

**MASARYKOVA UNIVERZITA**

**PEDAGOGICKÁ FAKULTA**

katedra chemie

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

*Příloha diplomové práce*

Brno 2010

Vedoucí práce: doc. Mgr. Hana Cídllová, Dr.

Autor práce: Bc. Radek Bartoš



# OBSAH

5. Chemická kinetika .....	5
5.1 Základní pojmy .....	5
Aktivace .....	5
Klasifikace chemických reakcí .....	5
Ovlivnění rychlosti chemické reakce .....	11
Molekularita a řád reakce .....	12
5.2 Kinetické rovnice pro různé typy reakcí .....	12
Homogenní izolovaná reakce .....	13
Homogenní simultánní reakce .....	19
5.3 Chemické reaktory .....	22
5.4 Kinetika složitějších reakcí .....	24
Řetězové reakce .....	24
Fotochemické reakce .....	27
5.5 Teorie reakční rychlosti .....	31
Srážková teorie .....	31
Eyringova teorie aktivovaného komplexu .....	31
5.6 Katalýza a inhibice .....	33
Základní pojmy .....	33
Mechanismus účinku katalyzátoru .....	34
Enzymová katalýza .....	35
6. Elektrochemie .....	37
6.1 Elektrolýty .....	37
6.2 Disociační konstanta .....	38
6.3 Elektrolýza, Faradayovy zákony .....	39
Faradayovy zákony .....	39
Využití elektrolýzy .....	40
6.4 Silné elektrolýty .....	42
Aktivita a aktivitní koeficienty .....	42
Součin rozpustnosti .....	46
6.5 Transport iontů v roztocích .....	48
Elektrolytická vodivost .....	48
Vodivostní měření v chemii .....	49
6.6 Galvanické články a elektrodové děje .....	53
Základní pojmy, Daniellův článek .....	54
Termodynamika galvanického článku .....	54
6.7 Potenciometrie .....	71
6.8 Polarografie .....	71
6.9 Koroze kovů .....	75
Typy koroze .....	75
Příčiny elektrochemické koroze .....	75
Ochrana proti korozi .....	76
6.10 Chemické zdroje elektrického proudu v praxi .....	77
Primární články .....	77
Sekundární články .....	78
Palivové články .....	81
Přílohy .....	83
Seznam konstant .....	89
Seznam obrázků .....	89

Seznam tabulek .....	90
Seznam příloh.....	90
Použité informační zdroje .....	91

## 5. Chemická kinetika

**Chemická termodynamika**, kterou se podrobně zabývá kap. č. 2 a z níž vycházely kap. č. 3 (fázové rovnováhy) a 4 (chemické rovnováhy), řeší otázku, zda uvažovaný děj je za daných podmínek uskutečnitelný. Neposkytuje však informace o rychlosti sledovaných dějů a o přesném mechanismu, kterým probíhají, přestože tyto údaje mohou být velmi důležité. Tyto otázky jsou předmětem studia chemické kinetiky.

**Chemická kinetika** je jednou z dílčích disciplín fyzikální chemie. Jejím předmětem zájmu je průběh chemických reakcí před ustavením chemické rovnováhy. Kinetika studuje zejména rychlost reakcí, možnosti jejího ovlivňování (teplota, koncentrace, katalýza) a mechanismy reakcí, tj. jejich skutečné průběhy na molekulární úrovni. Nevyřešenou otázkou je zatím předpověď rychlostní konstanty bez použití experimentálních kinetických dat.

### 5.1 Základní pojmy

Než se začneme zabývat problematikou rychlosti a mechanismu chemických reakcí, probere-me základní pojmy:

aktivace, klasifikace chemických reakcí, molekularita a řád reakce, rychlost chemické reakce.

**Aktivace** je nutná pro zahájení chemické reakce. Obnáší dodání energie reagující soustavě, aby se mohly přerušit existující vazby v reaktantech a místo nich vzniknout nové vazby v produktech.

Aktivace může být:

- a) **tepelná** – soustavu zahřejeme:
  - výbuch třaskavé směsi – vodíku s kyslíkem, který je charakterizován velkým tepelným i světelným efektem,
  - oxidace všech druhů paliv
- b) **světelná** – soustavu ozáříme:
  - světlem (VIS, UV). V tomto případě jde o fotoreakce. Příkladem fotoreakce může být reakce mezi vodíkem a chlorem. Za laboratorní teploty ve tmě je energie molekul směsi  $H_2$  a  $Cl_2$  příliš malá, proto lze směs uchovávat dlouhou dobu beze změny. Osvětlíme-li však směs světlem o vlnové délce 400 až 480 nm, disociují molekuly chloru na volné atomy chloru a reakce proběhne rychle, dokonce explozivně.
  - RTG zářením. Reakce takto aktivovaná se nazývá radiolýza. Radiolýza znamená rozklad látky působením radioaktivního záření.

*Př.:* radiolýza vody:  $H_2O \rightarrow H\cdot + OH\cdot$  vznik volných radikálů

Vysoce reaktivní radikály  $H\cdot + OH\cdot$  napadají organické molekuly v organismu a chemicky je mění, což může vést k poškození až usmrcení organismu.

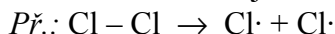
### Klasifikace chemických reakcí

Chemické reakce můžeme klasifikovat podle řady různých hledisek:

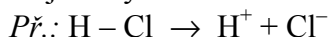
#### Podle typu štěpení vazeb

- homolytické štěpení – kovalentní vazba se štěpí symetricky, každá částice si ponechává

jeden elektron. Vznikají radikály, tj. částice s nepárovými elektrony:

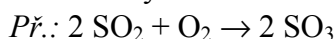


- heterolytické štěpení – nesymetrické štěpení polární kovalentní vazby tak, že si jedna z částic ponechá celý vazebný elektronový pár (zpravidla atom s vyšší elektronegativitou), vznikají ionty:

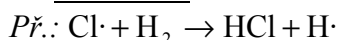


### Podle typu reagujících částic

- reakce molekulové – všechny reakční složky v průběhu reakce jsou celé elektricky neutrální molekuly

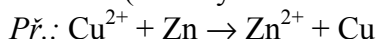


- reakce radikálové – některé z reagujících částic jsou radikály

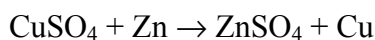


Obvykle jsou tyto děje součástí složitějších reakčních systémů (str. 24).

- reakce iontové – jsou reakce probíhající ve vodném prostředí nebo jiných polárních rozpouštědlech (iontový charakter má většina anorganických reakcí), např.

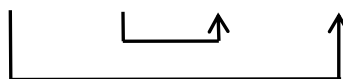
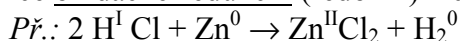


Tuto reakci lze realizovat např. pomocí vodného roztoku  $CuSO_4$  a pevného kousku zinku:

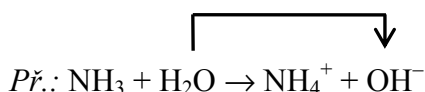


### Podle druhu přenášených částic

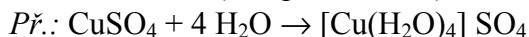
- reakce oxidačně-redukční (redoxní) – dochází k přenosu **elektronů**, mění se oxidační čísla



- reakce protolytické (acidobazické) – dochází k přenosu **protonu  $H^+$**

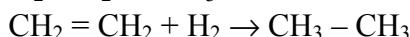
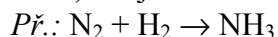
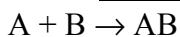


- reakce koordinační (komplexotvorné) – vznik nebo změna koordinačních částic

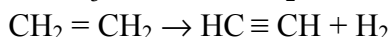
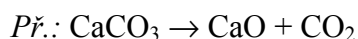
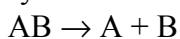


### Podle vnějších změn

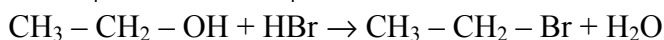
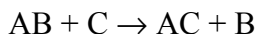
- reakce skladné (syntetické, adiční) – z jednodušších výchozích látek vznikají složitější



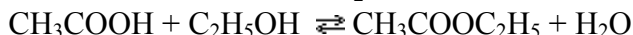
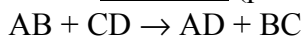
- reakce rozkladné (analytické, eliminační) – složitější látky se štěpí na jednodušší, opak syntéz



- reakce vytěšňovací (substituční) – atom (popř. funkční skupina) v molekule výchozí látky je nahrazena za jiný atom (popř. jinou funkční skupinu). Celkový počet částic se v průběhu reakce nemění.



- reakce konverzní (podvojná záměna) – vzniká sprážením dvou substitučních reakcí



### Podle tepelné bilance (při ději izobarickém)

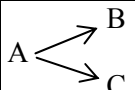
- reakce exotermní – soustava teplo uvolňuje a předává ho do okolí ( $\Delta H < 0$ , kde  $\Delta H$  je reakční enthalpie)
- reakce endotermní – soustava teplo pohlcuje ( $\Delta H > 0$ )

### Kinetická hlediska

#### Podle počtu současně probíhajících reakcí

- probíhá pouze jedna reakce (izolovaná reakce)  

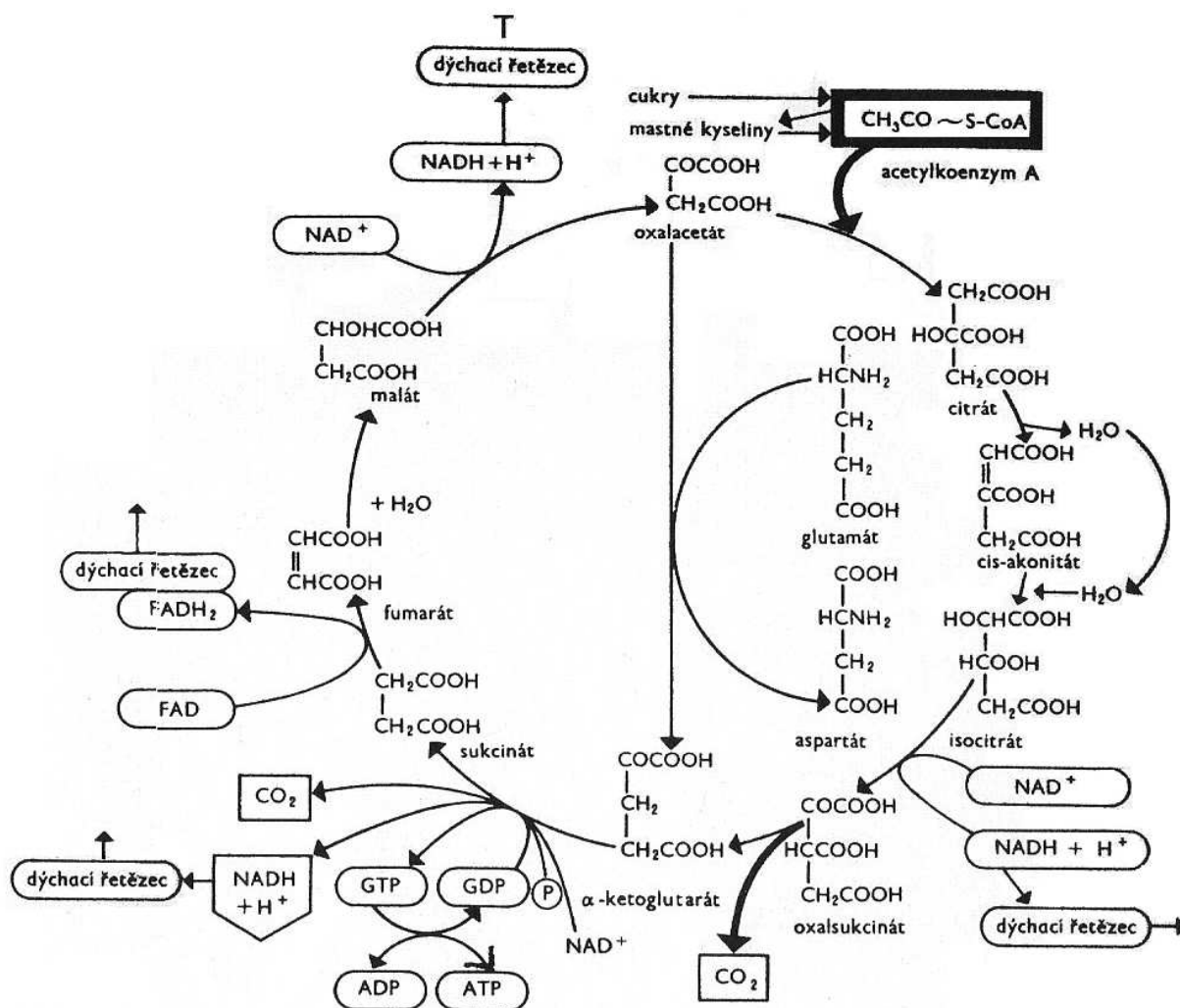
$$Př.: Zn(s) + Cu^{2+}(aq)^* \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$
- současně probíhá více reakcí (simultánní reakce):

typ reakce	obecné schéma mechanismu	konkrétní příklady
<b>vrátne (reverzibilní)</b> – z reaktantů vznikají produkty a současně z produktů vznikají reaktanty	$A + B \rightleftharpoons C + D$	$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ $NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$ $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
<b>bočné (paralelní)</b> – společně reaktanty (nebo zčásti společně) reagují za vzniku různých produktů	• rozvětvené 	$CH_3COOH \begin{cases} \rightarrow CH_4 + CO_2 \\ \rightarrow C_2H_5O + H_2O \end{cases}$
	• konkurenční $A + C \xrightarrow{k_1} X$ $A + D \xrightarrow{k_2} Y$	alkoholdehydrogenasa + $CH_3OH \rightarrow$ formaldehyd (letální dávka $LD_{50}^\dagger$ orálně 100 mg/kg u krysu) alkoholdehydrogenasa + $C_2H_5OH \rightarrow$ acetaldehyd (letální dávka $LD_{50}$ orálně 660 mg/kg u krysu)
<b>následné (konsekutivní)</b> – produkt první reakce se stává reaktantem následující reakce	$A \rightarrow B \rightarrow C$	$2 NO(g) \rightarrow N_2O_2(g)$ , $N_2O_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$
<b>komplexní</b> – složitý systém reakcí	kombinace několika výše uvedených typů	různé metabolické cykly (Obr. 5. 1)

Tab. 5. 1: Klasifikace simultánních reakcí.

