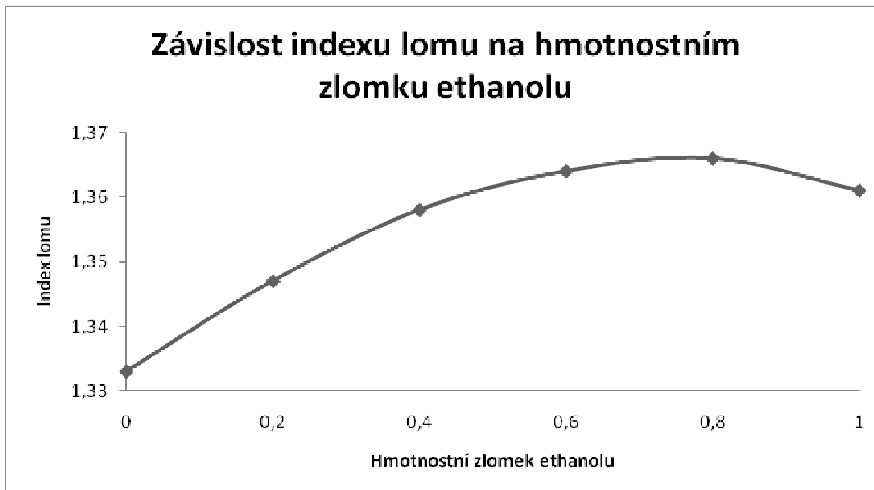
Uplatnění refraktometrie

Refraktometrie se uplatňuje zejména v *potravinářském průmyslu* k analýze sušiny cukerných nebo ovocných šťáv, marmelád, určení celkového obsahu cukru v pivu či dalších kapalinách, stanovení nenasycených olejů v másle, tucích a rostlinných olejích, ...

Analytické aplikace: např. ověřování čistoty chemikálií v kapalně a pevné fázi (obsah vody v mléce; obsah bílkovin v krevním séru, naftový průmysl, gumárenství (stanovení síry)).

Refrakce

Závislost indexu lomu na hmotnostním zlomku je pro dvousložkové směsi **nelineární**.



Graf 1: Závislost indexu lomu na hmotnostním zlomku ethanolu.

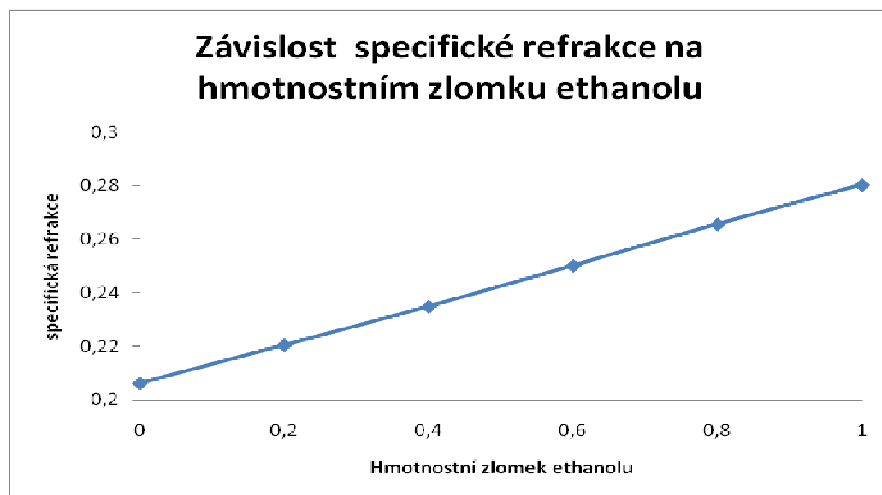
Pro získání lineární závislosti byla zavedena tzv. *specifická refrakce* r vztahem 8.2:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

(8. 2)

- r specifická refrakce ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)
 ρ hustota měřeného vzorku (g cm^{-3})
 n index lomu (bezrozměrná veličina)

Závislost specifické refrakce na hmotnostním zlomku je **lineární** (Graf 2).



Graf 2: Závislost specifické refrakce na hmotnostním zlomku ethanolu.

Molární refrakce \underline{R} je zavedena vztahem 8.3:

$$\boxed{R = rM}$$

(8.3)

R.....molární refrakce ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)

r..... specifická refrakce ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)

M.....molární hmotnost vzorku, je-li to čistá látka (kg mol^{-1})

Molární refrakce je aditivní veličina. Znamená to, že její hodnotu pro danou látku je možné získat součtem příspěvků pro jednotlivé části molekuly uvažované látky. Např. z molárních atomových refrakcí nebo z molárních refrakcí vazeb.

Např.

$$R(\text{H}_2\text{O}) = 2R(\text{H}) + R(\text{O}) = 2R(\text{O-H}) \quad (8.4)$$

Příklad:

Určete molární refrakci H_2O . Jsou dány molární atomové refrakce vodíku a kyslíku:

$$R(\text{H}) = 1,100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, R(-\text{O}-) = 1,525 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Výsledek srovnajte s hodnotou molární refrakce vypočtenou z indexu lomu, hustoty a molární hmotnosti vody. $M = 18,0153 \text{ g mol}^{-1}$, $n^{25} = 1,3325$, $\rho = 0,99705 \text{ g cm}^{-3}$.

Řešení:

$$R(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot R(\text{H}) + R(-\text{O}-)$$

$$R(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,1 + 1,525 = \underline{\underline{3,725 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}}$$

Molární refrakce H_2O vypočtená z molárních atomových refrakcí vodíku a kyslíku činí $3,725 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

$$R = \frac{1,3325^2 - 1}{1,3325^2 + 2} \cdot \frac{18,0153}{0,99705} = \underline{\underline{3,712 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}}$$

Molární refrakce H₂O vypočtená z její hustoty a indexu lomu činí 3,712 cm³ mol⁻¹.

Specifická refrakce pro směs dvou látek:

$$\boxed{r = r_1 w_1 + r_2 w_2}$$

(8. 5)

r specifická refrakce směsi (m³ kg⁻¹)

r_1specifická refrakce 1. čisté složky (m³ kg⁻¹)

r_2specifická refrakce 2. čisté složky (m³ kg⁻¹)

w_1 hmotnostní zlomek 1. složky ve směsi (bezrozměrná veličina)

w_2 hmotnostní zlomek 2. složky ve směsi (bezrozměrná veličina)

Využití molární refrakce

Hodnotu molární refrakce čisté látky je možno zjistit:

- a) z tabelované nebo měřené **hustoty** a **indexu lomu**
- b) z tabelovaných **molárních refrakcí** např. molárních atomových refrakcí

Toho se využívá k určení, resp. **ověření struktury látek** takto:

Pro každou z uvažovaných struktur vypočteme molární refrakci z tabelovaných údajů podle vztahu 8.5 a srovnáme ji s molární refrakcí vypočtenou z experimentálních dat podle kombinace vztahů 8.2 a 8.3. Pro správnou látku vyjde molární refrakce spočítaná oběma způsoby přibližně stejná.

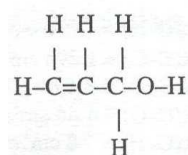
Příklad:

Organická látka má molekulový vzorec C_3H_6O , její hustota je 0.855 g cm^{-3} a index lomu má hodnotu 1.4135. Rozhodněte, zdali je tato látka allylalkohol ($CH_2=CH-CH_2-OH$) nebo propionaldehyd (CH_3CH_2CHO). Potřebná data najdete v příloze, v tabulce č. 2.

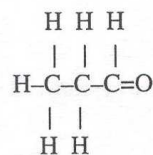
Řešení:

Struktura uvažovaných látek je:

allylalkohol



propionaldehyd



a) Dle (19) z experimentálních dat:

$$R = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{58.08}{0.855} \cdot \frac{(1.4135^2 - 1)}{(1.4135^2 + 2)} = 16.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

b) Dle (20) z tabelovaných údajů závislých na struktuře:

Pro molární refrakci allylalkoholu dostaneme:

1 příspěvek vazby (C–C)	1*1.296 cm ³ mol ⁻¹
1 příspěvek vazby (C–O)	1*1.46 cm ³ mol ⁻¹
5 příspěvků vazby (C–H)	5*1.676 cm ³ mol ⁻¹
1 příspěvek vazby (O–H).....	1*1.66 cm ³ mol ⁻¹
1 příspěvek vazby (C=C).....	1*4.17 cm ³ mol ⁻¹
<u>R_{allylalkohol} (součet)</u>	<u>16.966 cm³ mol⁻¹</u>

Pro molární refrakci propionaldehydu dostaneme:

2 příspěvky vazby (C–C)	2*1.296 cm ³ mol ⁻¹
6 příspěvků vazby (C–H)	6*1.676 cm ³ mol ⁻¹
1 příspěvek vazby (C=O)	1*3.490 cm ³ mol ⁻¹
<u>R_{propionaldehyd} (součet)</u>	<u>16.138 cm³ mol⁻¹</u>

Porovnáme-li tyto výsledky s hodnotou molární refrakce získanou z experimentální hodnoty hustoty a indexu lomu, je patrné, je hledanou látkou je allylalkohol.

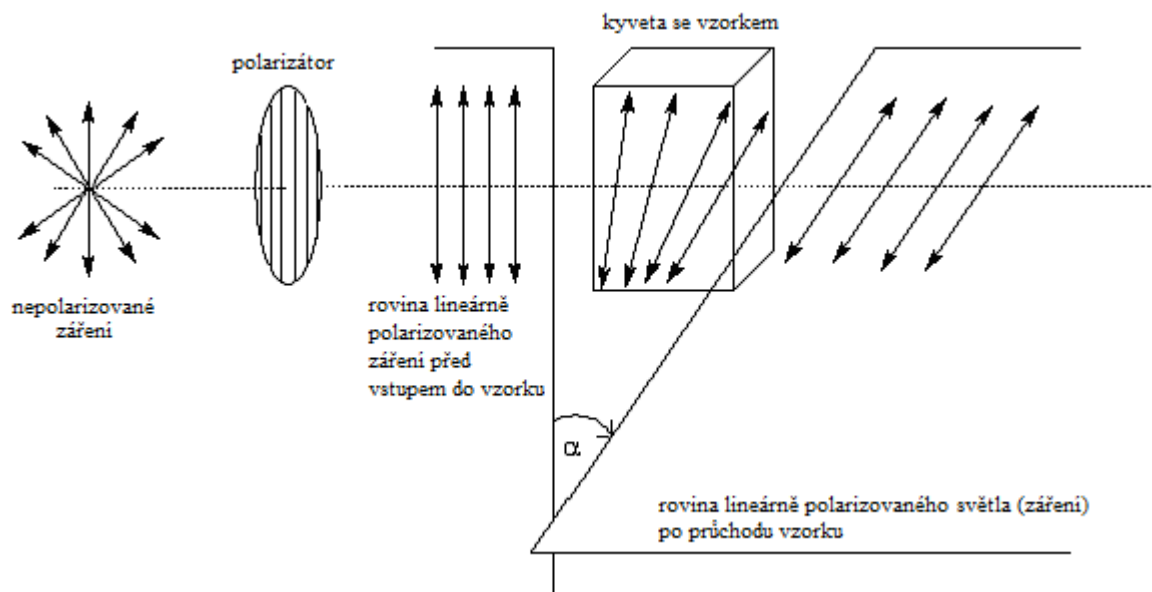
Obr. 8. 3: Příklad na využití molární refrakce.

Převzato z [6].

8.3 Polarimetrie

Látky se schopností stáčet rovinu lineárně polarizovaného záření nazýváme sloučeniny opticky aktivní.

Polarimetrie je metoda, která se zabývá určováním úhlu točení roviny lineárně polarizovaného světla opticky aktivními látkami a jejich roztoky.