\* Označení (aq) znamená, že daná látka jednou ze složek homogenního vodného roztoku.

†  $LD_{50}$  je letální (smrtná) dávka, při které zemře 50 % testových objektů.



Obr. 5. 1: Příklad komplexních reakcí (citrátový cyklus) [14].

### Podle počtu fází

- **homogenní** (všechny reaktanty jsou ve stejné fázi – kapalně nebo plynně)
 
$$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\text{aq})$$
- **heterogenní** (reaktanty jsou ve více fázích)
 
$$\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})$$

$$\text{Zn} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{s})$$

U heterogenních reakcí je dosti obtížné zpracování matematických vztahů popisujících závislost množství reaktantů či produktů na čase. Proto zmíněné vztahy nejsou v tomto materiálu probírány.

### Podle vratnosti

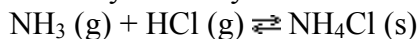
*Rovnovážnost a vratnost* některých reakcí je diskutabilní. Obecně lze tvrdit, že všechny reakce jsou vratné a probíhají až do ustálení rovnovážného stavu. Chceme-li tedy být nestranní a nejde-li nám o vyznačení směru, kterým reakce probíhá právě teď, můžeme psát znaménko rovnováhy při zápisu všech reakcí. U některých reakcí je však rovnováha natolik



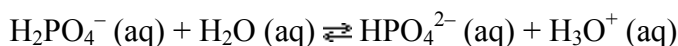
posunuta na jednu stranu, že pozorovatelný posun rovnováhy na opačnou stranu nejsme schopni realizovat.

Příklady:

- reakce vrátne (reverzibilní) – směr průběhu reakce je možné zřetelně ovlivňovat reálně proveditelnými úkony



Při nízkých teplotách běží reakce zleva doprava, při vysokých zprava doleva

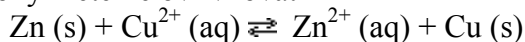


V kyselém roztoku převládá forma  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , ve slabě alkalickém roztoku převládá forma  $\text{HPO}_4^{2-}$



V chladnu a vlhku převládá hexahydrát, v suchu a teple dihydrát (nebo i monohydrát či bezvodá sůl).

- reakce nevratné (ireverzibilní) – směr průběhu reakce není možné reálně proveditelnými úkony zřetelně ovlivňovat



Rovnovážná konstanta  $K_a$  této reakce je  $10^{37}$ , koncentrace nasyceného roztoku  $1,17 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$$K_a = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \Rightarrow 10^{37} = \frac{1,17}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \Rightarrow a_{\text{Cu}^{2+}} = 1,17 \cdot 10^{-37} \doteq [\text{Cu}^{2+}]$$

To znamená, že ponoříme-li čistou měď do nejkonzentrovanejšího roztoku  $\text{ZnSO}_4$ , který může existovat, tj. nasyceného roztoku, probíhá reakce zprava doleva jen do dosažení koncentrace reakcí vznikajících  $\text{Cu}^{2+}$  iontů  $1,17 \cdot 10^{-37} \text{ mol dm}^{-3}$ , což je koncentrace analytickými metodami nepostižitelná. Směr uvedené reakce tedy otočit nedokážeme, reakce je nevratná – viz následující příklad.

*Příklad:*

*Uveďte, kolik iontů  $\text{Cu}^{2+}$  by bylo přítomno v bazéně o rozměrech  $21 \text{ m} \cdot 2 \text{ m} \cdot 50 \text{ m}$  (největší bazény využívané v ČR), má-li koncentrace vznikajících  $\text{Cu}^{2+}$  hodnotu  $1,17 \cdot 10^{-37} \text{ mol dm}^{-3}$ .*

Řešení:

$$\text{Objem bazénu je } V = a \cdot b \cdot c = 21 \cdot 2 \cdot 50 = 2100 \text{ m}^3 = 2,1 \cdot 10^6 \text{ dm}^3$$

Látková koncentrace je definovaná vztahem  $c = \frac{n}{V}$ , odtud látkové množství  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v bazénu bude

$$n = c \cdot V = 1,17 \cdot 10^{-37} \cdot 2,1 \cdot 10^6 = 2,457 \cdot 10^{-31} \text{ mol.}$$

V bazénu bude přítomno  $2,457 \cdot 10^{-31} \text{ mol}$   $\text{Cu}^{2+}$  iontů. To odpovídá

$$N = n \cdot N_A = 2,457 \cdot 10^{-31} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,47 \cdot 10^{-7} \text{ iontů } \text{Cu}^{2+} \text{ v bazénu.}$$

Aby tedy při dané koncentraci roztoku byl přítomen alespoň 1 ion  $\text{Cu}^{2+}$ , bylo by potřeba bazénů více:

$$\begin{array}{l} \uparrow 1,47 \cdot 10^{-7} \text{ iontů } \text{Cu}^{2+} \dots\dots\dots \text{v 1 bazénu} \quad \uparrow \\ \uparrow 1 \text{ ion} \dots\dots\dots \text{x bazénů} \quad \uparrow \end{array}$$

$$x = \frac{1 \cdot 1}{1,47 \cdot 10^{-7}} = 6,8 \cdot 10^6 \doteq 7 \cdot 10^6$$

Potřebovali bychom tedy přibližně 7 milionů takových bazénů, aby v jejich celkovém objemu byl přítomen aspoň 1 ion  $\text{Cu}^{2+}$ . To znamená, že reakci  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  prakticky nelze otočit do směru  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ .

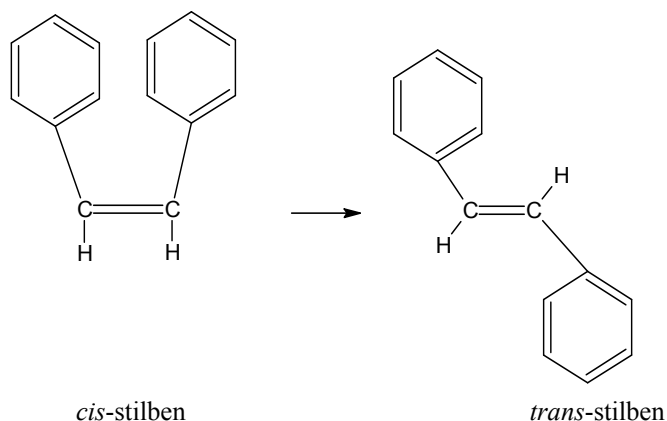
### Podle molekularity

Molekularita je počet molekul, které se v jediném okamžiku musejí současně srazit, aby proběhla příslušná chemická přeměna.

Mívá hodnoty 1, 2, 3. Podle toho se reakce dělí na:

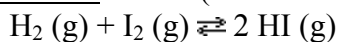
Monomolekulární reakce, např. u reakcí typu

- rozklad  $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
- izomerizace

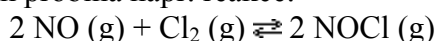


Obr. 5. 2: Izomerace *cis*-stilbenu na *trans*-stilben.

Bimolekulární reakce (srážka dvou molekul), což je nejčastější molekularity.

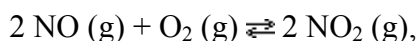


Trimolekulární reakce (současná srážka tří molekul), což je velmi vzácný případ. Pravděpodobnost, že by se současně srazily tři molekuly, je velice malá. Trimolekulárním mechanismem probíhá např. reakce:



Vyšší hodnotu než 3 molekularity mít prakticky nemůže (současná srážka čtyř a více molekul je statisticky vysoce nepravděpodobná).<sup>‡</sup>

Z výše uvedeného vyplývá, že pokud v chemické rovnici vystupuje na levé straně více molekul než dvě, běží zapsaná reakce většinou složitějším mechanismem než je napsáno, a to jako sled několika monomolekulárních nebo bimolekulárních reakcí. Příkladem je reakce



která není trimolekulární, jak by se z výše uvedeného zápisu mohlo zdát, ale je sledem dvou reakcí bimolekulárních:



<sup>‡</sup> Uvedme si analogii s autohaváriemi. Pravděpodobnost, že se současně srazí dvě auta, je vyšší, než že se současně srazí auta tři. Situace, která vypadá, že do sebe narazila 3 auta nebo více, vzniká většinou tak, že se nejprve srazily 2 automobily a do nich dodatečně postupně narážely další.

## Rychlost chemických reakcí – matematický popis

**Rychlost chemické reakce** je definována jako časová změna okamžité koncentrace kterékoliv komponenty reakce (reaktantu i produktu), dělená stechiometrickým koeficientem téže komponenty v reakční rovnici a opatřená záporným znaménkem, je-li komponenta výchozí látkou, nebo znaménkem kladným, je-li komponenta produktem reakce; jednotkou je  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .

Pokud rovnici chemické reakce zapíšeme obecným zápisem

$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ , pak rychlost chemické reakce je zavedena vztahem

$$v = -\frac{dc_A}{\alpha dt} = -\frac{dc_B}{\beta dt} = +\frac{dc_C}{\gamma dt} = +\frac{dc_D}{\delta dt} \quad (5.1)$$

$v$  ..... rychlost chemické reakce ( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ )

$c$  ..... koncentrace zvolené komponenty reakce ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$t$  ..... čas (s)

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  ..... stechiometrické koeficienty

A, B, C, D ..... látky (A, B .. reaktanty neboli výchozí látky, C, D ..... produkty)

značení:  $c_A, c_B, c_C, c_D$  ..... okamžitá koncentrace reaktantů resp. produktů

$a, b, c, d$  ..... počáteční koncentrace reaktantů resp. produktů

## Ovlivnění rychlosti chemické reakce

Rychlost chemické reakce lze ovlivnit: teplotou, koncentrací reaktantů, katalyzátorem či velikostí styčné plochy mezi reaktanty

- **teplota** – zvýšením teploty se izolované reakce urychlují, naopak snížením teploty se zpomalují
- **koncentrace** – zvýšením koncentrace výchozích látek se reakce urychlují, snížením koncentrace výchozích látek se reakce zpomalují. Výjimku z tohoto pravidla tvoří tzv. reakce nultého řádu, kde rychlost reakce na koncentraci výchozích látek nezávisí. Příkladem reakcí nultého řádu jsou některé reakce fotochemické: např. rychlost poškozování DNA vlivem UV záření nezávisí na koncentraci DNA, ale silně závisí na intenzitě UV záření.<sup>§</sup>
- **katalyzátor** – katalyzátor reakci urychluje, **inhibitor** zpomaluje. V některé literatuře, např. [10] je možné se setkat také s pojmy *katalyzátor pozitivní* (urychluje reakci) a *katalyzátor negativní* (zpomaluje reakci, tedy inhibitor). Katalyzátor (inhibitor) se při reakci nespotebovává.
- **plošný obsah** či **velikost styčné plochy** reaktantů – u reakcí, které probíhají na povrchu lze zvětšením aktivního povrchu podstatně zvýšit reakční rychlost. Technologické využití – katalyzátory (Raneyův nikl, pyroforické olovo, pyroforické železo – kovové železo ve velmi jemně rozptýleném stavu čili práškové není stále jako kompaktní Fe, proto snadno reaguje. Je samozápalné na vzduchu. Práškové Fe má na stejnou hmotnost větší počet reakčních center).

<sup>§</sup> Intenzita záření je dána frekvencí dopadu fotonů tedy hodnotou jejich výskytu, čili koncentrací. Z hlediska dualistické teorie lze na fotony nazírat nejen jako na elektromagnetické vlnění, ale také jako na hmotné částice (stejně jako např. na protony). Pak lze říci, že rychlost fotochemické reakce závisí na koncentraci fotonů (= „jedny z reaktantů“) a platí tvrzení, že rychlost roste s rostoucí koncentrací reaktantů.

## Molekularita a řád reakce

**Řád reakce** je exponent u koncentrace látky v obecné kinetické rovnici.

Může nabývat hodnoty nula (např. často fotochemické reakce), kladné i záporné hodnoty či být dokonce zlomkem (často řetězové radikálové reakce).

Kinetickou rovnicí rozumíme závislost koncentrace reaktantů na čase.

$$\text{Obecná kinetická rovnice: } v = kc_A^r c_B^s \quad (5.2)$$

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

Řád reakce je nutno od molekularity odlišovat – **molekularita  $\neq$  řád reakce**

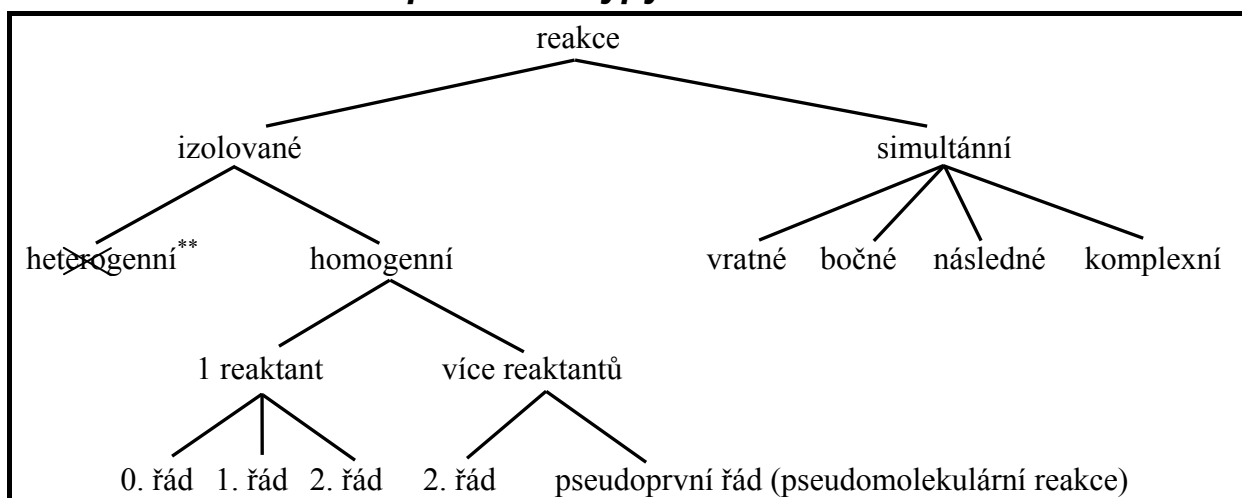
**Molekularita** je (na rozdíl od řádu reakce) nejmenší počet částic, jejichž současná interakce vede k chemické přeměně. Nabývá hodnot 1 nebo 2, velmi vzácně i 3 (str. 10). Nemůže mít hodnotu 0 ani zápornou.

Př.:  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$  Molekularita této reakce má celočíselnou hodnotu, ale další řád reakce vůči  $Br_2$  je zlomkový.

Obecná kinetická rovnice pro tuto reakci má tvar:

$$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{C + [HBr]/[Br_2]}$$

### 5.2 Kinetické rovnice pro různé typy reakcí



Tab. 5. 2: Klasifikace probíraných reakcí.

\*\* Nejsou v tomto materiálu probrány či probírány, viz str. 8.

## Homogenní izolovaná reakce

### 1) Jedna výchozí látka $A \xrightarrow{k} B$

#### A) Reakce nultého řádu

Reakcí nultého řádu lze aproximovat kromě fotoreakcí např. odbourávání ethanolu v lidském těle. Rychlostní konstanta reakce je úměrná hmotnosti člověka. Muž vážící 100 kg vystřízliví zhruba za poloviční čas než žena o hmotnosti 50 kg (pokud oba popíjeli stejně) – dle [12].

Dosadíme do obecné kinetické rovnice ( 5. 2 ) pro jeden reaktant (A) a řád reakce  $r = 0$ :  
 $v = kc_A^0 \Rightarrow v = k$

Spojením s definicí rychlosti chemické reakce ( 5. 1 ) dostaneme  $-\frac{dc_A}{dt} = k$

Tuto diferenciální rovnici řešíme (za podmínky, že pro  $t = 0$  je  $c_A = a$ ).

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \quad / \cdot dt$$

$$-dc_A = kdt \quad / \int$$

$$-\int_a^{c_A} dc_A = k \int_0^t dt$$

$$-[c_A]_a^{c_A} = k[t]_0^t$$

$$-(c_A - a) = k(t - 0)$$

$$a - c_A = kt$$

Odtud plyne výsledný vztah:  $c_A = a - kt$  ( 5. 3 )

$c_A$  ..... okamžitá koncentrace reaktantu

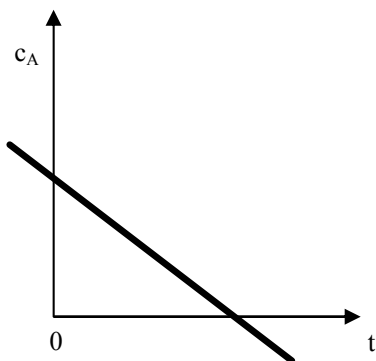
$a$  ..... počáteční koncentrace reaktantu

$k$  ..... rychlostní konstanta (závisí na teplotě a druhu reakce – viz Arrheniova rovnice vztah **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**)

$t$  ..... čas uplynulý od zahájení reakce

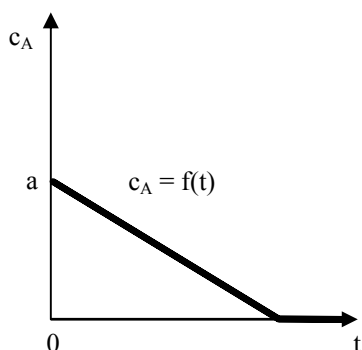
Pokud jde o grafické vyjádření je nutno odlišovat:

Grafickým znázorněním vztahu ( 5. 3 ) je přímka Obr. 5. 3.



Obr. 5. 3: Grafické znázornění vztahu ( 5. 3 ).

U chemických reakcí je však grafem závislosti  $c_A = f(t)$  úsečka a polopřímka (Obr. 5. 4), neboť měříme od počáteční koncentrace v čase  $t = 0$  až po čas, kdy koncentrace reaktantu klesá na nulovou hodnotu (a dále klesat již nemůže). Čas ani koncentrace nemohou být záporné.



Obr. 5. 4: Závislost koncentrace reaktantu na čase u reakce nultého řádu.

### B) reakce 1. řádu

*Př.:* Rozkladné reakce vyvolané vysokou teplotou (např. tepelný rozklad chloridu amoného)  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$

Dosadíme do obecné kinetické rovnice ( 5. 2 ) pro jeden reaktant (A) a řád reakce  $r = 1$ :  
 $v = kc_A^1 \Rightarrow v = kc_A$

Spojením s definicí rychlosti chemické reakce ( 5. 1 ) dostaneme  $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$

Tuto diferenciální rovnici řešíme (za podmínky, že pro  $t = 0$  je  $c_A = a$ ).

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad / \cdot dt$$

$$-dc_A = kc_A dt \quad / : (-c_A)$$

$$\frac{dc_A}{c_A} = -k dt \quad / \int$$

$$\int_a^{c_A} \frac{dc_A}{c} = -k \int_0^t dt$$

$$[\ln c_A]_a^{c_A} = [-kt]_0^t$$

$$\ln c_A - \ln a = -kt + k \cdot 0$$

$$\ln \frac{c_A}{a} = -kt \quad / e^x$$

$$\frac{c_A}{a} = e^{-kt}$$

Odtud plyne výsledný vztah:  $c_A = ae^{-kt}$  ( 5. 4 )

$c_A$  ..... okamžitá koncentrace reaktantu

$a$  ..... počáteční koncentrace reaktantu

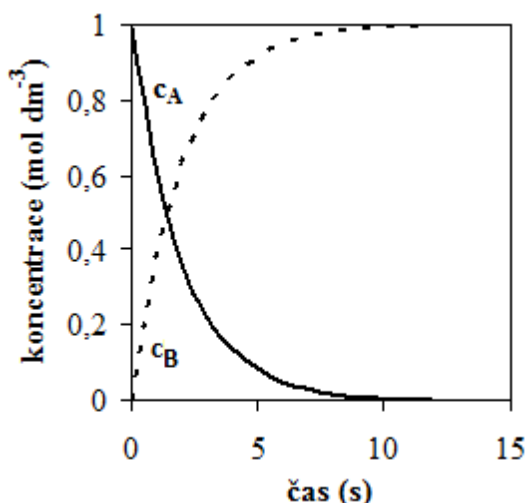
$e$  ..... Eulerovo číslo (základ přirozených logaritmů)

$k$ .....rychlostní konstanta (závisí na teplotě a druhu reakce – vztah ( 5. 14)  
 $t$ .....čas uplynulý od zahájení reakce

Analogický vztah platí pro exponenciální zákon radioaktivní přeměny (viz předmět Obecná chemie)

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (5. 5)$$

$N$ .....počet jader radionuklidu v okamžiku zahájení měření  
 $N_0$ .....počet jader téhož radionuklidu v čase  $t$  po zahájení měření  
 $e$ .....Eulerovo číslo (základ přirozených logaritmů)  
 $\lambda$ .....přeměnová (rozpadová) konstanta  
 $t$ .....čas uplynulý od zahájení pozorování



Obr. 5. 5: Typický tvar kinetických křivek u reakcí 1. řádu.  
 A ... reaktant, B ... produkt

Dalším důležitým pojmem chemické kinetiky je **poločas reakce**.

Poločas reakce je čas potřebný k tomu, aby koncentrace výchozích látek klesla na polovinu.

Jeho vztah k rychlostní konstantě závisí na řádu reakce. Odvození si ukážeme na příkladě reakcí 1. řádu:

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

$$\ln 0,5 = -k t_{1/2}$$

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

(5. 6)

Analogicky platí pro poločas rozpadu:

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

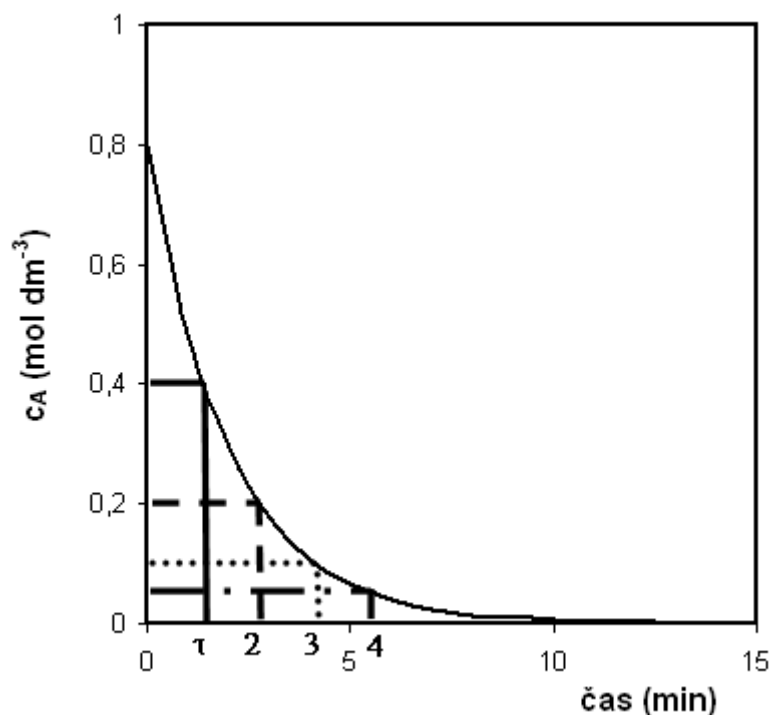
(5. 7)

t..... čas  
 $t_{1/2}$ ..... poločas reakce  
 T ..... poločas rozpadu (přeměny)  
 k ..... rychlostní konstanta  
 $\lambda$  ..... přeměnová (rozpadová) konstanta

Pro přehlednost uvedme ještě jedno srovnání kinetických vztahů pro chemické reakce 1. řádu a pro radioaktivní přeměnu:

Chemická kinetika vs. jaderná chemie	
$c_A = ae^{-kt}$	$N = N_0 e^{-\lambda t}$
$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$

Tab. 5. 3: Srovnání vzorců pro reakci 1. řádu v chemické kinetice a v jaderné chemii.