**Obr. 8.4: Chování záření při průchodu opticky aktivním vzorkem.
 α ...optická otáčivost**

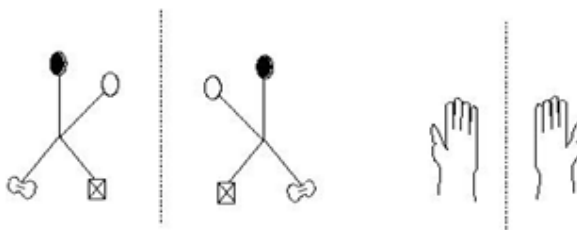
Na Obr. 8.4 je znázorněno, že při průchodu lineárně polarizovaného záření opticky aktivním vzorkem dojde ke stočení roviny lineárně polarizovaného světla o úhel α , který se nazývá optická otáčivost.

Optická otáčivost roztoku dané látky o dané koncentraci závisí na teplotě a vlnové délce: α_{λ}^t . Význam údajů λ , t je stejný jako u indexu lomu: t je teplota vzorku při měření, λ je vlnová délka záření výbojky použité při měření.

Analytické aplikace polarimetrie: stanovení obsahu cukru v roztocích (sacharimetry), stanovení bílkovin v moči, ...

Nutnou podmínku optické aktivity lze formulovat dvěma rovnocennými způsoby:

- Prostorový model molekuly nesmí být možné žádným přesunem v prostoru převést na jeho zrcadlový obraz. Tato vlastnost molekul se nazývá chiralita a pochází z řeckého „chiros“ = dlaň. Termín označuje skutečnost, že molekula chirální látky a její obraz v zrcadle se k sobě mají jako pravá a levá dlaň (Obr. 8.5).

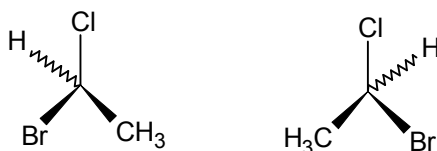


Obr. 8.5: Příklady chirálních objektů.

- b) Má-li být látka opticky aktivní, pak její molekuly nesmí mít střed symetrie ani rovinu symetrie.

Opticky aktivní jsou některé organické látky obsahující tzv. asymetrický atom (C, N, P, S, As...). Je-li asymetrických atomů v molekule *víc*, *nemusí* být látka opticky aktivní, ale může. Naopak existují opticky aktivní látky, které nemají žádný tzv. asymetrický atom.

Opticky aktivní látky s *jedním* centrem chiralidy mohou existovat ve dvou izomerních formách. Jsou to tzv. **optické antipody** – liší se pouze prostorovým uspořádáním atomů v molekule a směrem stáčení roviny lineárně polarizovaného světla (doleva: levotočivá forma [záporná hodnota optické otáčivosti], doprava: pravotočivá forma [kladná hodnota optické otáčivosti]). V organické chemii odlišujeme 2 uspořádání na asymetrickém uhlíku. Tyto formy stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla na opačné strany (jedna doprava, jedna doleva). Všechny ostatní fyzikální vlastnosti mají shodné. Značíme je D a L^{*****}. Označení D, L je však dáno strukturou molekul a nesouvisí se smyslem stáčení světla.

**Obr. 8.6: Příklad optických antipodů.**

Smícháme-li ekvimolární směs obou optických antipodů, získáme tzv. **racemickou směs**, která rovinu lineárně polarizovaného světla nestáčí.

Velikost optické otáčivosti

Pro naměřený úhel α'_λ (= optická otáčivost vzorku) platí:

- a) pro soustavu obsahující **jednu opticky aktivní látku**:

$$\boxed{\alpha'_\lambda = [\alpha]_\lambda^t \ell c_m}$$

(8. 6)

α'_λ optická otáčivost (°)

$[\alpha]_\lambda^t$ specifická optická otáčivost (° dm² kg⁻¹)

ℓ délka optické dráhy (dm)

c_m hmotnostní koncentrace sledované opticky aktivní látky v roztoku (g cm⁻³)

$$\boxed{c_m = \frac{m}{V}}$$

(8. 7)

mhmotnost sledované složky v roztoku (g)

Vobjem roztoku (cm³)

- b) pro roztok **více opticky aktivních látek**:

***** **L a D řady** - L řada je běžně v bílkovinách. D běžně v bílkovinách není. Některé mikroorganismy je ale umí syntetizovat a ten produkt pak je součástí antibiotik, tedy je to toxické.

$$\alpha_{\lambda}^t = \sum_i \alpha_{\lambda,i}^t \quad (8.8)$$

α_{λ}^t optická otáčivost pro roztok obsahující současně
více opticky aktivních látek (°)

$\alpha_{\lambda,i}^t$... optická otáčivost i-té opticky aktivní látky v roztoku (°)

8.4 Molekulová spektra

Obecné zákonitosti

Molekulová spektroskopie studuje interakci molekul s elektromagnetickým zářením. Poskytuje informace o struktuře molekul, navazuje na kvantovou mechaniku.

Vlastnosti elektromagnetického záření

Elektromagnetické záření nahlížíme dualisticky, tj. chápeme je současně jako vlnění a jako proud částic (fotonů).

a) elektromagnetické záření popsané jako vlnění

Vlnění popisujeme vlnovou délkou^{§§§§§§} a frekvencí^{*****}.

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

(8.9)

v.....kmitočet - frekvence (s^{-1})

c.....rychlost světla ve vakuu ($m s^{-1}$)

λvlnová délka (m)

b) elektromagnetické záření popsané jako proud částic (fotonů)

Foton má energii závislou na frekvenci vlnění.

$$E = h\nu$$

(8.10)

E.....energie fotonu (J)

hPlanckova konstanta (J s)

§§§§§§ **vlnová délka** - dráha, kterou urazí záření během jednoho kmitu

***** **frekvence** - udává počet kmitů za jednu sekundu

vfrekvence absorbovaného nebo emitovaného záření (s^{-1})

Spojením obou náhledů (8.8), (8.9) dostaneme vztah:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

(8.11)

E.....energie fotonu (J)

h..... Planckova konstanta (J s)

crychlost světla ve vakuu ($m s^{-1}$)

λvlnová délka (m)

Interakce elektromagnetického záření s molekulami

Atomy a molekuly existují v diskrétních^{††††††††} energetických stavech. Při přechodech mezi těmito stavy dochází k pohlcování (absorpci) nebo uvolňování (emisi) energie ve formě fotonů. Pro absorpci či emisi energie ve formě elektromagnetického záření platí vztahy 8.9, resp. 8.10.

Celková změna energie molekuly je tvořena příspěvkem elektronovým, vibračním a rotačním:

$$\Delta E = \Delta E_{EL} + \Delta E_{VIB} + \Delta E_{ROT}$$

přičemž platí:

$$\Delta E_{EL} \gg \Delta E_{VIB} \gg \Delta E_{ROT}$$

(8.12)

ΔEenergie jednoho fotonu a současně energetický rozdíl mezi dvojicí energetických hladin, mezi kterými přeskakoval elektron při vyzáření nebo pohlcení uvažovaného fotonu atomem elektronu v molekule

ΔE_{EL}energetický rozdíl mezi dvěma energetickými hladinami dvouatomové molekuly

ΔE_{VIB} energetický rozdíl mezi dvěma vibračními hladinami dvouatomové molekuly

ΔE_{ROT} energetický rozdíl mezi dvěma rotačními hladinami dvouatomové molekuly

Protože $\Delta E_{EL} \gg \Delta E_{VIB} \gg \Delta E_{ROT}$, dochází při změně stavu elektronového zpravidla také ke změně stavu vibračního a rotačního, při změně stavu vibračního ke změně stavu rotačního.

^{††††††††}**Diskrétní energetické stavy:** Elektrony jednotlivých prvků se vyskytují na specifických (diskrétních, kvantovaných) energetických hladinách. To znamená, že energie elektronu v atomu může mít zcela konkrétní hodnoty energie, ale žádné jiné ne. Pokud elektron absorbuje energii, přejde do vyšší energetické hladiny a pokud energii ztratí, klesne do nižší energetické hladiny.

Oblast elektromagnetického záření	λ (m)	Typ excitace	Spektrální metoda
Rentgenové záření	10^{-10}	vnitřní elektrony	rentgenová spektroskopie
vzdálená	$4 \cdot 10^{-9}$		
Ultrafialová	$2 \cdot 10^{-7}$	valenční elektrony	elektronová spektroskopie
blízká	$4 \cdot 10^{-7}$		
Viditelná			
blízká	$8 \cdot 10^{-7}$		
Infračervená	$2 \cdot 10^{-6}$	vibrace molekul	infračervená spektroskopie
střední	$1,54 \cdot 10^{-6}$		
vzdálená	$1 \cdot 10^{-4}$		
Mikrovlnná		rotace molekul	mikrovlnná spektroskopie
	$1 \cdot 10^{-2}$		
Radar		elektronové spiny	elektronová paramagnetická rezonance
	$1 \cdot 10^0$		
Televize; radiové vlny		orientace jaderných spinů	nukleární magnetická rezonance
	$1 \cdot 10^4$		

Obr. 8.7: Oblasti elektromagnetického spektra.

Rotační spektra

Rotační spektra vznikají přechodem mezi hladinami rotační energie molekul. Tyto hladiny leží velmi blízko u sebe, proto rotační přechod ponechává nezměněný vibrační i elektronický stav molekuly. Energetické rozdíly mezi rotačními hladinami molekul odpovídají mikrovlnné a infračervené oblasti.

Nutná podmínka vzniku rotačního spektra:

$$\boxed{\vec{\mu} \neq 0} \quad \vec{\mu} \dots \text{dipólový moment}^{*****} \text{ studovaných molekul}$$

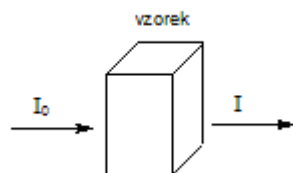
Má-li mít látka rotační spektrum, musí být dipólový moment jejich molekul nenulový.

Z podmínky $\vec{\mu} \neq 0$ plyne, že:

$\text{H}_2 \dots$ nemá rotační spektrum, protože $\vec{\mu}_{\text{H}_2} = 0$ $\text{HCl} \dots$ má rotační spektrum, $\vec{\mu}_{\text{HCl}} \neq 0$

Transmittance (propustnost) je veličina charakterizující propustnost vzorku pro elektromagnetické záření. Je zavedena vztahem 8.13.

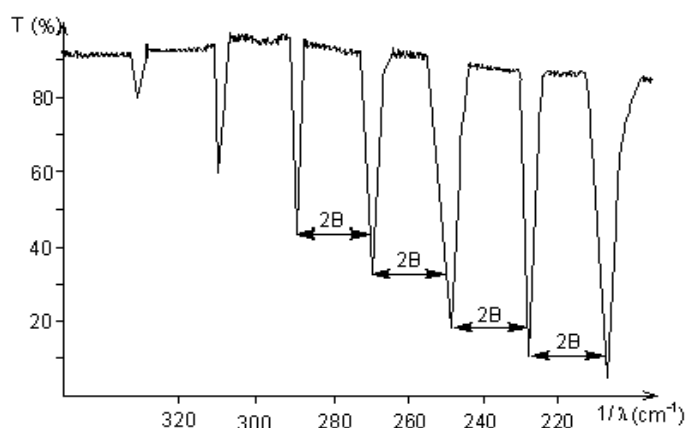
***** **Dipólový moment** je fyzikálně chemická veličina poskytující informace o polaritě vazeb a o geometrii molekul (o vazebných úhlech). Dipólový moment určuje míru polarizace vazby. Je to vektor směřující od jednoho k druhému pólu (tedy od kladného pólu k zápornému nebo obráceně) polární vazby mezi dvěma atomy.