Obr. 5. 6: Závislost koncentrace reaktantu na počtu poločasů reakce.

Ze vztahu ( 5. 6 ) plyne, že poločas reakce 1. řádu závisí jen na její rychlostní konstantě, nikoliv na koncentraci reaktantu. Proto vždy za každý následující poločas reakce klesne množství reaktantu na polovinu předchozího stavu. V grafickém vyjádření (Obr. 5. 6) je vidět, že pokles koncentrace po desíti poločasech se blíží téměř úplnému zreagování výchozí látky.

### Radioaktivní odpady

Atomové reaktory produkují množství radioaktivních odpadů. Např. Dukovany a Temelín produkují asi 98 tun vyhořelého jaderného paliva ročně. Jde o extrémně nebezpečný materiál. Člověk by v jeho blízkosti obdržel smrtelnou dávku záření již během několika sekund. Zároveň je silně toxický: jediný mikrogram plutonia (ve vyhořelém palivu je to cca 1 %)



usmrtí dospělého člověka. Radioaktivita odpadu postupem času pomalu klesá (analogie Obr. 5. 6). Od okolního světa však musí být vyhořelé jaderné palivo perfektně izolováno zhruba 100 000 let [35].

### C) reakce 2. řádu

Dosadíme do obecné kinetické rovnice ( 5. 2 ) pro jeden reaktant (A) a řád reakce  $r = 2$ :

$$v = kc_A^2$$

Spojením s definicí rychlosti chemické reakce ( 5. 1 ) dostaneme  $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$

Tuto diferenciální rovnici řešíme (za podmínky, že pro  $t = 0$  je  $c_A = a$ ).

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad / \cdot dt$$

$$-dc_A = kc_A^2 dt \quad / : (c_A^2)$$

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

$$\frac{dc_A}{c_A^2} = -k dt \quad / \int$$

$$\int_a^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\int_a^{c_A} c_A^{-2} dc_A = -k \int_0^t dt$$

$$\left[ \frac{c_A^{-1}}{-1} \right]_a^{c_A} = -k[t]_0^t$$

$$\left[ -\frac{1}{c_A} \right]_a^{c_A} = -k[t]_0^t$$

$$\left[ \frac{1}{c_A} \right]_a^{c_A} = k[t]_0^t$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{a} = k(t - 0)$$

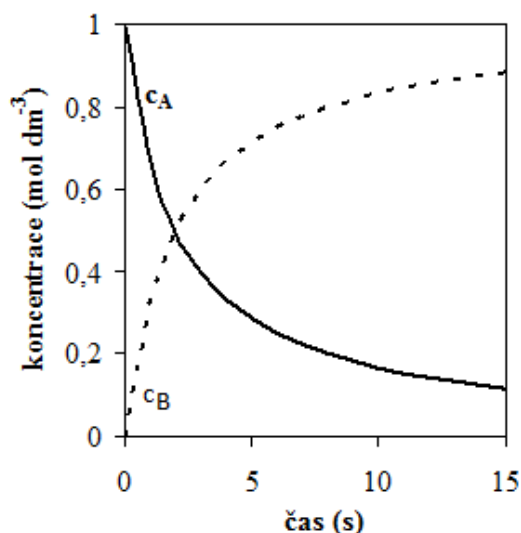
Odtud plyne výsledný vztah výsledný vztah:  $\boxed{\frac{1}{c_A} - \frac{1}{a} = kt}$  (5. 8)

$c_A$  ..... okamžitá koncentrace

$a$  ..... počáteční koncentrace reaktantu

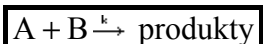
$k$  ..... rychlostní konstanta (závisí na teplotě a druhu reakce)

$t$  ..... doba uplynulá od zahájení reakce



Obr. 5. 7: Typický tvar kinetických křivek u reakcí 2. řádu. Jedna výchozí látka. A ... reaktant, B ... produkt

## 2) Dvě výchozí látky



Reakční rychlost je úměrná prvním mocninám okamžitých koncentrací reagujících látek. Součet exponentů u okamžitých koncentrací složek určujících reakční rychlost je roven dvěma.

$$v = k c_A^1 c_B^1 \Rightarrow \text{reakce 2. řádu (1 + 1 = 2)} \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \dots \text{celkem 3 proměnné (t, } c_A, c_B)$$

Tuto diferenciální rovnici je nutno řešit substitucí a zavést tzv. rozsah reakce.

Řešení přesahuje poslání tohoto studijního materiálu, proto je zde uveden pouze výsledný

vztah: 
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b c_A}{a c_B} = k t \quad (5.9)$$

Je-li velký nadbytek látky B, pak:  $b \gg a$  (proto  $\frac{1}{a-b} \doteq -\frac{1}{b}$ ) a současně  $c_B$  je přibližně konstantní, protože se téměř nespotebovává (proto  $c_B \doteq b$ )

Dosazením obou aproximací do ( 5. 9 ) dostaneme:

$$-\frac{1}{b} \ln \frac{c_A}{a} = k t \Rightarrow \ln \frac{c_A}{a} = -b k t \Rightarrow \ln \frac{c_A}{a} = -k' t \Rightarrow \underline{c_A = a e^{-k' t}} \rightarrow \text{formální shoda s matematickým vztahem (kinetickou rovnicí) pro reakce 1. řádu viz ( 5. 4 ).}$$

Z výše uvedeného výpočtu je zřejmé, že

**Nadbytkem některé z reagujících složek klesne řád reakce o hodnotu rovnou dílčímu řádu reakce vůči té složce, která je v nadbytku.**

Ke stejnému závěru dojdeme i jinou úvahou. Vyjdeme z ( 5. 2 ):  $v = k c_A^r c_B^s$ . Pokud B je v nadbytku, je  $c_B \doteq \text{konst.}$ . Pak  $v = \underbrace{k c_B^s}_{\text{konst.}} c_A^r \Rightarrow v = k' c_A^r$ . Dále postupem analogickým jako na str. 14 dojdeme k obdobě vztahu ( 5. 4 ):  $c_A = a e^{-k't}$ .

Typickým případem dějů, kdy jeden z reaktantů je ve velkém nadbytku, jsou děje hydrolytické, resp. solvolytické (v nadbytku je rozpouštědlo). Tyto reakce se jeví jako reakce prvního řádu, přestože přesně vzato jsou řádu druhého. Říkáme, že jsou pseudoprvního řádu a nazýváme je pseudomonomolekulární.

#### Příklad:

Sacharóza se v kyselém prostředí (ionty  $H^+$  jsou zde katalyzátorem) štěpí vodou na glukózu a fruktózu. Obecná kinetická rovnice pro tento děj je:

$$v = k [\text{sach}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1$$

#### Řešení:

Pokud bude s vodou reagovat 10% roztok sacharózy (tj. roztok o koncentraci sacharózy  $0,303 \text{ mol dm}^{-3}$ ), pak při zreagování veškeré sacharózy v  $1 \text{ dm}^3$  roztoku klesne obsah vody o  $0,303 \text{ mol}$ . Koncentrace vody v uvedeném roztoku sacharózy je cca  $51,9 \text{ mol dm}^{-3}$ , po zreagování veškeré sacharózy to tedy bude  $51,9 - 0,303 = 51,6 \text{ mol dm}^{-3}$ . Koncentrace vody tedy klesne o  $\frac{0,303}{51,9} \cdot 100 \% = 0,58 \%$ . Tato změna je

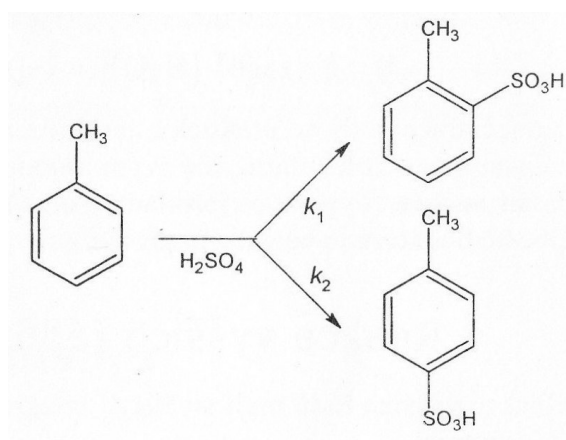
menší než obvyklé náhodné chyby způsobené běžnými laboratorními operacemi, např. pipetováním. Koncentraci vody v celém měření proto můžeme pokládat za konstantní a psát  $v = k' [\text{sach}]^1$ , kde  $k' = k [\text{H}_2\text{O}]^1$ . Hydrolyza sacharózy je tedy sice celkově řádu 2, ale projeví se jen pokles koncentrace sacharózy, proto se chová z kinetického hlediska jako reakce řádu prvního a mluvíme o reakci pseudomonomolekulární.

## Homogenní simultánní reakce

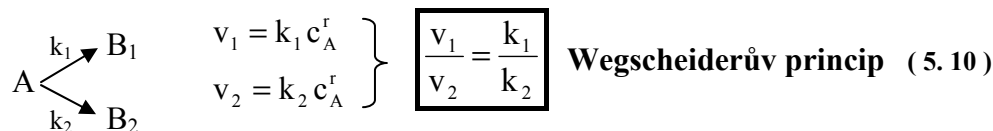
### 1) paralelní (bočné) reakce

#### A) Rozvětvené reakce

Příkladem rozvětvených bočných reakcí je tvorba produktů při sulfonaci toluenu, jak znázorňuje Obr. 5. 8.

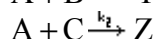
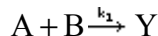


Obr. 5. 8: Sulfonace toluenu [10].



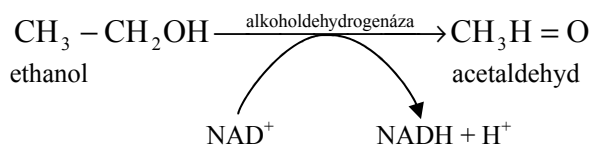
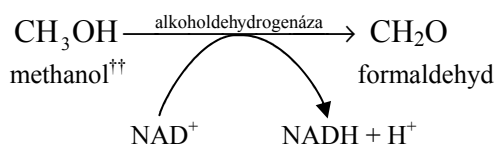
Pro rozvětvené reakce platí tzv. *Wegscheiderův princip*: Uvažujeme rozvětvenou reakci. Jsou-li obě dílčí reakce, tj.  $A \rightarrow B_1$ ,  $A \rightarrow B_2$  stejného řádu, pak poměr rychlostí, kterými přibývá látek  $B_1$  a  $B_2$ , je konstanta nezávislá na čase.

### B) Konkurenční reakce



Pro tento typ reakcí je vyjádření výsledné kinetické rovnice komplikované.

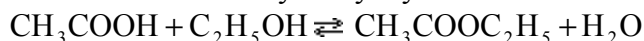
Příkladem konkurenčních reakcí je reakce enzymu nazývaného alkoholdehydrogenáza s ethanolem, resp. methanolem:



Ethanol je proto možné použít jako antidotum při otravě methanolem, neboť má vyšší afinitu k alkoholdehydrogenáze, která methanol rozkládá na formaldehyd a ten je toxický.

## 2) vratné reakce

*Př.*: esterifikace octové kyseliny etylalkoholem



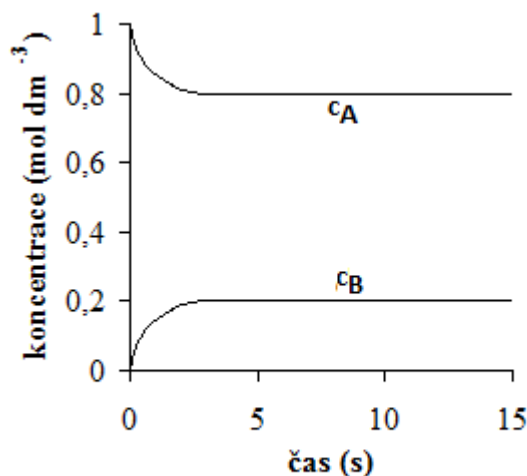
<sup>††</sup> Při pozření methanolu vzniklého např. při nedokonalé destilaci (smrteľná dávka je 30 ml) je dobré postiženého opít jakýmkoliv kvalitním tvrdým alkoholem obsahujícím nad 40 % ethanolu (dospělá osoba by měla co nejrychleji vypít 120–150 ml 40% destilátu, např. vodky nebo koňaku, dítě cca 1,5 ml 40% alkoholu zředěného vodou nebo džusem na 10–20 %). Využívá se toho, že ethanol i methanol jsou přeměňovány stejným enzymem alkoholdehydrogenázou. Platí totiž, že tento enzym ochotněji přeměňuje ethanol než methanol. Jednoduše řečeno, má-li enzym alkoholdehydrogenáza ve svém okolí nadbytek molekul ethanolu, přeměňuje jej přednostně. Methanol se v této době nemůže přeměňovat na toxické produkty a postupně se v nezměněné formě vyloučí z těla ven.