$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%$$

(8. 13)

T..... transmittance - propustnost (bezrozměrná veličina)

I intenzita záření vystupujícího ze vzorku (I, I₀ mají stejné jednotky)I₀.....intenzita záření vstupujícího do vzorkuObr. 8.8: Rotační spektrum H³⁵Cl.
Převzato z [41].

B...rotační konstanta molekuly

T...transmittance

 λ ...vlnová délka záření
interagujícího se vzorkem

Pro vzdálenost dvou sousedních čar v rotačním spektru (Obr. 8.8) platí:

$$\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = 2B$$

(8. 14)

B.....rotační konstanta molekuly (m⁻¹) λ vlnová délka čáry v rotačním spektru (m)

To znamená, že pro zvolenou látku mají čáry v rotačním spektru konstantní vzdálenost a to 2B. Hodnota rotační konstanty B souvisí s rozmístěním atomů v molekule, jak naznačuje vztah 8.15:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

(8. 15)

B..... rotační konstanta molekuly (m⁻¹)

h..... Planckova konstanta (J s)

c..... rychlost světla ve vakuu (m s⁻¹)

I moment setrvačnosti molekuly (kg m^2), definice viz vztah 8.15

$$I = \sum m_i \cdot r_i^2$$

(8. 16)

I moment setrvačnosti molekuly (kg m^2)

m_i ... hmotnost zvoleného i -tého hmotného bodu v soustavě (kg)

r_i vzdálenost i -tého bodu od osy otáčení (m)

Pro obecnou 2-atomovou molekulu z tohoto vztahu po úpravách plyne, že:

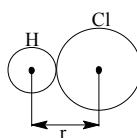
$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2$$

(8. 17)

m_1 hmotnost atomu (kg)

m_2 hmotnost atomu (kg)

r vzdálenost atomů (m)



Ze vztahů 8.14, 8.15, 8.16 plyne, že z naměřené hodnoty B a známých hmotností atomů lze vypočítat vzdálenost atomů.

hodnoty B a známých hmotností atomů

IR rotační spektroskopie je nejpřesnější metoda určování meziatomových vzdáleností.

Výpočet ve velmi jednoduchém případě 2-atomové molekuly je ilustrován na následujícím příkladu.

Příklad:

Pro HCl bylo zjištěno: $B = 10,5922 \text{ cm}^{-1} = 1059,22 \text{ m}^{-1}$, $A_r(\text{H}) = 1,008$, $A_r(\text{Cl}) = 35,453$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-24} \text{ J s}$. Určete vzdálenost atomů H — Cl.

Řešení:

Využijeme vztahy č. 8.15 a 8.17:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 Bc} = 2,64 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$m_H = \frac{A_r(H)}{N_A} = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad m_{HCl} \frac{A_r(H) \cdot A_r(Cl)}{N_A} = 5,887 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \cdot r^2 \Rightarrow 2,64 \cdot 10^{-47} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \cdot 5,887 \cdot 10^{-26}}{1,674 \cdot 10^{-27} + 5,887 \cdot 10^{-26}} \cdot r^2$$

$$r = 1,2745 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = 1,2745 \text{ \AA}$$

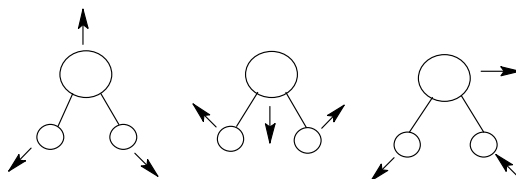
Vzdálenost středu atomu H od středu atomu Cl je rovna 1,2745 Å^{§§§§§§§§}.

Vibrační spektra (vibračně-rotací spektra)

Vibračně-rotací spektra pozorujeme v infračervené oblasti záření (IR).

Vznik a tvar vibračně-rotacích spekter

Protože $\Delta E_{\text{VIB}} \gg \Delta E_{\text{ROT}}$, dochází k tomu, že dodáme-li molekule tolik energie, aby mohla měnit své vibrační stavy, má dost energie i na změny rotačních stavů. Vzniklá spektra v sobě pak sčítají oba efekty (vibrace a rotace). Proto neexistují čistě vibrační spektra. Mluvíme o *vibračně-rotacích spektrech*. Různé způsoby vibrace atomů v molekule H₂O jsou znázorněny na Obr. 8.9.



Obr. 8.9: Různé druhy vibrace atomů v molekule H₂O.

Nutná podmínka vzniku vibračních spekter je, že dipólový moment molekul zkoumané látky musí být nenulový.

$$\boxed{\bar{\mu} \neq 0}$$

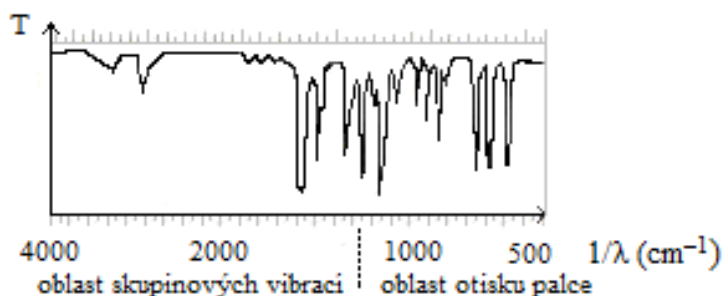
$\bar{\mu}$... dipólový moment molekuly zkoumané látky

Interpretace vibračně-rotacích spekter

Interpretace vibračně-rotacích spekter se umožňuje identifikovat látku a určit její strukturu.

§§§§§§§§ **Ångström** (symbol Å) - jednotka délky. Hodnota jednoho angströmu je rovna 10^{-10} m. Nejedná se o jednotku SI. Často se používá při vyjadřování velikostí atomů, délek chemických vazeb nebo vlnových délek spektrálních čar.

Ve vibračně-rotacních spektrech se rozlišují dvě oblasti – **oblast skupinových vibrací** (4000-1100 cm^{-1}) a **oblast otisku palce** (pod 1100 cm^{-1}). Jako příklad vzhledu těchto oblastí je uvedeno spektrum sloučeniny $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (Obr. 8.10).



Obr. 8.10: Vibračně-rotacní spektrum $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.
Převzato z [41].

V **oblasti skupinových vibrací** je málo pásů. Jednotlivé pásy je možno podle tabulek přibližně přiřadit funkčním skupinám v molekule (Tab. 8.1).

Funkční skupina	Pozorovaný vlnčet vibrace (cm^{-1})
X–H (O–H, N–H)	okolo 3600
C–H valenční	okolo 3000
Valenční vibrace trojných vazeb	2000 – 2500
C=O valenční vibrace	okolo 1700
C=C valenční vibrace	okolo 1650
Aromatické systémy	okolo 1500
–NH ₂ , –NH, –CH ₂ deformační vibrace	okolo 1500

Tab. 8.1: Příklady funkčních skupinových vibrací.

Jednotlivé signály v oblasti skupinových vibrací slouží k důkazu funkčních skupin (organická kvalitativní analýza).

Pro **oblast otisku palce** je charakteristické složité spektrum s velkým množstvím pásů. V tzv. atlase spekter (resp. v databázi) najdeme látku, která má stejné spektrum (otisk palce): slouží k jednoznačné identifikaci látek.

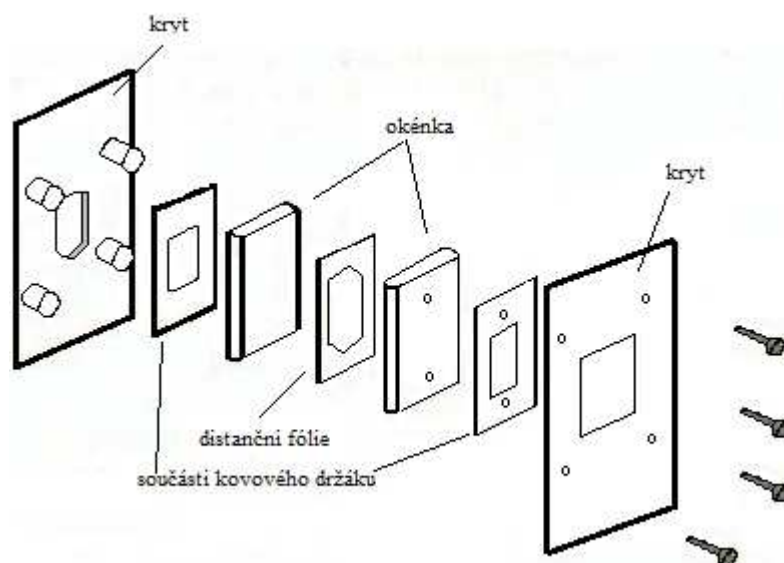
Provedení měření

Při měření v pevné fázi se obvykle využívá technika KBr tablet: Malé množství vzorku (1-10 mg) se v kulovém mlýně rozdrtí a homogenizuje s 300-400 mg bromidu draselného. Při tlaku přibližně 200 kPa se vylisuje tableta, přičemž se vytvoří tzv. sklovitá modifikace KBr, u níž při průchodu infračerveného záření dochází k jen malým ztrátám intenzity záření způsobeným odrazem.

Měříme-li v kapalně fázi, používáme kyvety zhotovené z halogenidů alkalických kovů (nejčastěji KBr, NaCl), které je nutné mimo používání uchovávat v dokonale suchém prostředí. Rozpouštědlo používané k měření nesmí obsahovat vodu. Rozpouštědlo pro měření volíme takové, aby v měřené oblasti sledované látky absorbovalo co nejméně.

Základ kyvety tvoří dvě okénka z propustného materiálu. Jedno okénko je provrtáno dvěma otvory, které slouží k plnění. Okénka jsou zasazena pevně do kovového držáku, opatřeného rovněž plnicími otvory. Tloušťku kyvety určuje distanční folie, která bývá z olova, hliníku nebo teflonu.

U roztoků používáme obvykle kyvety tloušťky asi 0,1-1 mm, u kapalin v mezích asi 0,02 - 0,04 mm. Kyvety se plní pomocí injekční stříkačky tak, že jedním otvorem se nalévá roztok a druhým současně vytěšňuje vzduch nebo vystříkne nadbytečný roztok z kyvety. Složení takovéto kyvety ukazuje Obr. 8.11., kde je přidán kryt, aby nedošlo k poškození distanční fólie *****.



Obr. 8.11: Rozebíratelná kyveta pro měření vibračně-rotálních spekter kapalin. Převzato z [16].

Elektronová spektra (absorpční spektrofotometrie)

Vznik spekter a obecné zákonitosti

Elektronová spektra vznikají přeskoky elektronů mezi různými energetickými hladinami. Energie přitom předávaná je velmi velká a proto efekty nastávají u krátkých vlnových délek. Energetické rozdíly mezi těmito hladinami odpovídají viditelné (VIS) a ultrafialové (UV) oblasti záření.

Zde budeme hovořit o absorpčních spektrech. V nich elektrony přeskakují na vyšší energetické hladiny a pohlcují fotony.

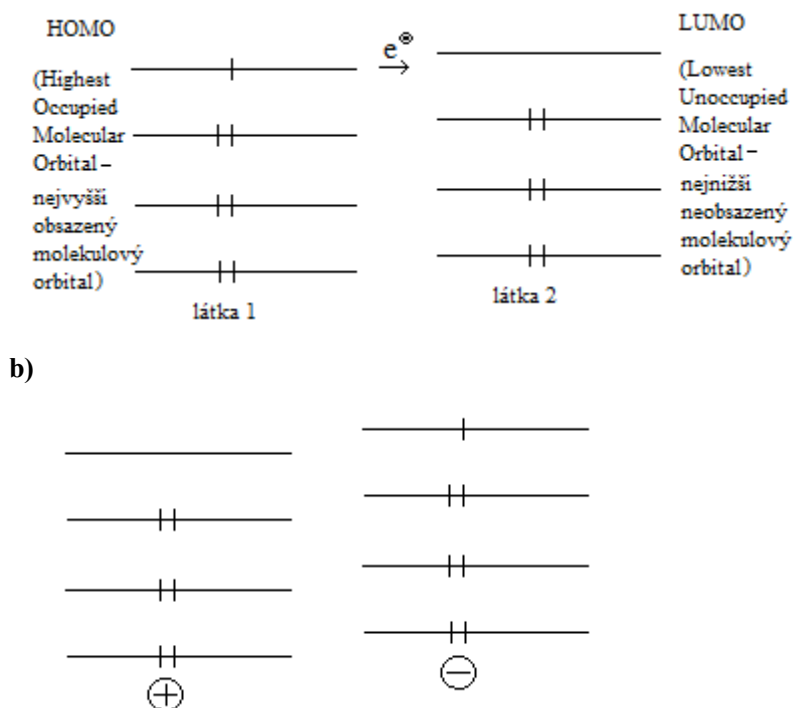
Poznámka

Elektronové přechody v organických sloučeninách

- *Intramolekulární přechody* - přechody vazebných elektronů z orbitalů σ nebo π a nevazebných elektronů n do antivazebných orbitalů σ^* nebo π^*
- *Charge-transfer přechody* (tzv. spektra přenosu náboje) – přechod elektronu ze základního vazebného orbitalu π nebo nevazebného orbitalu n donoru na antivazebný orbital akceptoru π^*

a)

***** **Kyvety zhotovené z NaCl:** NaCl má v Mohsově stupnici tvrdosti hodnotu 2. Je to tedy velmi měkká látka, proto musí být kyveta chráněna proti mechanickému poškození.

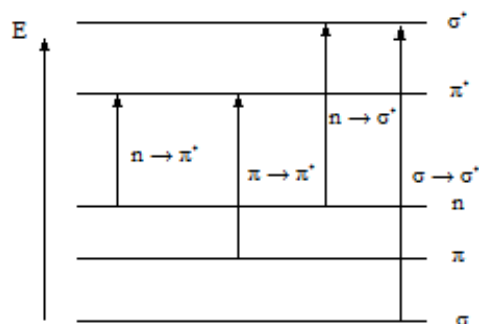
Obr. 8.12: Přeskok e^- mezi dvěma látkami.

Příklady organických sloučenin: aromatické sloučeniny, azobarviva

Elektronové přechody v koordinačních částicích

- *Přechody v rámci centrálního iontu kovu ($d-d$, $f-f$ přechody)* – štěpení d a f podhladin centrálního atomu v komplexu vlivem elektrostatického pole ligandu a následná excitace
- *Přechody v rámci ligandu vázaného do koordinační částice* – velmi intenzivní absorpční pásy zde vznikají v důsledku přechodů $\pi - \pi^*$ a $n - \pi^*$ v rámci ligandu
- *Charge-transfer přechody* - excitace elektronu z orbitalu atomu s velkou elektronovou hustotou do orbitalu jiného atomu s menší elektronovou hustotou

Příklad koordinačních částic: barevné roztoky aquakomplexů Cu^{2+}



Obr. 8.13: Energetické změny při elektronových přechodech. Převzato z [36].

Protože při změně stavu elektronového dochází zpravidla současně také ke změnám stavu vibračního a rotačního ($\Delta E_{EL} \gg \Delta E_{VIB} \gg \Delta E_{ROT}$), nastávají všechny 3 efekty (elektronové přeskoky, vibrace, rotace) současně.

Spektra jsou „rozmazaná“, ne ostrá jako v IR oblasti, což ilustruje srovnání Obr. 8.8, Obr. 8.10 a Obr. 8.14.

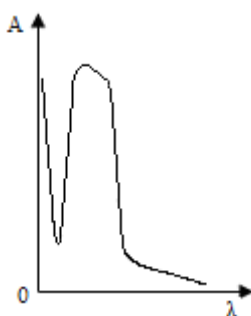
Míru pohlcování záření vzorkem charakterizujeme u UV a VIS spektru obvykle pomocí tzv. absorbance, definované vztahem 8.18:

$$A = -\log T$$

(8. 18)

T ... transmittance, zavedená vztahem 8.13

A ... absorbance^{††††††††}



Obr. 8.14: Příklad absorpčního elektronového spektra.

Křivka na Obr. 8.14 vyjadřuje příklad závislosti absorbance na vlnové délce v absorpčním spektru v UV oblasti DNA.

Závislost absorbance roztoku na koncentraci rozpuštěné látky je popsána Lambertovým-Beerovým zákonem:

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \ell c$$

(8. 19)

A_{λ} ... absorbance roztoku při vlnové délce λ (bezrozměrné číslo)

ϵ_{λ} ... molární absorpční koeficient zkoumané látky při vlnové délce λ (= tabelovaná konstanta pro danou látku)
– závisí na vlnové délce ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$)

ℓ ... optická dráha (cm) = tloušťka květy

c ... látková koncentrace sledované látky v roztoku (mol dm^{-3})

Formulace Lambertova-Beerova zákona pro směs více látek:

$$A_{\lambda} = \ell \sum_i (\epsilon_{\lambda,i} c_i) = \sum_i A_{\lambda,i}$$

(8. 20)

A_{λ} ... absorbance společného roztoku více látek při vlnové délce λ (bezrozměrné číslo)

ℓ ... optická dráha (cm) = tloušťka květy

$\epsilon_{\lambda,i}$... molární absorpční koeficient i-té složky v roztoku (= tabelovaná konstanta pro

†††††††† **Absorbance** - udává, jak mnoho světla bylo pohlceno měřeným vzorkem.

danou látku) – závisí na vlnové délce ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$)
 c látková koncentrace i -té složky v roztoku (mol dm^{-3})
 $A_{\lambda,i}$... absorpce společného i -tého vzorku při vlnové délce λ (bezrozměrné číslo)

Přístroje používané pro měření elektronových spekter

K měření absorpce ultrafialového a viditelného záření slouží různé typy přístrojů.

Spektrometr – obecně přístroj na záznam jakýchkoli spekter. Různé typy spektrometrů se používají např. v analytických metodách: hmotnostní spektrometrie (MS), atomová absorpční spektrometrie (AAS), nukleární magnetická rezonance (NMR), ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV/VIS).

Spektrofotometr – význam je zúžen jenom na ty přístroje, které pracují se zdrojem světla (FTIR, UV/VIS) a přístroj obsahuje monochromátor, který rozkládá světlo na monochromatické záření s plynule nastavitelnou vlnovou délkou.

Fotometr – význam je zúžen na jednoduchý přístroj, který na rozdíl od spektrofotometru neobsahuje monochromátor, ale pouze barevné filtry. Měření je tedy umožněno jen při diskrétních vlnových délkách, daných vestavěnými filtry.

Kolorimetr – je fotometr speciálně určený jen pro měření intenzity zbarvení, často má jen tři širokopásmové filtry (modrý, zelený a červený). Tento přístroj se subjektivní detekcí záření (tj. s lidským okem jako čidlem záření) pouze srovnává, jestli bylo dosaženo stejného barevného tónu u srovnávacího standardu (filtru) a hodnoceného vzorku.

Aplikace absorpční spektrofotometrie

Absorpční spektroskopie se využívá především v kvantitativní analýze:

Pro kvalitativní analýzu by se naměřené spektrum porovnávalo se spektry známých látek (moc se nepoužívá).

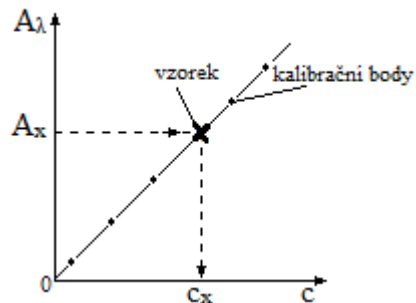
Kvantitativní analýza

a) pomocí kalibrace (nepotřebujeme znát ϵ_{λ})

Obecný postup měření

Absorbance se obvykle měří při vlnové délce absorpčního maxima. Z hodnot absorbance řady roztoků o známé koncentraci sestrojíme kalibrační křivku^{*****}. Potom změříme absorbanci neznámého roztoku a z kalibrační křivky odečteme jí odpovídající koncentraci (Obr. 8.15). Srovnávacím roztokem (tzv. blankem) je čisté rozpouštědlo nebo roztok, který kromě stanovované látky obsahuje všechny složky.

^{*****} Snažíme se pracovat s dostatečně zředěnými roztoky, protože v oblasti nízkých absorbancí je kalibrační závislost přímková.



Obr. 8.15: Určení koncentrace vzorku pomocí kalibrace při absorpční spektrofotometrii.

- b) výpočtem pomocí vztahu 8.19: $A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot \ell \cdot c$

Pokud hodnotu ϵ_λ zjistíme z literatury, není potřebná kalibrační křivka. Tento postup používáme v případě, že je k dispozici málo vzorku a nebo nelze-li kalibraci provést.

Příklad:

Syntetická DNA označovaná poly d(A-T) má $\epsilon_{260\text{ nm}} = 6640\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3$. Její cena je velmi vysoká, proto není možné provést kalibraci. Určete látkovou koncentraci roztoku uvedené látky, má-li uvažovaný roztok při vlnové délce 260 nm v kyvetě o tloušťce 1 cm absorpenci $A_{260\text{ nm}}(1\text{ cm}) = 0,700$.

Řešení:

$$A_{260} = \epsilon_{260} \ell c$$

$$0,700 = 6640 \cdot 1 \cdot c \Rightarrow c = \underline{\underline{1,054 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}}}$$

Látková koncentrace roztoku je $1,054 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$.

Molární absorpční koeficient je v tomto případě vztažen na 1 mol nukleotidů, nikoli molekul DNA. Výsledek proto též udává látkovou koncentraci nukleotidů.

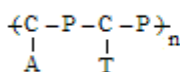
8.5 Fluorescenční analýza

Fluorescenční analýza je speciální případ luminiscenční analýzy, která se dělí na fluorescenci a fosforescenci.

Fluorescence je přechod mezi tzv. povolenými stavy atomu. Doba dosvitu po ukončení ozařování jsou řádově nanosekundy (krátký dosvit).

Fosforescence proti tomu je přechod tzv. zakázaný. Doba dosvitu po ukončení ozařování je dlouhá, mohou to být až minuty nebo i hodiny (dlouhý dosvit).

poly d(A-T) je synteticky připravený (= uměle vytvořený řetězec DNA).



Aadenin
Ccukerná složka (deoxyribóza)
Tthymín
P.....fosfát

Nejprve si připomeneme, jakými způsoby může být využita energie absorbovaná (= pohlcená) při ozáření vzorku:

Vzorek při ozáření světlem absorbuje záření o určité vlnové délce λ (a odpovídající energii $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$). S tím je spojen vznik absorpčního spektra (viz str. 53). Přijatou energii pak vzorek odevzdá do okolí některým z následujících způsobů:

- ve formě tepelné energie (vzorek se zahřeje)
- energie se využije na disociaci vazeb (\rightarrow fotochemické reakce)
- ve formě světelné energie.