Efektivnějším lékařským řešením je použití dialyzačního přístroje, kterým se nechá protékat krev otráveného (hadičkou z jeho těla do přístroje a pak jinou hadičkou zpět). V dialyzačním přístroji se methanol vychytá.



$$v_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (a)$$

$$v_2 = \frac{dc_A}{dt} = k_2 c_B \quad (b)$$



Obr. 5. 9: Kinetické křivky pro vratné reakce.

Závislost koncentrace  $c_A$  výchozí látky a koncentrace  $c_B$  produktu na čase pro vratnou reakci prvního řádu;  $a = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $b = 0$ .

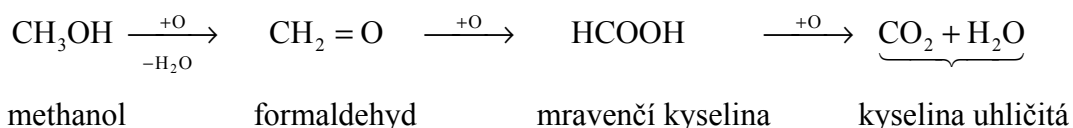
V rovnováze je  $v_1 = v_2$ , po dosazení (a), (b):

$$\boxed{\begin{aligned} k_2 c_{B_{\text{rov}}} &= k_1 c_{A_{\text{rov}}} \\ \frac{c_{B_{\text{rov}}}}{c_{A_{\text{rov}}}} &= \frac{k_1}{k_2} = K_r \end{aligned}} \quad (5.11)$$

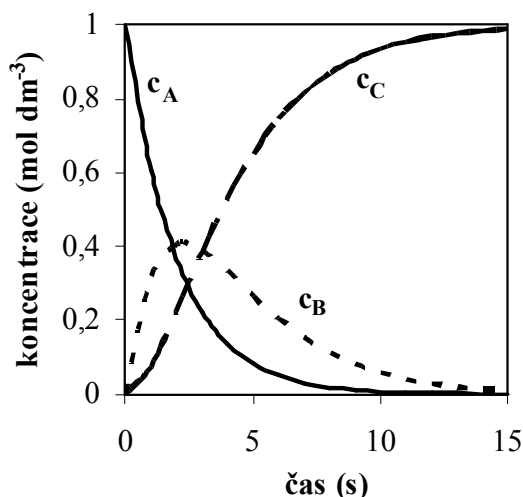
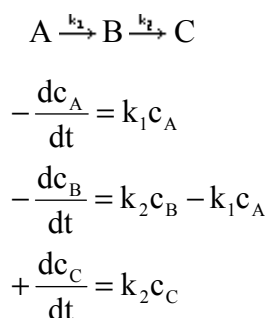
Symbolem  $K_r$  je označena rovnovážná konstanta. Zde byla odvozen pomocí teorií chemické kinetiky. V kap. č. 4 (chemické rovnováhy), byl stejný vztah pro rovnovážnou konstantu odvozen na základě zákonů termodynamiky. Oba fyzikálně chemické obory tedy vedly k témuž výsledku, což je velmi cenné, neboť taková shoda naznačuje správnost hypotéz a teorií obou oborů.

### 3) následné reakce

Mezi následné reakce patří reakce řetězové (str. 24). Jiný příklad následných reakcí může být tento:



Kinetické rovnice pro dvojici následných reakcí s rychlostními konstantami  $k_1$ ,  $k_2$  odvodíme z následujících vztahů:



Obr. 5. 10: Typický tvar kinetických křivek u následných reakcí.

#### 4) komplexní reakce

Tyto reakce jsou složité, vzniknou kombinací výše uvedených typů reakcí, např. viz Obr. 5. 1.

Matematický popis komplexních reakcí je velice komplikovaný a podstatně přesahuje rámec tohoto předmětu. Proto se o něj zde nebudeme pokoušet. Teoretickým rozborem tohoto typu simultánních reakcí se zabýval např. Bodenstein.

### 5.3 Chemické reaktory

**Chemickým reaktorem rozumíme prostor, ve kterém probíhá chemická reakce.**

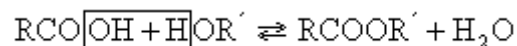
Dělíme je na vsádkové a průtočné.

- vsádkové (statické)** – během reakce se do reaktoru nezasahuje (např. kádinka při reakci  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )
- průtočné** – do reaktoru během reakce přidáváme výchozí látky nebo odebíráme produkty (např. kádinka při reakci  $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ , aparatura při esterifikaci s oddestilováváním některého z produktů –
- Obr. 5. 12, zařízení při amalgamovém způsobu elektrolýzy roztoku NaCl – Obr. 6. 4, chemické děje v živých organismech, ...).

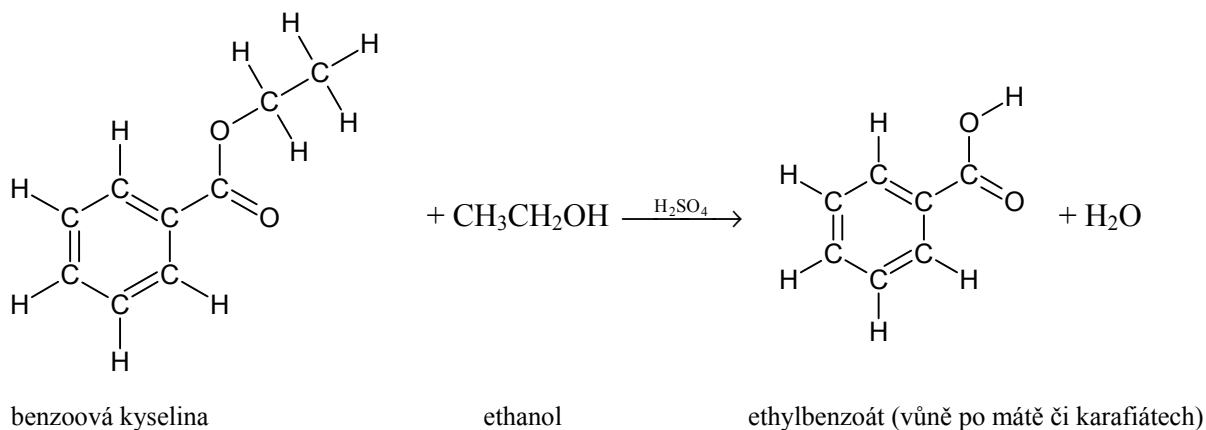
#### Esterifikace

Estery jsou funkční deriváty karboxylových kyselin. Přípravují se reakcí karboxylových kyselin s alkoholy nebo s fenoly. Rovnováha esterifikace bývá posunuta spíše doleva. Má-li se získat rozumné množství produktů, je potřeba rovnováhu posouvat doprava odebráním některého z produktů: oddestilováváme buď vodu nebo ester, příp. jejich azeotropickou směs.

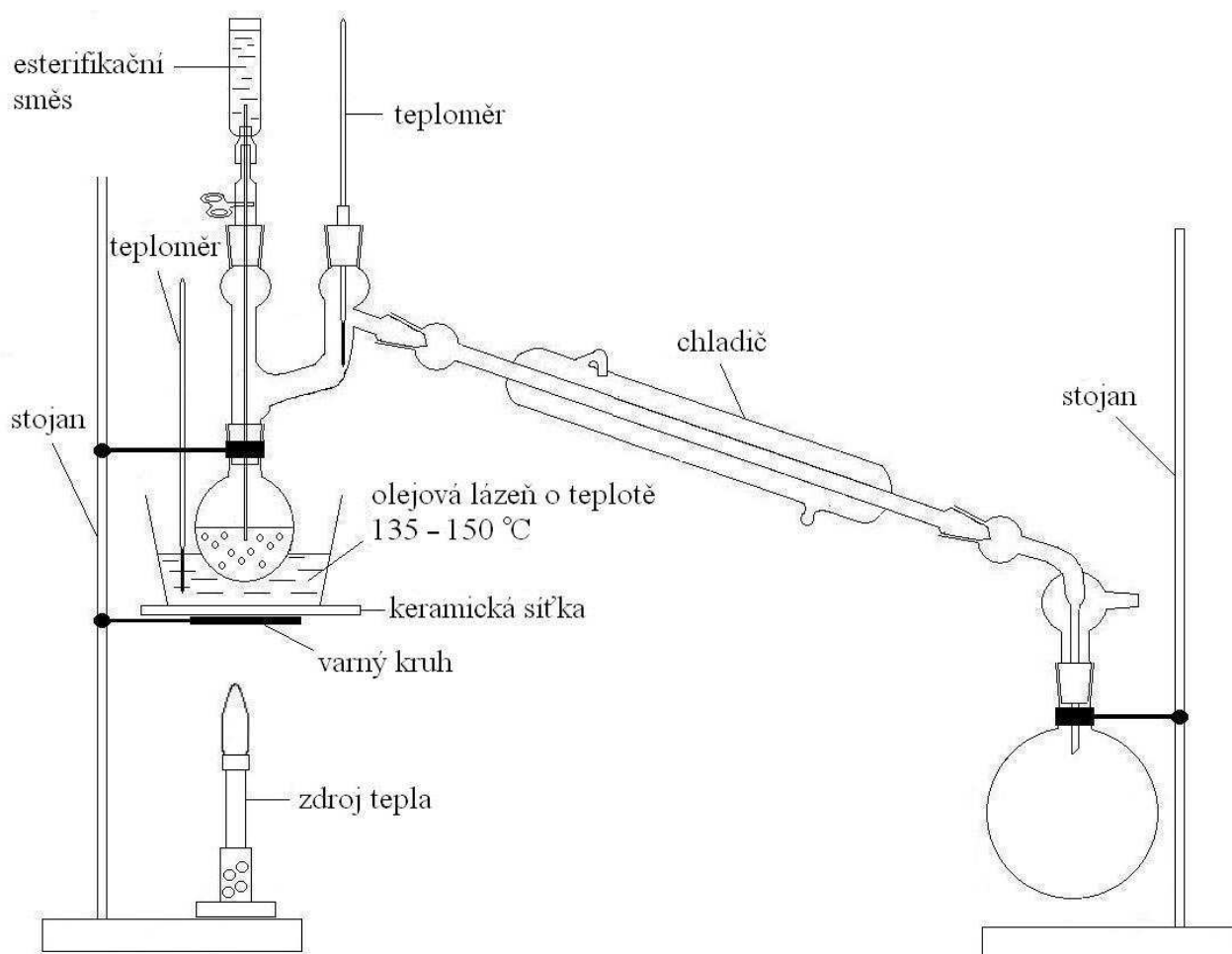
Obecná rovnice esterifikace:



Příkladem esterifikace může být reakce benzoové kyseliny s ethanolom:



**Obr. 5. 11: Příprava benzoanu ethylnatého.**



**Obr. 5. 12: Esterifikační aparatura.**

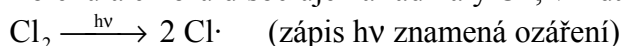
## 5.4 Kinetika složitějších reakcí

### Řetězové reakce

Řetězové reakce jsou typem následných reakcí – jsou speciálním případem, kdy navazujících kroků je velmi mnoho (několik reakčních kroků se mnohonásobně opakuje). Zvláštním případem řetězových reakcí jsou řetězové reakce radikálové. Jejich mechanismus si rozebereme na reakci  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ .

#### Fáze řetězové reakce radikálové:

1. iniciace – vznik reaktivních radikálů (částice s nepárovým elektronem). Např. molekula chloru disociuje na radikály  $\text{Cl}\cdot$ , viz další text:



Dle hodnot vazebných energií (Tab. 5. 4)<sup>‡‡</sup>

$$E_{\text{H-H}} = 432 \text{ kJ/mol}$$

$E_{\text{Cl-Cl}} = 240 \text{ kJ/mol}$  – proto se ozářením štěpí snadněji molekula  $\text{Cl}_2$  než  $\text{H}_2$ . Na jednu

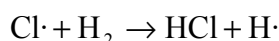
$$\text{vazbu pak připadne } \frac{240000}{6,022 \cdot 10^{23}} = 3,99 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

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

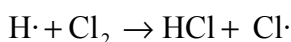
$$3,99 \cdot 10^{-19} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{\lambda} \Rightarrow \lambda = 498 \cdot 10^{-9} = 498 \text{ nm}$$

Záření o vlnové délce 498 nm a kratší rozštěpí vazbu Cl – Cl. Analogickým výpočtem zjistíme, že ke štěpení vazby H – H by bylo potřeba záření o vlnové délce 277 nm a kratší.