Mohou nastat i různé kombinace výše uvedených jevů, např.:

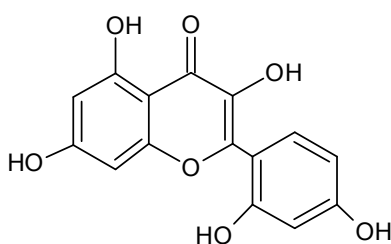
- světlo je částečně absorbováno a částečně rozptýleno na kalném koloidním roztoku \rightarrow nefelometrie, turbidimetrie
- část energie přejde na teplo, zbytek je vzorkem vyzářen do všech stran. Toto emitované záření má nižší energii než záření vstupující a proto i delší vlnovou délku. Tomuto jevu říkáme **fluorescence**.

Fluorescence je jev, kdy se látka po ozáření sama stává zdrojem záření, ale o jiné vlnové délce než původní (excitující) záření.

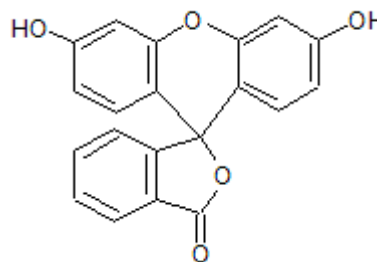
Mnohé sloučeniny, zejména aromatické a heterocyklické se skupinami např. $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, fluoreskují (Obr. 8.16).

Naopak přítomnost skupin např. $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{X}$ (X...halogen), zmenšuje až znemožňuje fluorescenci.

morin:



fluorescein:



Obr. 8.16: Příklady fluoreskujících látek.

Pro fluoreskující vzorek, který absorbuje záření o vlnové délce λ_1 a vyzářuje záření o vlnové délce $\lambda_2 \square \lambda_1$.

platí zákon podobný zákonu Lambertovu-Beerovu:

$$\phi_{F_{\lambda_2}} = k \varepsilon_{\lambda_1} \ell c \quad (\text{platí pro } k \varepsilon_{\lambda_1} c \leq 0,05)$$

(8. 21)

$\phi_{F_{\lambda_2}}$... fluorescenční zářivý tok při zvolené vlnové délce λ_2

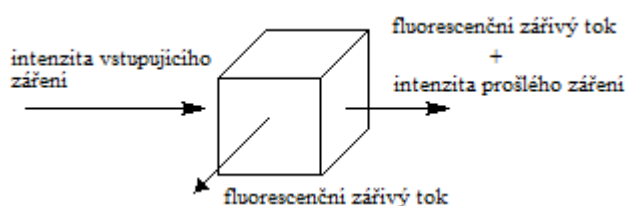
k konstanta úměrnosti

ε_{λ_1} ... molární absorpční koeficient při vlnové délce λ_1

c látková koncentrace sledované látky v roztoku

Využití fluorescenční analýzy: kvantitativní analýza:

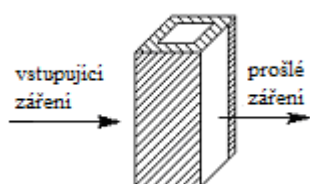
Fluorescenční zářivý tok ϕ_F se měří v pravém úhlu ke směru dopadajícího excitujícího záření, aby nerušilo záření prošlé vzorkem.



Obr. 8.17: Interakce světla se vzorkem při fluorescenčním měření.

Kyveta pro fluorescenční analýzu má všechna 4 okénka lesklá a vždy má čtvercový průřez (Obr. 8.18).

a)



b)



Obr. 8.18: Srovnání kyvet pro měření absorbance a fluorescence:

- kyveta pro měření absorbance,
- kyveta pro fluorimetrická a nefelometrická měření.

Příklady konkrétního využití fluorescenční analýzy

Stanovení Al po reakci s morinem – zelená fluorescence

Hlinité soli po reakci s morinem v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí octové kyseliny intenzivně zeleně fluoreskují.

Postup:

Měření se provádí v roztocích obsahující ionty Al^{3+} o látkové koncentraci v rozmezí

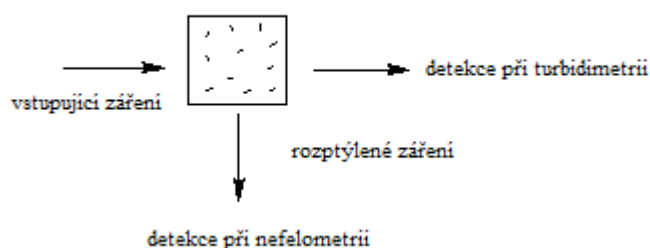
0-40 $\mu\text{g/ml}$. Hodnota pH roztoku se pomocí octové kyseliny nastavuje na $\text{pH} = 3,3$. Následně se přidá nasycený roztok morinu v 95% ethanolu. Měření se provádí při 365 nm.

Stanovení chininu v prostředí H_2SO_4 – modrá fluorescence

V prostředí zředěné kyseliny sírové vyzařuje chinin ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$; $M_r = 324,42$) při ozáření excitacím zářením o vlnové délce 370 nm časově stálé modré fluorescenční záření s $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm. Měření se provádí v roztocích obsahující chinin o látkové koncentraci 0-40 $\mu\text{g/ml}$.

8.6 Nefelometrie a turbidimetrie

Při průchodu záření jemnou suspenzí nebo koloidním roztokem nastává na částicích mikrodisperze rozptyl a záření je pozorovatelné i při bočním pozorování (= Tyndallův jev viz str.13). Tato skutečnost se využívá při nefelometrických měřeních.



Obr. 8.19: Chování záření při průchodu jemnou suspenzí nebo koloidním roztokem.

Pro intenzitu detekovaného signálu platí vztah obdobný Lambertovu-Beerovu zákonu:

$$I_{r,\lambda} = \text{konst}_\lambda \ell c \quad (8.22)$$

$I_{r,\lambda}$ intenzita vystupujícího záření (rozptýleného) při λ

konst_λ ... konstanta

ℓ optická dráha (cm) = tloušťka kyvety

c látková koncentrace sledované látky v roztoku

Uspořádání měření a kyvety jsou při nefelometrii stejné jako při fluorimetrii. Pro turbidimetrická měření postačuje stejně vybavení jako u absorpční spektrofotometrie.

Příklad konkrétního využití

Stanovení chloridů

Za vhodných podmínek se srážejí chloridy dusičnanem stříbrným (AgNO_3) ve formě jemného zákalu.

Postup:

Měření se provádí v roztocích obsahující ionty Cl^- o látkové koncentraci v rozmezí

0 - 700 $\mu\text{g/ml}$. Baňky s roztoky se uchovávají na tmavém místě. Měření se provádí při

365 nm.

8.7 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Vznik spekter Nukleární magnetické rezonance (NMR)

NMR je nová, moderní, elegantní a velmi používaná metoda studia struktury látek.

Princip: Nukleony (protony a neutrony) rotují podobně jako elektrony kolem vlastní osy. Tento pohyb nazýváme **spin** *****.

Podle smyslu rotace (\curvearrowright , \curvearrowleft) nabývá spinové kvantové číslo hodnot $+\frac{1}{2}$ nebo $-\frac{1}{2}$.

Pro uspořádání nukleonů v jádře platí podobné zákony jako pro uspořádání elektronů v elektronovém obalu: nukleony se také **párují** = tvoří dvojice s opačným spinem: $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Taková nukleonová dvojice má nulový celkový spin.

Jen látky obsahující atomy s celkovým nenulovým jaderným spinem mají NMR spektra. Nenulový celkový spin mají jen jádra takových atomů, kde je lichý počet protonů nebo neutronů (nemohou se beze zbytku spárovat). Jedná se např. o atomy uvedené v Tab. 8.2.

izotop, složení jádra	celkový jaderný spin	zastoupení izotopu v přírodě	relativní citlivost NMR signálu
^1H (1p, 0n)	$\frac{1}{2}$	99,984 %	0,9998
^{13}C (6p, 7n)	$\frac{1}{2}$	1,108 %	$1,76 \cdot 10^{-4}$
^{14}N (7p, 7n)	1	99,68 %	$1,01 \cdot 10^{-3}$
^{31}P (15p, 16n)	$\frac{1}{2}$	100,0 %	0,0663

Tab. 8.2: Nejobvyklejší izotopy využívané v NMR.

Pozor!

Přírodní uhlík $^{12}_6\text{C}$, obsahující 6 protonů a 6 neutronů, NMR spektra neposkytuje.

Při umístění látky do magnetického pole se spiny zorientují tak, aby vzorek měl co nejmenší energii. Při následném ozáření vzorku elektromagnetickým zářením o vhodné energii dojde k tzv. **rezonanci**: vzorek záření absorbuje a použije na změnu spinu jádra.

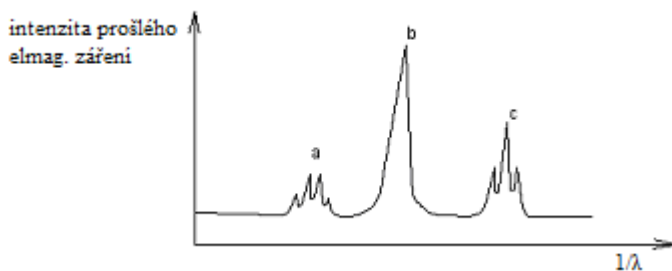
Atomy odlišných prvků rezonují při výrazně odlišných frekvencích (vlnových délkách) elektromagnetického záření. Přístroje jsou proto konstruovány tak, že obvykle měří odděleně např.: ^1H -NMR spektra, ^{13}C -NMR spektra, ^{14}N -NMR spektra, ^{31}P -NMR spektra, ale ne více spekter současně.

Příklad interpretace ^1H -NMR spektra

Interpretaci ^1H -NMR spektra názorně předvedeme na následující úloze:

Máme sloučeninu o molekulovém vzorci $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ a známe její ^1H -NMR spektrum (obr. 8.19). Úkolem je zjistit její racionální vzorec.

***** **Spinové kvantové číslo** charakterizuje všechny fundamentální částice, nejen elektrony.

Obr. 8.20: NMR – spektrum látky o molekulovém vzorci C_4H_8O .

Převzato z [41].

 λ ... vlnová délka ozařujícího elektromagnetického záření

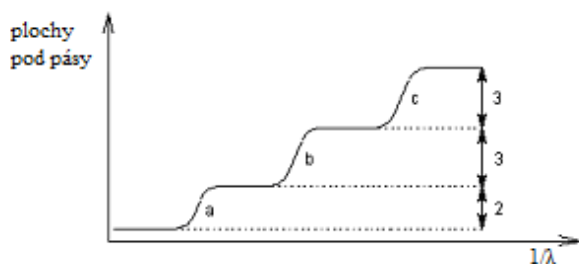
Řešení:

V NMR spektru sledujeme – počet pásů

- polohu pásů
- štěpení pásů
- plochy pod pásy

Z grafu jsme zjistili, že plochy pod skupinami pásů „a“, „b“, „c“ jsou v poměru

„a“ : „b“ : „c“ = 2 : 3 : 3. Tento údaj většinou přímo poskytne měřicí přístroj (Obr. 8.21).



Obr. 8.21: Integrální záznam z měřicího přístroje.

Převzato z [41].

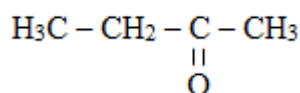
Výška vln je přímo úměrná ploše pod pásy.

Celkový počet atomů H v zadané sloučenině (8) se rozdělí do tří skupin obsahujících počty atomů H v poměru velikostí ploch, tedy 2, 3 a 3.

Tím jsme určili, že v molekule budou skupiny ($-CH_2-$, $-CH_3$, $-CH_3$).
$$a \quad b \quad c$$
Signál „b“ není rozštěpený (Obr. 8.20). To je dáno tím, že jedna skupina „b“ ($-CH_3$) je vzdálená (izolovaná) od zbývajících skupin $-CH_2-$, $-CH_3$.To, že signály „a“, „c“ jsou rozštěpené, znamená, že zbývajících skupiny $-CH_3$, $-CH_2-$ jsou umístěny vedle sebe. Molekula proto vypadá přibližně takto: $CH_3 - CH_2 - \dots - CH_3$

$$c \quad a \quad b$$
Zařazení zbývajících atomů (jeden atom C a jen atom O - molekulový vzorec C_4H_8O) je v daném případě možné už jen jako skupina:

Vzorec sloučeniny je tedy:



U jednoho vzorku můžeme postupně změřit více druhů NMR spekter (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P) a při interpretaci využít všechny získané informace.

Kromě zde popsané tzv. jednodimenzionální NMR spektroskopie je možno provádět NMR měření také různými jinými technikami. Hovoříme pak např. o tzv. dvojdimenzionální NMR. Tu pak lze provést různými technikami označenými např. COSY, NOESM, HNBC nebo HMQC.

Výhoda metody NMR: K interpretaci výsledků **nepotřebujeme atlas spekter.**

Možnosti využití NMR:

- strukturní analýza molekul – organických i anorganických
- NMR mikroskopie – biologie, lékařství

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

Podobně jako rezonance spinů nukleonů se dá využít k měření také rezonance spinů elektronů v obale. Na tom je založená metoda ESR (elektronová spinová rezonance).

Tato metoda (méně správně nazývaná také *elektronová spinová rezonance – ESR*) je založena na absorpci mikrovlnného záření, ke které dochází při excitaci nepárových elektronů v magnetickém poli z energeticky nižšího spinového stavu do stavu vyššího.

Použití spektroskopie EPR

Metoda umožňuje studovat látky s nepárovými elektrony, jako jsou volné radikály, atomy s lichým počtem elektronů (atomární vodík nebo dusík, NO), anorganické sloučeniny přechodných prvků s nepárovanými elektrony apod.

Využití v praxi

Důkazy radikálové elektronové struktury, např. v *molekulách bílkovin s atomy těžkých kovů.*

Seznam příloh

Tabulka I: Limitní molární vodivosti iontů při 25°C [74].	108
Tabulka II: Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C [74].	109
Tabulka III: Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C [74].	110
Tabulka IV: Standardní redoxní elektrodové potenciály při 25 °C. [74].	111
Tabulka V: Potenciál kalomelové elektrody při různých teplotách [84].	112
Tabulka VI: Potenciály (E) referenčních elektrod při teplotě 25 °C [85].	113

Tabulka I: **Limitní molární vodivosti iontů při 25°C [74].**

$$\Lambda^{\circ}_{(K_x A_y)} = x \Lambda^{\circ}_{(K^+)} + y \Lambda^{\circ}_{(A^-)}$$

Kation	$\Lambda^{\circ}_{(K^+)} \text{ (S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	Anion	$\Lambda^{\circ}_{(A^-)} \text{ (S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
H ⁺	0,03497	OH ⁻	0,01976
Li ⁺	0,00387	F ⁻	0,00554
K ⁺	0,00735	Cl ⁻	0,00763
Na ⁺	0,00501	Br ⁻	0,00784
NH ₄ ⁺	0,00737	I ⁻	0,00769
Cs ⁺	0,00723	SCN ⁻	0,00660
Ag ⁺	0,00619	NO ₂ ⁻	0,00714
Tl ⁺	0,00749	NO ₃ ⁻	0,00714
Mg ²⁺	0,01061	ClO ₃ ⁻	0,00646
Ca ²⁺	0,01190	BrO ₃ ⁻	0,00558
Sr ²⁺	0,01190	IO ₃ ⁻	0,00410
Ba ²⁺	0,01274	ClO ₄ ⁻	0,00673
Cu ²⁺	0,01132	IO ₄ ⁻	0,00545
Zn ²⁺	0,01080	HCO ₃ ⁻	0,00445
Co ²⁺	0,01100	HCOO ⁻	0,00546
Ni ²⁺	0,01080	CH ₃ COO ⁻	0,00409
Mn ²⁺	0,01070	CH ₂ ClCOO ⁻	0,00398
Hg ²⁺	0,01270	C ₂ H ₅ COO ⁻	0,00358
Hg ₂ ²⁺	0,01372	C ₆ H ₅ COO ⁻	0,00323
Pb ²⁺	0,01390	S ²⁻	0,01070
Fe ²⁺	0,01070	CO ₃ ²⁻	0,01386
Fe ³⁺	0,02040	SO ₃ ²⁻	0,01440
Cr ³⁺	0,02010	SO ₄ ²⁻	0,01596
Al ³⁺	0,01890	MnO ₃ ²⁻	0,01226
La ³⁺	0,02091	WO ₄ ²⁻	0,01388
Ce ³⁺	0,02088	CrO ₄ ²⁻	0,01700
Pr ³⁺	0,02085	[Fe(CN) ₆] ³⁻	0,03027
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	0,03069	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	0,04436

Tabulka II: Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C [74].

Elektrody prvního druhu		
Elektroda	Elektrodová reakce	E (V)
<i>kationtové elektrody</i>		
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+ 0,799
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ → Al	- 1,662
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ → Au	+ 1,498
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2 e ⁻ → Ba	- 2,906
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2 e ⁻ → Be	- 1,847
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ → Ca	- 2,866
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	- 0,401
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 e ⁻ → Co	- 0,277
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2 e ⁻ → Cr	- 0,913
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ → Cr	- 0,744
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	+ 0,521
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	+ 0,337
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	- 0,441
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3 e ⁻ → Fe	- 0,036
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e ⁻ → H ₂	+ 0,000
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ → Hg	+ 0,854
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ → K	- 2,925
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3 e ⁻ → La	- 2,522
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	- 3,045
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ → Mg	- 2,363
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2 e ⁻ → Mn	- 1,180
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	- 2,714
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	- 0,250
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	- 0,126
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ → Sn	- 0,140
Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2 e ⁻ → Sr	- 2,888
Th ⁴⁺ /Th	Th ⁴⁺ + 4 e ⁻ → Th	- 1,899
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e ⁻ → Tl	- 0,336
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	- 0,763
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + e ⁻ → Hg	+ 0,799
<i>aniontové elektrody</i>		
O ₂ /OH ⁻	O ₂ + H ₂ O + 2 e ⁻ → 2 OH ⁻	+ 0,401
I ₂ /I ⁻	I ₂ + e ⁻ → I ⁻	+ 0,536
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ + e ⁻ → Br ⁻	+ 1,065
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + e ⁻ → Cl ⁻	+ 1,360
F ₂ /F ⁻	F ₂ + e ⁻ → F ⁻	+ 2,870
S/S ²⁻	S + 2 e ⁻ → S ²⁻	- 0,447
Se/Se ²⁻	Se + 2 e ⁻ → Se ²⁻	- 0,920

Tabulka III: Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C [74].

Elektrody druhého druhu		
Elektroda	Elektrodová reakce	E (V)
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}/\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+ 0,464
$\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+ 0,650
$\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Br}^-$	$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+ 0,071
$\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,222
$\text{AgCN}/\text{Ag}/\text{CN}^-$	$\text{AgCN} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	- 0,017
$\text{AgIO}_3/\text{Ag}/\text{IO}_3^-$	$\text{AgIO}_3 + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	+ 0,354
$\text{AgI}/\text{Ag}/\text{I}^-$	$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,152
$\text{AgSCN}/\text{Ag}/\text{SCN}^-$	$\text{AgSCN} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{SCN}^-$	+ 0,095
$\text{CdCO}_3/\text{Cd}/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{CdCO}_3 + 2 e^- \rightarrow \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,740
$\text{CdS}/\text{Cd}/\text{S}^{2-}$	$\text{CdS} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	- 1,175
$\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}/\text{OH}^-$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Co} + 2 \text{OH}^-$	- 0,730
$\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}/\text{OH}^-$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 e^- \rightarrow \text{Cr} + 3 \text{OH}^-$	- 1,480
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{OH}^-$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cu} + 2 \text{OH}^-$	- 0,358
$\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}/\text{S}^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{S} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0,890
$\text{CuCl}/\text{Cu}/\text{Cl}^-$	$\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+ 0,137
$\text{CuI}/\text{Cu}/\text{I}^-$	$\text{CuI} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{I}^-$	- 0,185
$\text{FeS}/\text{Fe}/\text{S}^{2-}$	$\text{FeS} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	- 0,950
$\text{FeCO}_3/\text{Fe}/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{FeCO}_3 + 2 e^- \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,756
$\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}/\text{Br}^-$	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Br}_2 + e^- \rightarrow \text{Hg} + \text{Br}^-$	+ 0,140
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{Cl}^-$	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+ 0,268
$\text{Hg}_2\text{I}_2/\text{Hg}/\text{I}^-$	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{I}_2 + e^- \rightarrow \text{Hg} + \text{I}^-$	- 0,040
$\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+ 0,615
$\text{HgS}/\text{Hg}/\text{S}^{2-}$	$\text{HgS} + 2 e^- \rightarrow \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	- 0,690
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}/\text{OH}^-$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Mg} + 2 \text{OH}^-$	- 2,690
$\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}/\text{OH}^-$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Mn} + 2 \text{OH}^-$	- 1,550
$\text{MnCO}_3/\text{Mn}/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{MnCO}_3 + 2 e^- \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	- 1,500
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}/\text{OH}^-$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Ni} + 2 \text{OH}^-$	- 0,720
$\text{PbBr}_2/\text{Pb}/\text{Br}^-$	$\text{PbBr}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{Br}^-$	- 0,284
$\text{PbCl}_2/\text{Pb}/\text{Cl}^-$	$\text{PbCl}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{Cl}^-$	- 0,268
$\text{PbCO}_3/\text{Pb}/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{PbCO}_3 + 2 e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0,506
$\text{PbI}_2/\text{Pb}/\text{I}^-$	$\text{PbI}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{I}^-$	- 0,365
$\text{PbO}/\text{Pb}/\text{OH}^-$	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{OH}^-$	- 0,578
$\text{PbSO}_4/\text{Pb}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2 e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,359
$\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}/\text{H}^+$	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,152
$\text{TlCl}/\text{Tl}/\text{Cl}^-$	$\text{TlCl} + e^- \rightarrow \text{Tl} + \text{Cl}^-$	- 0,557
$\text{TlI}/\text{Tl}/\text{I}^-$	$\text{TlI} + e^- \rightarrow \text{Tl} + \text{I}^-$	- 0,753
$\text{TlOH}/\text{Tl}/\text{OH}^-$	$\text{TlOH} + e^- \rightarrow \text{Tl} + \text{OH}^-$	- 0,345
$\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}/\text{OH}^-$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Zn} + 2 \text{OH}^-$	- 1,245
$\text{ZnCO}_3/\text{Zn}/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{ZnCO}_3 + 2 e^- \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	- 1,060
$\text{ZnS}/\text{Zn}/\text{S}^{2-}$	$\text{ZnS} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	- 1,405

Tabulka IV: Standardní redoxní elektrodové potenciály při 25 °C. [74].