2. propagace – pokračování reakce, radikály nezanikají, ale účastní se chemických dějů. Např. chlorový radikál napadá molekulu vodíku za vzniku vodíkového radikálu a chlorovodíku:

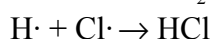
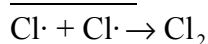


Vodíkový radikál pak napadá další molekulu chloru a vzniká molekula HCl a nový radikál chloru:



Fáze propagace, tj. sled uvedené dvojice reakcí, se mnohokrát opakuje (cca 10 000x)

3. terminace – zánik radikálů:



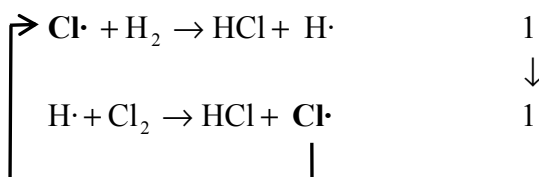
### Klasifikace řetězových reakcí

Podle počtu reakčních center (v tomto případě radikálů) přítomných v reakci klasifikujeme řetězové reakce na nerozvětvené a rozvětvené.

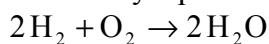
<sup>‡‡</sup> Arabsky značen odkaz na tabulku v textu, římsky na tabulku v příloze.



a) *nerozvětvené* – v každém reakčním kroku vzniká z jednoho radikálu opět jen jeden radikál



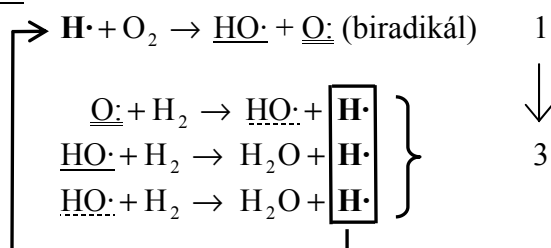
b) *rozvětvené* – v reakčním kroku vzniká více radikálů, než zaniká. Jako příklad uveďme vznik vody z prvků:



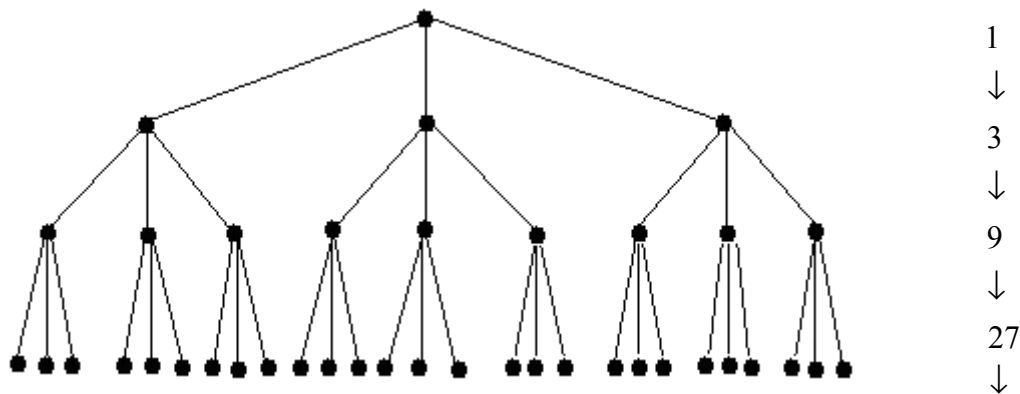
iniciace:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\cdot$  (při 500 °C)

Dle hodnot vazebných energií (Tab. 5. 4):  $E_{\text{H-H}} = 432 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_{\text{O-O}} = 142 \text{ kJ/mol}$

propagace:



Při této reakci během propagace jednoho radikálu  $\text{H}\cdot$  vzniknou v následujícím cyklu tři radikály  $\text{H}\cdot$ . Počet radikálů  $\text{H}\cdot$  proto při ději prudce narůstá (Obr. 5. 13). Proto reakce  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  probíhá explozivně.



Obr. 5. 13: Příklad zvyšování počtu radikálů u rozvětvené řetězové reakce.

## Polymerace řetězové

**Průmyslově významné řetězové reakce jsou řetězové polymerace. Vedou ke vzniku makromolekul. Radíme je mezi řetězové reakce nerozvětvené.**

Řetězové polymerace klasifikujeme podle typu reakčních center do následujících tří skupin.

- polymerace radikálové (aktivní centrum má povahu radikálu)
- polymerace iontové (aktivní centrum má povahu polární – ionty)
  - *kationtové* (aktivní centrum má kladný náboj)
  - *aniontové* (aktivní centrum má záporný náboj)

- c) polymerace na koordinačních katalyzátorech (aktivní centrum je dáno silovým polem koordinačního katalyzátoru). Mechanismus těchto reakcí není dosud zcela jednoznačně objasněn a je stále předmětem zájmu a studia. Využívají se buď Ziegler-Nattovy katalyzátory, nebo nosičové katalyzátory.

Aktivním centrem se rozumí relativně malá částice, která vyvolává polymeraci. Může to být radikál nebo ion. Aktivní centra na koordinačních katalyzátorech jsou složitá svou strukturou i funkcí.

### ***Mechanismus polymerací radikálových.***

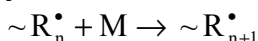
1. iniciace:

Při iniciaci v tomto případě vznikají radikálová aktivní centra (vznikají účinkem světla, tepla nebo tzv. iniciátoru – nejčastěji organické peroxidy, jejichž –O–O– vazba se snadno štěpí za vzniku radikálů –O•O–).

Tyto „primární radikály“ reagují s monomerní molekulou za vzniku sekundárních radikálů tj. reakčních center.

2. propagace:

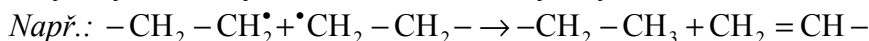
Mnohonásobná adice monomerních molekul na aktivní centrum. Radikálové centrum je stále na konci rostoucího řetězce:



3. terminace:

a) spojením dvou rostoucích řetězců za vzniku jednoho:  $R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R - R$

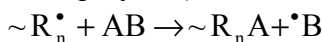
b) přenosem částice mezi dvěma řetězci tak, že vznikne jeden řetězec se zakončením nasyceným a druhý se zakončením nenasyceným:



c) polymerační reakce může být ukončena i v okamžiku, kdy pro rostoucí řetězec nejsou prostorově přístupné další molekuly monomeru

4. přenos:

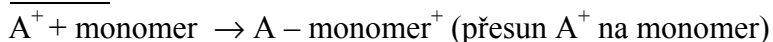
Reakce rostoucího řetězce s jinou než monomerní molekulou (nečistota, ale i iniciátor nebo polymer):



Částice  $\bullet B$  je radikál, zahajující další polymerační reakci.

### ***Mechanismus polymerací iontových***

1. iniciace:



2. propagace:



3. terminace:

zánik reakčního centra

## Fotochemické reakce

Fotochemické reakce jsou takové děje, kde aktivace byla uskutečněna ozářením reaktantů. Má-li záření podnítit chemickou reakci, musí být absorbováno výchozími látkami, musí přinášet dostatečně velkou energii (modrá a ultrafialová část spektra) a tato energie se nesmí příliš měnit na energii tepelnou nebo světelnou.

**Jedna molekula může absorbovat nejvýše jedno světelné kvantum (neboli foton).** (5.12)

Tato zákonitost bývá označována jako *zákon fotochemické ekvivalence*.

Energie světelného kvanta:  $E = h\nu$  (5.13)

$h$  ..... Planckova konstanta

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

$c$  ..... rychlost světla ve vakuu

$\lambda$  ..... vlnová délka záření

### Příklady fotochemických reakcí:

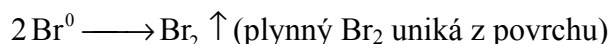
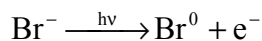
1. fotografický proces
2. fotochemické reakce v atmosféře
3. fotosyntéza
4. poškození genetického materiálu energie vazby (DNA) vlivem UV záření

### ad 1) Černobílý fotografický proces

I když konkrétní chemické reakce mohou probíhat mírně odlišně, černobílý fotografický proces má 6 základních fází: osvětlení, vyvolávání, přerušování, ustalování, praní, sušení. Ty se dvakrát opakují – vznik negativu, z něj vznik obrázku. V následujícím textu jsou rozebrány podrobněji.

#### 1. osvětlení filmu

Povrchová vrstva filmu je tvořena AgBr v želatině. Osvícením dochází k reakcím:

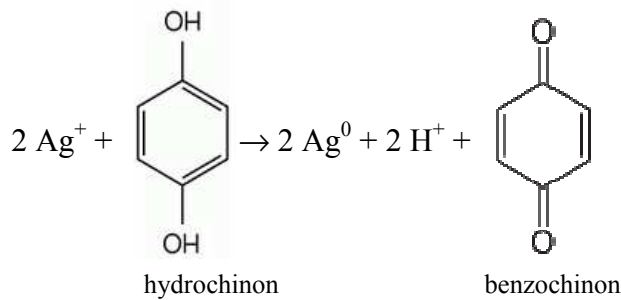


Z toho plyne, že v místě osvětlení je nadbytek elektronů a vzniká tam tzv. latentní obraz.

Při dlouhé expozici film i bez vyvolání zčerná v důsledku reakce  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ .

#### 2. vyvolávání

Při vyvolávání je film nejprve ponořen do roztoku vývojky, který obsahuje některé středně silné redukční činidlo, např. hydrochinon. Působením této sloučeniny se atomy exponovaného stříbra vyredukuje za vzniku tmavých skvrn elementárního stříbra, zatímco světlem nezasažené stříbrné atomy zůstávají beze změny.



**Obr. 5. 14:** Princip vyvolávání při černobílém fotografickém procesu.

Přednostně reagují místa s latentním obrazem, neboť v nich je dostatek volných iontů  $\text{Ag}^+$  a elektronů. Aby se rovnováha reakce posouvala doprava, odčerpáváme produkty, konkrétně vznikající kationy  $\text{H}^+$ , a to reakcí  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Proto se vývojka připravuje mírně alkalická.

### 3. přerušování

Naopak, chceme-li proces vyvíjení zastavit, přidáme kationty  $\text{H}^+$  (jedny z produktů). Proto promývací (přerušovací) lázeň bývá mírně kyselá. Obvykle se do promývací lázně přidává octová kyselina.

### 4. ustalování

Dochází k odstranění zbylého  $\text{AgBr}$ , jinak by černal. Stříbrné ionty spolu s thiosíranem vytváří rozpustnou koordinační částici a ionty  $\text{Ag}^+$  se tak z fotografického média (filmu) vymyjí.



Je-li ustalovač vyčerpán, vznikne jen  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ , který je málo rozpustný a nevypere se.

### 5. praní a sušení

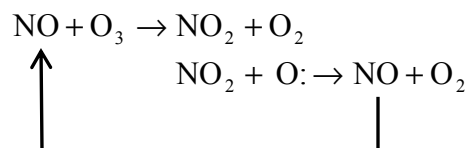
Proces, kdy se  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  ion vymývá vodou na hnědý  $\text{Ag}_2\text{S}$  (špatně vypraná fotografie časem zhnědne). Pokud by uvedená látka ve filmu zůstala, rozkládala by se postupně účinkem kyslíku.

## ad 2) Fotochemické reakce v atmosféře

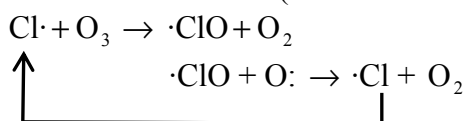
Ozonová vrstva absorbuje UV záření čímž chrání život na Zemi před jeho škodlivými účinky. Vlivem znečištění atmosféry je však  $\text{O}_3$  katalyticky rozkládán. Předpokladem jeho rozkladu je vznik biradikálu O: Ten vzniká např. reakcí  $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ :

Rozklad ozonu probíhá v principu dvěma způsoby:

a) vlivem NO:



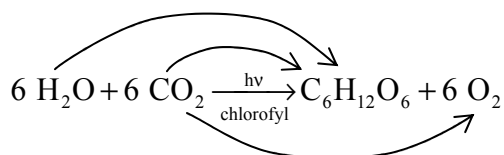
- b) vlivem radikálů halogenů, které se uvolňují částečným rozkladem fluor-chlorovaných uhlovodíků – freonů (dříve média chladniček, hnací plyny různých sprejů apod.)