Elektrody oxidačně redukční		
Elektroda	Elektrodová reakce	E (V)
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$	$\text{Au}^{3+} + 2 e^- \rightarrow \text{Au}^+$	+ 1,410
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1,610
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1,810
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,408
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+ 0,167
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (chinon) (hydrochinon)	+ 0,699
$\text{H}^+, \text{IO}_3^-/\text{I}_2$	$\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,195
$\text{H}^+, \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,230
$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,510
$\text{H}^+, \text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,940
$\text{H}^+, \text{NO}_3^-/\text{NO}$	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,960
H^+, O_2	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
$\text{H}^+, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,682
$\text{H}^+, \text{PbO}_2, \text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,695
$\text{H}^+, \text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,455
H_2, OH^-	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	- 0,828
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^+$	$\text{Hg}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Hg}^+$	+ 0,920
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+ 1,510
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-, \text{OH}^-$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	+ 0,010
$\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2 e^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2 \text{Cl}^-$	+ 0,680
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0,150
$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	+ 0,370
$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	- 0,040
$\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$	$\text{Tl}^{3+} + 2 e^- \rightarrow \text{Tl}^+$	+ 1,250
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	- 0,255
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2 e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 0,360

Tabulka V: Potenciál kalomelové elektrody při různých teplotách [84].

t (°C)	E (V)		
	koncentrace KCl		
	c = 0,1 mol dm ⁻³	c = 1 mol dm ⁻³	nasycený
10	0,3349	0,2836	0,2536
11	0,3348	0,2834	0,2529
12	0,3347	0,2831	0,2523
13	0,3346	0,2829	0,2516
14	0,3346	0,2826	0,2510
15	0,3345	0,2824	0,2503
16	0,3344	0,2822	0,2497
17	0,3344	0,2819	0,2490
18	0,3343	0,2817	0,2484
19	0,3342	0,2814	0,2477
20	0,3342	0,2812	0,2471
21	0,3341	0,2810	0,2464
22	0,3340	0,2807	0,2458
23	0,3339	0,2805	0,2451
24	0,3339	0,2802	0,2445
25	0,3338	0,2800	0,2438
26	0,3337	0,2798	0,2432
27	0,3337	0,2795	0,2425
28	0,3336	0,2793	0,2419
29	0,3335	0,2790	0,2412
30	0,3335	0,2788	0,2406
31	0,3334	0,2786	0,2399
32	0,3333	0,2783	0,2393
33	0,3332	0,2781	0,2386
34	0,3332	0,2778	0,2380
35	0,3331	0,2776	0,2373
36	0,3330	0,2774	0,2367
37	0,3330	0,2771	0,2360
38	0,3329	0,2769	0,2354
39	0,3328	0,2766	0,2347
40	0,3328	0,2764	0,2341

Tabulka VI: Potenciály (E) referenčních elektrod při teplotě 25 °C [85].

Elektroda	Koncentrace elektrolytu c (mol dm ⁻³)	E (V)
<i>Kalomelová</i>	0,1 KCl	+ 0,3335
Hg Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	1,0 KCl	+ 0,2810
	nasyčený KCl	+ 0,2420
<i>Argentchloridová</i>	0,1 KCl	+ 0,2895
Ag AgCl, Cl ⁻	1,0 KCl	+ 0,2360
	nasyčený KCl	+ 0,1970
<i>Merkurosulfátová</i>	nasyčený K ₂ SO ₄	+ 0,6500
Hg Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻		

Seznam konstant

Avogadrova konstanta	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
elementární náboj	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Planckova konstanta	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
rychlost světla ve vakuu	$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
molární plynová konstanta	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faradayova konstanta	$F = 96\,487 \text{ C mol}^{-1}$

Použité informační zdroje

- [1] ARNOŠT, K. *Generátorové snímače*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 70 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing.Petr Beneš, Ph.D.
- [2] *Asociativní koloidy* [online]. [cit. 2010-02-14]. Dostupné z World Wide Web: <kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/.../38-Micely.doc>.
- [3] Bartovská, L., Šišková, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. 2005. [cit. 2010-01-22]. Dostupné z World Wide Web: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/main.obsah.html>.
- [4] CÍDLOVÁ, H. *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie: Abbeho refraktometr* [online]. [cit. 2010-11-02]. Dostupné z World Wide Web: <http://www.ped.muni.cz/WCHEM/sm/hc/fchlab/refraktometr.htm>.
- [5] CÍDLOVÁ, Hana. *Rukopis přednášek z fyzikální chemie*.
- [6] CÍDLOVÁ, H., JANČÁŘ, L., NĚMCOVÁ, R. *Řešené příklady z fyzikální chemie VI: Vybrané optické fyzikálně chemické metody, Koloidní soustavy*. Brno: Pedagogická fakulta MU, 2004, 50 s. ISBN 80-210-3344-4.
- [7] ČAKRT, Miroslav. *Praktikum z analytické chemie*. 1. vydání. Bratislava : Alfa, c1989, 644 s.. -ISBN 80-05-00112-6.
- [8] *Dělicí separační metody* [online]. [cit. 2011-02-23]. Dostupné z World Wide Web: <http://www.gym-bohumin.cz/predmet/ch/multimedia/d__lic__metody.pdf>.
- [9] *9 Disperzní a koloidní systémy* [online]. [cit. 2010-02-14]. Dostupné z World Wide Web: <fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/obec.../obecna_chemie_skripta_9.doc>.
- [10] *Elektronové mikroskopy* [online]. [cit. 2011-01-02]. Dostupné z World Wide Web: <http://www.specion.biz/Pristroje.php?menu=PristX&sort=Elektronov%C3%A9%20mikroskopy#Elektronové mikroskopy>.
- [11] FISCHER, O. a kol. *Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy)*. 1. vyd. Praha: SPN, 1984.
- [12] FISCHER, O., FIŠER, J., KIŠOVÁ, L., MOLÍN, J., ZEMÁNEK, F. *Fyzikální chemie I*. 1. vydání. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1980.
- [13] HAVLICKÝ, P. *Elektroosmotické vysoušení zdiva* [online]. 1999. [cit. 2011-03-04]. Dostupné z World Wide Web: <http://petr-havlicky.takeit.idnes.cz/elektroosmoticke-vysouseni-zdiva-859329?121036>.

- [14] Holík, V., Baumgartnerová, L., Štěpnička, F., Smolík, J., Vítková, J. *Oběhová soustava: Složení krve* [online]. [cit. 2011-01-03]. Dostupné z World Wide Web: <http://ms.gymspgs.cz:5050/bio/Sources/Textbook_Textbook.phpintSectionId=30500>.
- [15] Chocholoušková, M. *Interakce látek s elektromagnetickým zářením* [online]. [cit. 2011-03-03]. Dostupné z World Wide Web: <fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/obec.../obecna_chemie_skripta_8.doc>.
- [16] *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2011-03-01]. Dostupné z World Wide Web: <<http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>>.
- [17] *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2011-03-05]. Dostupné z World Wide Web: <<http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir.pdf>>.
- [18] *Instrumentální analytické metody* [online]. [cit. 2010-06-24]. Dostupné z World Wide Web: <chemie.gymnachod.cz/sm4/anchem6.doc>.
- [19] KAŠ, J., KODIČEK, M., VALENTOVÁ, O. *Membránové separační metody* [online]. [cit. 2011-02-24]. Dostupné z World Wide Web: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-586-2/pdf/017.pdf>.
- [20] KALOUS, V. a kol. *Metody chemického výzkumu*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1987.
- [21] *Koloid* [online]. [cit. 2010-04-06]. Dostupné z World Wide Web: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Koloid>>.
- [22] *Koloidy (koloidní roztoky, koloidní disperze)* [online]. [cit. 2010-02-14]. Dostupné z World Wide Web: <[rum.bf.jcu.cz/public/fyzikala/texty/14Koloidy\(opraveno\)r.doc](http://rum.bf.jcu.cz/public/fyzikala/texty/14Koloidy(opraveno)r.doc)>.
- [23] *Koloidní chemie* [online]. [cit. 2010-04-06]. Dostupné z World Wide Web: <chemikalie.upol.cz/skripta/fch/Koloidy.doc>.
- [24] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie – studijní text pro SPŠCH*. 2. vyd. Ostrava: nakladatelství Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.
- [25] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody: Kapilární elektroforéza* [online]. [cit. 2010-05-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://klouda.webpark.cz/mam.htm>>.
- [26] KVÍTEK, L. *Metody studia koloidních soustav* [online]. 2006. [cit. 2011-01-14]. Dostupné z World Wide Web: <<http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>>.
- [27] *Laboratorní centrifuga* [online]. [cit. 2011-03-02]. Dostupné z World Wide Web: <<http://home.zcu.cz/~konasovj>>.
- [28] *Membránové procesy* [online]. [cit. 2011-03-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/uchi/ped/bc05/09.membranove.procesy.pdf>>.
- [29] *Membránové ultrafiltry Pragopor* [online]. [cit. 2010-12-13]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.pragochema.cz/?start=2&lan=cz&vyr=Membranove-ultrafiltry-Pragopor>>.
- [30] *Micelární katalýza* [online]. [cit. 2010-04-06]. Dostupné z World Wide Web: <http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/micelarni_katalyza.pdf>.
- [31] *Mikroskop Biorit* [online]. [cit. 2011-01-02]. 2002. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.dalekohledy.com/store/goods-5101000-11-mikroskop-biorit-20x1280x.html>>.
- [32] MIKULČÁK, J. a kol. *Matematické a fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. Dotisk 3. vyd. Praha: Prometheus, 1997. ISBN 80-85849-84-4.
- [33] MILDE, D. *Metody bez výměny energie mezi zářením a vzorkem* [online]. 2006 [cit. 2010-06-24]. Dostupné z World Wide Web: <<http://ach.upol.cz/user-files/intranet/im-bezvymenye-1288706940.pdf>>.

- [34] MOKRÁ, Zuzana. Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie II: diplomová práce. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [35] *Molekulová absorpční spektrometrie* [online]. [cit. 2011-03-05]. Dostupné z World Wide Web: <http://web.vscht.cz/koplikr/UV_VIS_spektrometrie.pdf>.
- [36] *Molekulová absorpční spektrometrie v UV/VIS oblasti* [online]. [cit. 2011-03-06]. Dostupné z World Wide Web: <http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/spektrab.htm>.
- [37] NOVÁK, P. a kol. *Fyzikální chemie II*. 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001. 319 s. ISBN 80-7080-436-X.
- [38] *Obecné principy flotace* [online]. [cit. 2010-11-02]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/uchi/michani/flotace/princip.htm>>.
- [39] PLAČEK, L. *Základy kapilární elektroforézy* [online]. [cit. 2011-02-14]. Dostupné z World Wide Web: <placek.lukas.sweb.cz/pdf_soubory/CEzakl.pdf>.
- [40] *Polarimetrie* [online]. [cit. 2010-06-24]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/07-POLARIMETRIE.pdf>>.
- [41] PROSSER, V. a kol. *Experimentální metody biofyziky*. 1. vydání. Praha: Academia, 1989. 716 s. ISBN 80-200-0059-3.
- [42] *Rolava a Rotava* [online]. [cit. 2011-03-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.krusnohorsky.cz/view.php?cisloclanku=2009031204>>.
- [43] ROSYPAL, S. a kol. *Nový přehled biologie*. 1. vydání. Praha: Nakladatelství SCIENTIA, 2003. 797 s. ISBN 978-80-86960-23-4.
- [44] *Řeka: Podoby islandské vody* [online]. [cit. 2011-03-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.skandinavskydum.cz/cs/22-reka>>.
- [45] TIŠNOVSKÝ, P. *Stochastické fraktály* [online]. 2006. [cit. 2010-02-13]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.root.cz/clanky/stochasticke-fraktaly>>.
- [46] *Tyndall effect* [online]. [cit. 2011-03-26]. Dostupné z World Wide Web: <http://en.wikipedia.org/wiki/Tyndall_effect>.
- [47] *Ultramikroskop* [online]. [cit. 2010-12-12]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.lavisionbiotec.com/en/microscopy-products/ultramicroscope>>.
- [48] URBÁNEK, D. *Optické metody se zaměřením na refraktometrii a polarimetrii a jejich využití v chemické analýze: bakalářská práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí bakalářské práce: L. Jančář.
- [49] VACÍK, J., et. al. *Přehled stredoškolské chemie*. 2. vydání. Praha. SPN, 1999, 368 s. ISBN 80-7235-108-7.
- [50] VALOVÁ, Barbora. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie I: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [51] VAVRUCH, I. *Koloidní chemie*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1959.
- [52] *Vodopády ČR* [online]. [cit. 2011-03-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.vodopady.info/cz/umele/Umele.php?page=zlatomlynsky>>.
- [53] VODRÁŽKA, Z. *Biochemie*. 2. opr. vydání. Praha: Academia, 2002. 506s. ISBN 978-80-200-0600-4.
- [54] VOJUCKIJ, S. *Kurs koloidní chemie*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1984.
- [55] *Základy fyzikální chemie* [online]. [cit. 2011-01-04]. Dostupné z World Wide Web: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/index.htm>>.

- [56] *Základy spektrofotometrie* [online]. [cit. 2011-03-11]. Dostupné z World Wide Web: <www.lfhk.cuni.cz/chemie/.../ZS06_spektrofotometrie_08.doc>.
- [57] ZÝKA, J. *Analytická příručka II*. 4. vydání. Praha: SNTL, 1988.
- [58] CÍDLOVÁ, Hana. *Rukopis přednášek z fyzikální chemie*.
- [59] CÍDLOVÁ, Hana. *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. Brno: Pedagogická fakulta MU, 2003, str. 101 – 104. ISBN 80-210-3300-2.
- [60] TROJKOVÁ, Jana. *Fyzika II pro studenty kombinovaného bakalářského studia na FEI – elektrodynamika* [online]. [cit. 2008-1-15]. Dostupné z World Wide Web: <<http://if.vsb.cz/Kontakt/Trojkoiva/elektrodyn.doc>>.
- [61] ŠMEJKAL, Petr. *Přednáška elektrodové rovnováhy – obecná chemie pro 1. ročník* [online]. [cit. 2008-2-15]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.natur.cuni.cz/~psmejkal/eldy/ELDY.ppt#274,19,Standardní vodíková elektroda>>.
- [62] ŠMEJKAL, Petr. *Přednáška elektrodové rovnováhy – obecná chemie pro 1. ročník* [online]. [cit. 2008-2-15]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.natur.cuni.cz/~psmejkal/eldy/ELDY.ppt#287,32,Elektrody druhého druhu>>.
- [63] JIROVSKÝ, David. *Výuka – elektroanalytické metody* [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://aix-lin.upol.cz/~jirovsky/Potenciometrie.pdf>>.
- [64] SYNEK, Václav. *Statistika - materiály pro předměty Chemie životního prostředí, Statistika, Základy analytické chemie* [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://fzp.ujep.cz/~synek/analytika/texty/5Polarografie.doc>>.
- [65] BUREŠ, Jiří. *Jaroslav Heyrovský*. [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.converter.cz/nobel/heyrovsky.htm>>.
- [66] TICHÝ, Milan. *Elektrina a magnetismus – zápisy do sešitů (11. pokračování)* [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/sesit/sesit12.html>>.
- [67] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie – studijní text pro SPŠCH*. 2. vyd. Ostrava: nakladatelství Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.
- [68] MOKRÁ, Zuzana. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie II: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [69] ŘEHÁK, K., NOVÁK, J., KOLÁFA, J. *Výukové testy z fyzikální chemie I pro bakaláře* [online]. [cit. 2010-3-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/zkhtml/p.1.3.12.html#avpr>>.
- [70] KOTLÍK, B., RŮŽIČKOVÁ, K. *Chemie v kostce 1. díl*. 3. vyd. Havlíčkův Brod: Fragment, 1999. ISBN 80-7200-337-2.
- [71] DOUBRAVA, J., KOŠTÍŘ, J., POSPÍŠIL, J. *Základy biochemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1984. Publikace č. 66-00-18/1
- [72] BENEŠ, P., PUMPR, V., BANÝR, J. *Základy chemie 2 pro 2. stupeň základní školy, nižší ročníky víceletých gymnázií a střední školy*. 3. vyd., dotisk. Praha: Fortuna, 2003. ISBN 80-7168-748-0.
- [73] *DNA*. [online]. [cit. 2010-3-25]. Dostupné z World Wide Web: <<http://skepticiwiki.org/index.php/DNA>>.
- [74] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Materiály doc. L. Bartovské pro předmět Fyzikální a koloidní chemie*. [online]. [cit. 2010-3-20]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Tab-Elektrochemie.pdf>>.
- [75] VACÍK, J. a kol. *Přehled středoškolské chemie*. 3. doplněné vyd. Praha: SPN, 1996. ISBN 80-85937-08-5

- [76] VALOVÁ, Barbora. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie I: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [77] Kolektiv. *Polarograf* [online]. [cit. 2010-3-25]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.njh.cz/polarograf>>.
- [78] *ILABO – laboratorní technika do Vaší laboratoře*. [online]. [cit. 2010-3-27]. Dostupné z World Wide Web: <http://www.ilabo.cz/www/index.php?option=com_virtuemart&page=shop.product_details&flypage=&category_id=239&product_id=492&Itemid=34>.
- [79] MIKULČÁK, J. a kol. *Matematické a fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. Dotisk 3. vyd. Praha: Prometheus, 1997. ISBN 80-85849-84-4.
- [80] ATKINS, Peter, William. *Fyzikální chemie*. Bratislava: vydalo STU, 1999. ISBN 80-227-1238-8
- [81] RŮŽIČKA, A. a kol. *Problémy a příklady z obecné chemie. Názvosloví anorganických sloučenin*. 5. vyd. Brno: PřF MU, 1994. ISBN 80-210-0251-4.
- [82] ŠTEFÁNEK, Jiří. *Medicína, nemoci, studium na I. LF UK*. [online]. [cit. 2010-4-1]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.stefajir.cz/?q=otrava-metanolem>>.
- [83] VINŠOVÁ, H., ZACHAŘ, P., ZÁRUBA, K. *Potenciometrické měření pH*. [online]. [cit. 2010-4-1]. Dostupné z World Wide Web: <http://www.vscht.cz/anl/lach1/3_Pot-pH.pdf>.
- [84] LABÍK, S. a kol. *Příklady z fyzikální chemie online*. [online]. [cit. 2010-4-1]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/tab/tabulky.html>>.
- [85] Kolektiv. *Základy elektrochemie*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.fpv.umb.sk/kat/kch/elektrochem/Elektrochemia/Teoria/5.2.html>>.
- [86] HUHEEY, J., E., KEITER, E., A., KEITER, R., L. *Inorganic Chemistry*. 4th ed. New York: HarperCollins, 1993, pp. A21 – A34.
- [87] Kolektiv. *Všeobecná encyklopedie v osmi svazcích – 2 c/f*. 1. vyd. Praha: DIDEROT, 1999. ISBN 80-902555-4-X.
- [88] JUNGERS, J., C. a kol. *Chemická kinetika*. Praha: nakladatelství Československé akademie věd, 1963.
- [89] *Palivový článek*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Fuell_cell.jpg>.
- [90] OTYEPKOVÁ, E., KVÍTEK L., OTYEPKA M., PANÁČEK A. *Cvičení z vybraných fyzikálně-chemických metod*. [online]. [cit. 2010-3-3]. Dostupné z World Wide Web: <<http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ester/ester.pdf>>.
- [91] *Battery (electricity)*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%29>.
- [92] HAHN, L. et al. *Kritische Bestandsaufnahme und Bewertung der derzeitigen Konzepte zur Endlagerung radioaktiver Abfälle*. Öko-Institut, Darmstadt, listopad 1991
- [93] FISCHER, O. a kol. *Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy)*. 1. vyd. Praha: SPN, 1984. Publikace 66-00-16/1.
- [94] PŘÍHODA, J., MICHALIČKOVÁ, Z. *Doklady o zabezpečení nového studijního oboru Chemie konzervování – restaurování*. [online]. [cit. 2010-4-12]. Dostupné z World Wide Web: <http://www.sci.muni.cz/akreditace/2002/c/ChemKRM_Bc/Predmety/povinne/C2850_u_loha6.htm>.
- [95] VALENTOVÁ, Libuše. *Tvorba studijního materiálu pro výuku fyzikální chemie se zaměřením na termodynamiku, fázové rovnováhy a chemické rovnováhy: bakalářská práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí bakalářské práce: Hana Cídllová.

- [96] SVOBODA, E. a kol. *Přehled středoškolské fyziky*. 3. vyd. Praha: Prométheus, 1998. ISBN 80-7196-116-7.
- [97] MACHÁČEK, Zdeněk. *Úvod do makromolekulární chemie (učební text pro učitelské studium)*. Praha: SPN, 1987. Publikace 17-313-87.
- [98] HEYROVSKÝ, J., ZUMAN, P. *Úvod do praktické polarografie*. II. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1953.
- [99] LEPIL, O., ŠEDIVÝ, P. *Fyzika pro gymnázia – elektřina a magnetismu*. 1. vyd. Praha: SPN, 1992. ISBN 80-04-26093-4
- [100] VOHLÍDAL, J., JULÁK, A., ŠTULÍK, K. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing, spol. s r. o., 1999. ISBN 80-7169-855-5.
- [101] MURRAY, R., K. a kol. *Harperova Biochemie*. Třetí české vydání. Jinočany: nakladatelství H+H, 2001. ISBN 80-7319-003-6.
- [102] BRDIČKA, R. a kol. *Úvod do fyzikální chemie*. 2. dopl. a přeprac. vyd. Praha: SNTL, 1972.
- [103] *Vyvolávání filmu*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Vyvol%C3%A1v%C3%A1n%C3%AD_filmu>.
- [104] *Nejdůležitější lékové interakce v anesteziologii a intenzivní péči*. [online]. [cit. 2010-3-3]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.medicalportal.cz/index.php/nejdulezitejsi-lekove-interakce-v-anesteziologii-a-intenzivni-peci>>.
- [105] MATOUŠEK, Libor. *Radioaktivní odpady a novela atomového zákona*. [online]. [cit. 2010-3-3]. Dostupné z World Wide Web: <http://www.hnutiduha.cz/publikace/RAO_novela%20atomoveho%20zakona.pdf>.
- [106] *Palivový článek*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek>.
- [107] VOŽENÍLEK, Jan. *Vedení elektrického proudu v kapalinách*. [online]. [cit. 2010-3-3]. Dostupné z World Wide Web: <<http://jan.gfxs.cz/studium/files/elektro/elektrolyty.pdf>>.
- [108] KUNC, Marek. *Tvorba studijního materiálu pro výpočetní seminář z fyzikální chemie: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2004. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [109] *Olověný akumulátor*. [online]. [cit. 2010-4-1]. Dostupné z World Wide Web: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Olov%C4%9Bn%C3%BD_akumul%C3%A1tor>.
- [110] *Self discharge of batteries*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.corrosion-doctors.org/Batteries/self-compare.htm>>.
- [111] BUCHMANN, Isidor. *Non-Correctable Battery Problems*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.batteryuniversity.com/parttwo-32.htm>>.
- [112] *Energizer Rechargeable Batteries and Chargers: Frequently Asked Questions*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.energizer.com/products/hightech-batteries/rechargeables/faq/Pages/faq.aspx>>.
- [113] *Rechargeable battery Tips – NIMH Technology Information*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.nimhbattery.com/batteries-rechargeable-tips-win.htm>>.
- [114] *Battery Myths vs Battery Facts*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.greenbatteries.com/batterymyths.html#Quick>>.
- [115] *Battery Life (and Death)*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.mpoweruk.com/life.htm>>.
- [116] *Battery Care*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://ask.yahoo.com/ask/20011219.html>>.