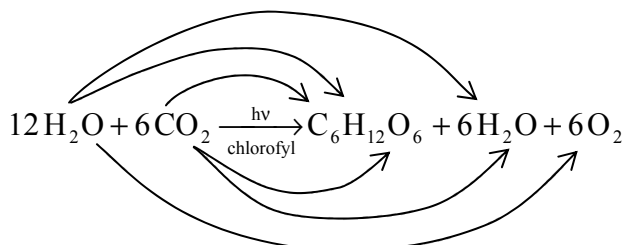
Oba uvedené procesy se v atmosféře mnohonásobně opakují, tj. např. jeden radikál  $\text{Cl}\cdot$  může rozkládat ozon po dobu až několika desítek let.

### Ad 3) Fotosyntéza

Fotosyntéza je děj, kdy je v zelených rostlinách zachytáván  $\text{CO}_2$  a zpracováván na organické látky. Jedná se o nejdůležitější biochemický proces na Zemi. Fotosyntéza probíhá v chloroplastech, tj. organelách obsahujících zelené barvivo chlorofyl. Původní názor byl, že proces fotosyntézy probíhá celkově takto:



Původně se tedy soudilo, že kyslík uvolňovaný při fotosyntéze pochází z  $\text{CO}_2$ , kdežto zbylý uhlík z  $\text{CO}_2$  je hydratován na glukózu. Později však bylo prokázáno, že kyslík uvolňovaný při fotosyntéze pochází z vody, ne z  $\text{CO}_2$ . Celkovou rovnicí fotosyntézy je proto pochodu je proto třeba psát:



Podrobněji bude fotosyntéza probrána v rámci biochemie.

### Ad 4) Poškození genetického materiálu (DNA) vlivem UV záření

Uvažujme UV záření o vlnové délce 350 nm. Jeho fotony mají energii

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{350 \cdot 10^{-9}} = 5,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Převodem na } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} : 5,68 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 342050 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

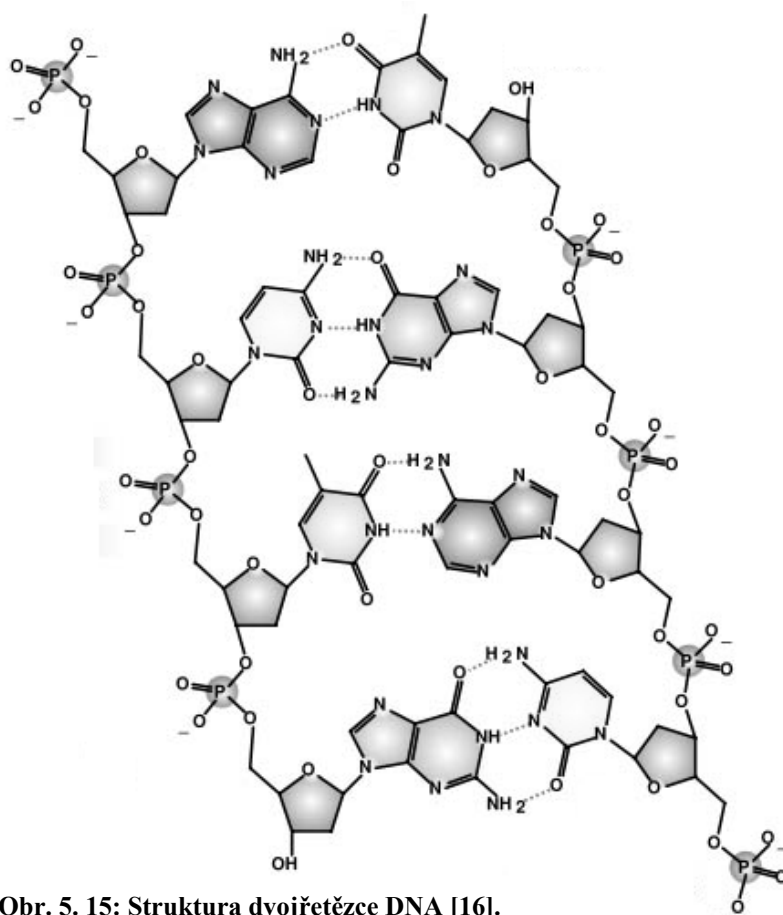
Pohlédneme-li na Tab. 5. 4 s energiemi vazeb, je zřejmé, že uvedené záření může rozštěpit např. vazby C – N a v důsledku toho např. změnit báze DNA (Obr. 5. 15), které vazby C – N obsahují.

Vazebná energie v kJ/mol									
Jednoduché vazby									
	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	432								
C	411	346							
N	386	305	167						
O	459	358	201	142					
S	363	272	—	—	226				
F	565	485	283	190	284	155			
Cl	428	327	313	218	255	249	240		
Br	362	285	—	201	217	249	216	190	
I	295	213	—	201	—	278	208	175	149

Násobné vazby					
C=C	602	C=N	615	C=O	745 (799 in CO <sub>2</sub> )
C≡C	835	C≡N	887	C≡O	1072
N=N	418	N=O	607	S=O (in SO <sub>2</sub> )	532
N≡N	942	O=O	494	S=O (in SO <sub>3</sub> )	469

Tab. 5. 4: Hodnoty disociačních vazeb energií [29].



Obr. 5. 15: Struktura dvojřetězce DNA [16].

Energie vazby C – C činí 346 kJ/mol, energie vazby C = C má hodnotu 602 kJ/mol. Výpočtem obdobným jako výše zjistíme, že vlnová délka záření štěpícího vazby C – C je 344 nm, pro vazby C = C je 198 nm.

Oblast viditelného světla se udává 400 – 750 nm. Oblast vlnových délek kratších než 400 nm tzv. UV záření. Výše uvedené výpočty jsou vysvětlením, proč UV záření může poškozovat DNA.

## 5.5 Teorie reakční rychlosti

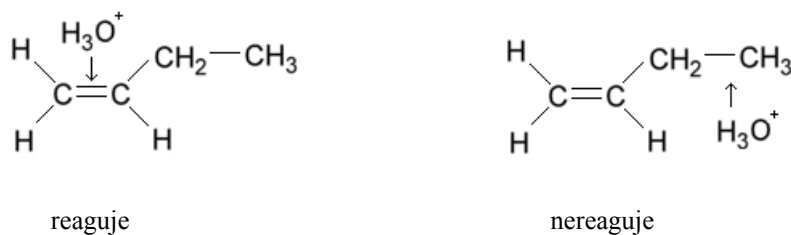
### Srážková teorie

Srážková teorie předpokládá, že k tomu, aby došlo k reakci mezi dvěma molekulami, je třeba, aby se molekuly srazily. Každá srážka ovšem nevede k chemické přeměně.

Látky mohou spolu reagovat jen tehdy, jsou-li jejich molekuly při vzájemné srážce vhodně prostorově orientovány a mají-li dostatečnou kinetickou energii. Jinak srážky účinné nejsou.

Počet srážek vedoucích k chemické změně, tzv. efektivních srážek, je malý. O efektivitě srážek rozhodne:

- geometrie srážky



Obr. 5. 16: Vliv geometrie srážky na uskutečnitelnost chemické reakce.

- energie srážejících se molekul

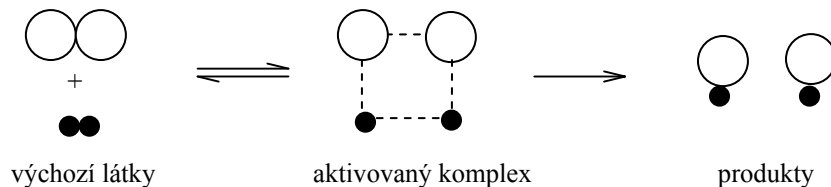
Každá molekula obsahuje uvnitř kladná jádra atomů, vně záporné elektrony. Pokud se k sobě přibližují dvě molekuly, odpuzují se svými souhlasně (záporně) nabitými elektronovými obaly. Aby srážka mohla být efektivní, musejí mít molekuly vyšší kinetickou energii než je jejich vzájemná odpudivá energie. Minimální potřebná kinetická energie je rovná **aktivační energii**.

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

### Eyringova teorie aktivovaného komplexu

Teoreticky byla vypočítána velikost aktivační energie podle srážkové teorie a bylo zjištěno, že experimentálně zjištěná aktivační energie je podstatně menší, než vychází zmíněným výpočtem. Eyring to vysvětlil tím, že při postupném přibližování molekul se mezi atomy dvou různých molekul začínají vytvářet nové vazby za současného oslabování původních vazeb v molekulách výchozích látek (tj. dříve, než jsou staré vazby přerušeny úplně). Tím je energie, spotřebovávaná na oslabování starých vazeb, současně částečně

kompenzována energií, která se uvolňuje tvorbou nových vazeb. Aktivační energie je proto podstatně menší, než jak vychází ze srážkové teorie. Vzniká nový nestálý celek, zvaný **aktivovaný komplex**. V dalším průběhu reakce se buď původní zeslabené vazby zcela přeruší a vytvoří se vazby nové (vzniknou produkty reakce), nebo se aktivovaný komplex rozpadne zpět na výchozí látky.



Obr. 5. 17: Reakční mechanismus izolované reakce podle teorie aktivovaného komplexu.

### Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě

Arrhenius teoreticky odvodil závislost rychlosti chemické reakce na teplotě a kvantitativně tuto závislost vyjádřil rovnicí, která je dnes označována jako **Arrheniova rovnice**:

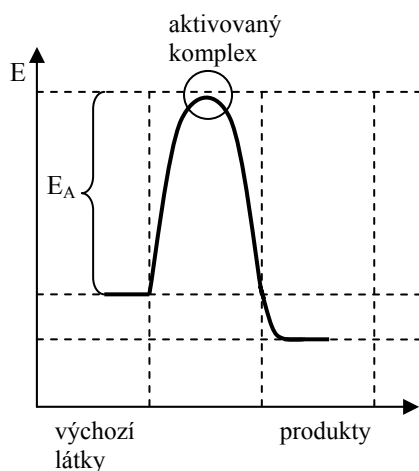
$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (5.14)$$

- k ..... rychlostní konstanta  
 A ..... předexponenciální faktor  
 $E_A$  ..... aktivační energie  
 T ..... absolutní (termodynamická) teplota  
 R ..... plynová konstanta

Rychlost naprosté většiny izolovaných reakcí se s teplotou zvyšuje. Kvalitativním vyjádřením tohoto vlivu je tzv. **van't Hoffovo pravidlo**, které říká, že:

**Při zvýšení teploty systému o 10 °C se rychlost reakce zvýší 2 až 4 krát.** (5.15)

U reakcí se složitým mechanismem (např. u reakcí vratných, bočných atd.) se rychlost celkové reakce může s teplotou i snižovat. U dílčích reakcí však ne. U fyzikálních přeměn může být vliv teploty nulový (atomový rozpad) nebo velmi malý (difuzí řízené reakce).



Obr. 5. 18: Reakční koordináta pro izolovanou reakci.



Pokud má reakce nulovou aktivační energii, její rychlost nezávisí na teplotě. V některých vzácných případech je aktivační energie záporná, což znamená, že s rostoucí teplotou rychlost reakce klesá. Takovéto chování je signálem, že reakce je komplexním systémem simultánních reakcí. Pro většinu reakcí rychlostní konstanty s rostoucí teplotou rostou, což je dáno tím, že jejich aktivační energie je kladná.

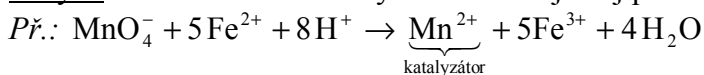
## 5.6 Katalýza a inhibice

Některé látky, aniž by se při reakci spotřebovávaly, mají schopnost ovlivňovat rychlost chemických reakcí. Pokud takové látky rychlost chemické reakce zvyšují, označujeme je katalyzátory, pokud ji zpomalují, pak je nazýváme jako inhibitory nebo stabilizátory (u tuků se pomocí stabilizátorů např. snažíme potlačit jejich hydrolýzu).

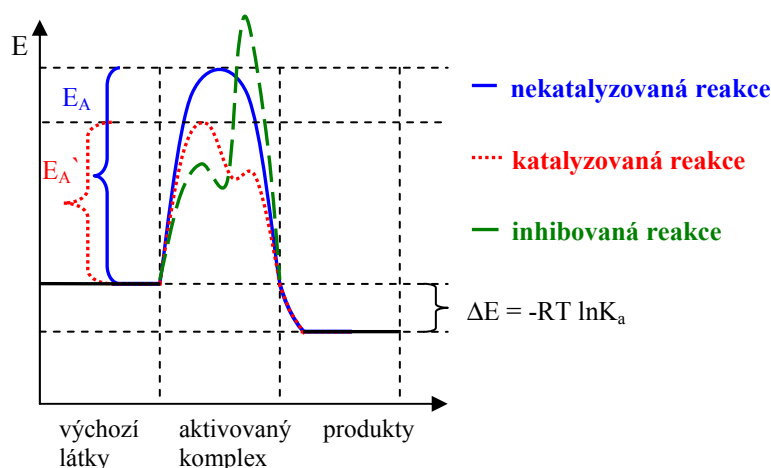
### Základní pojmy

**Katalyzátor** je látka ovlivňující rychlost chemické reakce, účastní se reakce, ale její koncentrace se během reakce nezměňuje (není to reaktant), neovlivňuje rovnováhu vratných reakcí. Katalyzátor mění reakční mechanismus tak, že aktivační energie klesá. Katalyzátor není reaktant a většinou ani produkt.

Pokud je katalyzátor současně jedním z produktů reakce, mluvíme o tzv. reakcích autokatalytických. Příkladem autokatalytické reakce je děj probíhající při manganometrické titraci:



**Inhibitor** (někdy nazývaný negativní katalyzátor nebo stabilizátor) je látka, která snižuje rychlost reakce.



Obr. 5. 19: Reakční koordináta.

Srovnání energetických změn pro nekatyzovanou, katalyzovanou a inhibovanou reakci.

Pro dvě různé aktivační energie:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad k' = Ae^{-\frac{E'_A}{RT}}$$

Je-li  $E'_A > E_A$ , pak  $\frac{E'_A}{RT} > \frac{E_A}{RT}$  a naopak  $-\frac{E'_A}{RT} < -\frac{E_A}{RT}$ . Potom  $Ae^{-\frac{E'_A}{RT}} < Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$  a proto pro  $E'_A > E_A$  je  $k' < k$ .

Z výše uvedených výpočtů plyne, že:

**Vzrůst aktivační energie způsobí zpomalení reakce a naopak.**

Rozdíl energií výchozích látek a produktů (určující rovnovážnou konstantu) zůstává při katalýze nezměněn. Proto **katalyzátorem není ovlivněna rovnováha.**

**Katalytický jed** je látka, v jejíž přítomnosti ztrácí katalyzátor svoje katalytické schopnosti (např. přítomnost síry, síranů nebo chloridů velmi škodí aktivitě niklového katalyzátoru).

### Mechanismus účinku katalyzátoru

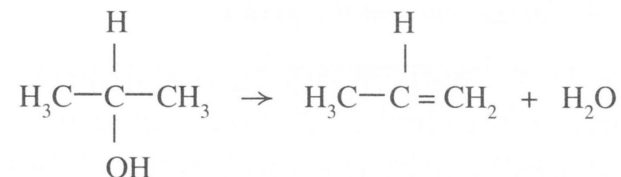
Označme symboly A, B reaktanty a symbolem C produkty. Symbol K bude pro katalyzátor a AK bude pro nestálý meziprodukt tvořený látkou A a katalyzátorem. Pak lze mechanismus účinku katalyzátoru popsat např. sledem reakcí:

1.  $A + K \xrightarrow{k'} AK$  (pomalejší krok:  $k' < k$ ; celková rychlost děje je určena tímto dílčím krokem.)
2.  $AK + B \xrightarrow{k} C + K$

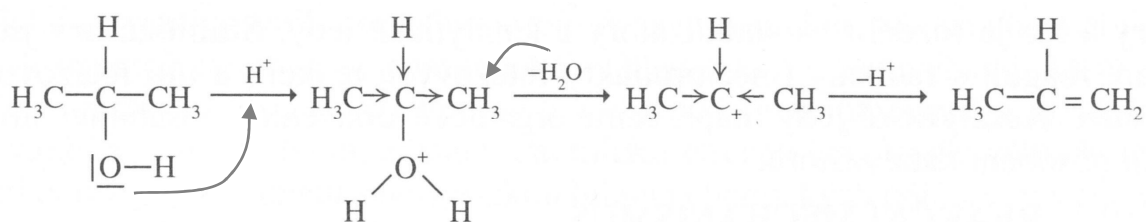
Katalýza se dělí podle skupenství reaktantů a katalyzátoru na { homogenní  
heterogenní

Homogenní katalýza (katalyzátor je ve stejné fázi jako reaktanty) – nejběžnější homogenní katalýza je katalýza acidobazická.

*Příkladem je dehydratace 2-propanolu (Obr. 5. 20), která za normální teploty probíhá velmi pomalu:*



*Přidáním kyseliny sírové (zvýšením koncentrace protonů) se rychlost reakce zvýší. Reakce pak probíhá jako sled dílčích reakcí:*

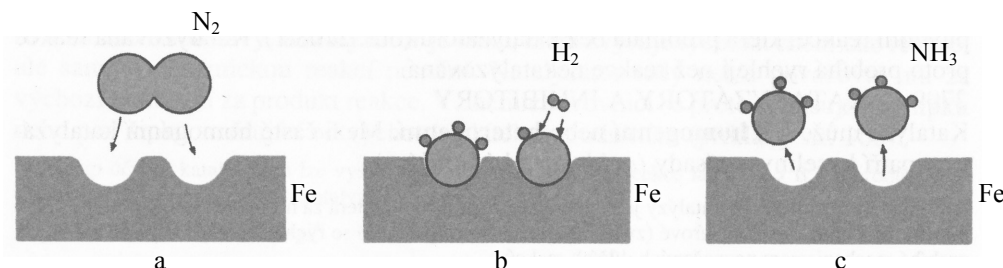


**Obr. 5. 20: Dehydratace 2-propanolu [18].**

Heterogenní katalýza (katalyzátor a reaktanty jsou v různých fázích). U heterogenní katalýzy je katalyzátor nejčastěji v tuhé fázi a reakční směs v kapalně či plynné fázi. Heterogenní katalyzátor by měl mít co nejlepší styk s reaktanty. Proto mívá velký měrný povrch. Pevný katalyzátor bývá zakotven na porézním nosiči (hlinky, aktivní uhlí, silikagel).

*Příkladem heterogenně katalyzované reakce je syntéza amoniaku z prvků, katalyzovaná práškovým železem. Molekula dusíku se přiblíží k povrchu železa, u něj se štěpí na atomy, které se na povrchu železa*

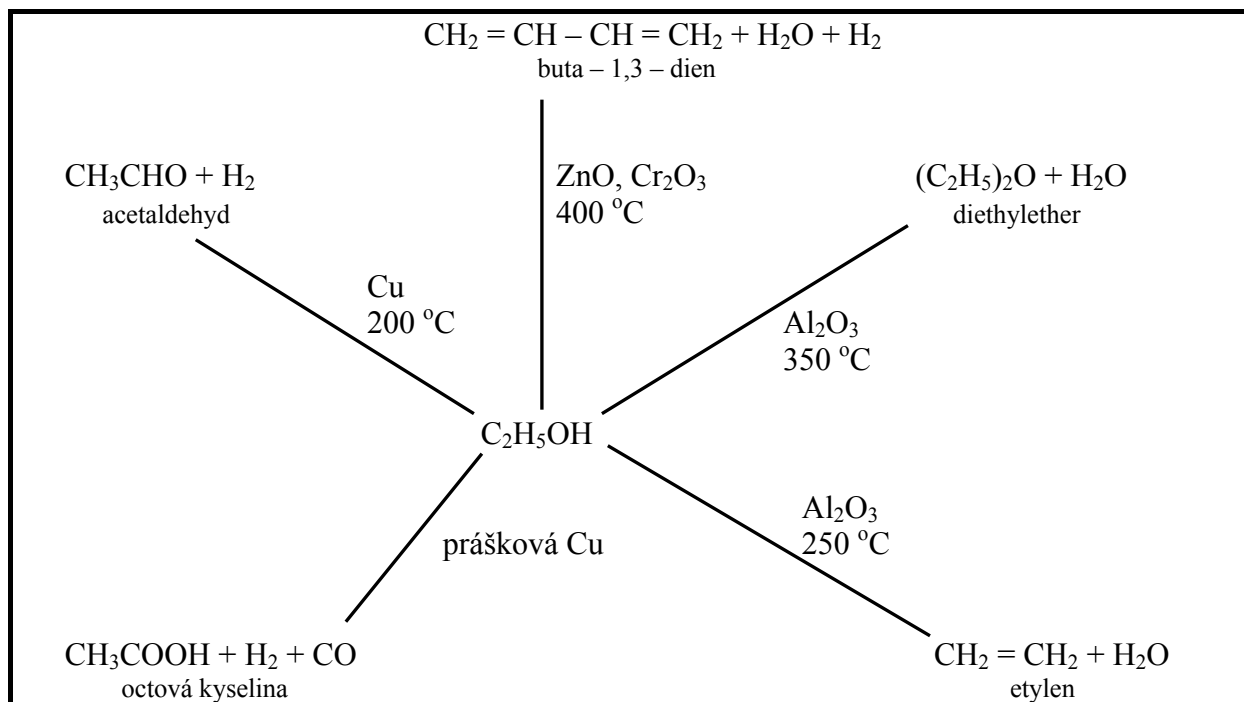
adsorbují. Adsorbované atomy dusíku reagují s molekulami vodíku za vzniku molekul amoniaku, které pak z povrchu železa desorbují – Obr. 5. 21.



Obr. 5. 21: Schéma mechanismu katalyzované syntézy amoniaku z prvků [18].

- a – molekula  $N_2$  u povrchu katalyzátoru disociuje a adsorbují se atomy N  
 b – adsorbované atomy N reagují s  $H_2$  za vzniku adsorbovaných molekul  $NH_3$   
 c – molekuly  $NH_3$  desorbují z povrchu

Přítomnost odlišných katalyzátorů a odlišné reakční pochody mohou vést k velmi odlišným produktům, jak ilustruje Obr. 5. 22.



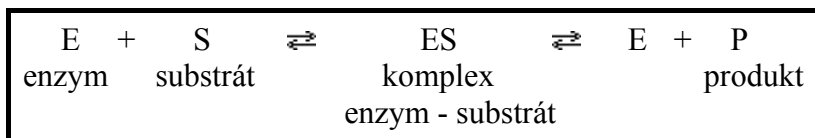
Obr. 5. 22: Rozklad ethanolu za různých podmínek.  
 Příklad vlivu podmínek na vznik různých reakčních produktů.

## Enzymová katalýza

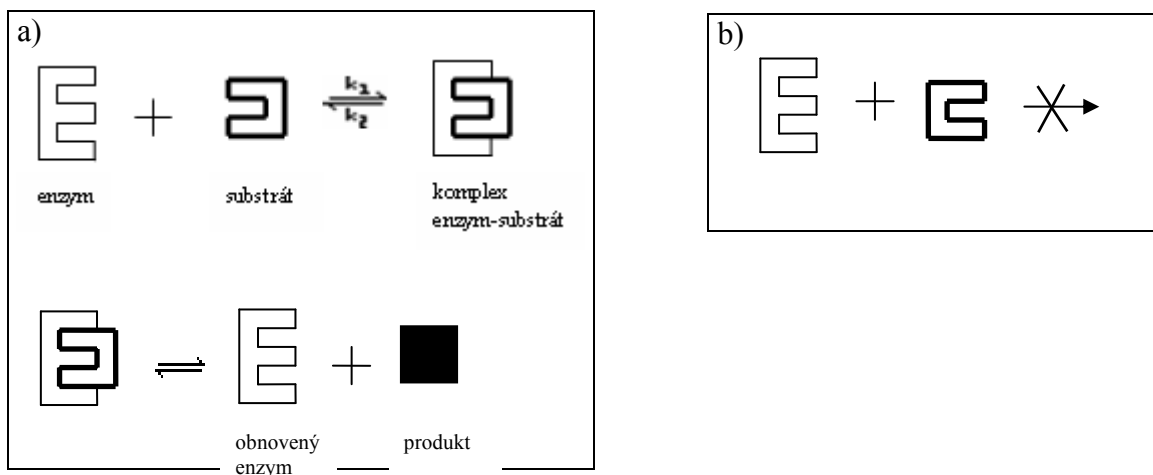
**Enzym** je vysoce selektivní katalyzátor, který katalyzuje reakce probíhající v živých organismech. Říkáme, že to je tzv. biokatalyzátor.

Selektivní funkce katalyzátorů bývá vysvětlována mimo jiné pomocí tzv. **teorie zámku a klíče**.

Při enzymové reakci se *substrát* (výchozí látka) váže na tzv. *aktivní místo* enzymu, jehož tvar odpovídá tvaru substrátu. Substrát tak zapadá do aktivního místa enzymu jako klíč do zámku. Tím vzniká *komplex enzym – substrát*. V tomto komplexu proběhne reakce a z aktivního místa se uvolní *produkt*.



Obr. 5. 23: Obecné schéma enzymové reakce.



Obr. 5. 24: Ilustrace teorie zámku a klíče.

Vliv tvaru substrátu a aktivního enzymu na uskutečnitelnost enzymové reakce.

- a) Enzymová reakce může proběhnout.
- b) Enzymová reakce nemůže proběhnout – tvar substrátu neodpovídá tvaru aktivního místa enzymu

## 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 součástí 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.*  $\text{CaCO}_3$  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:

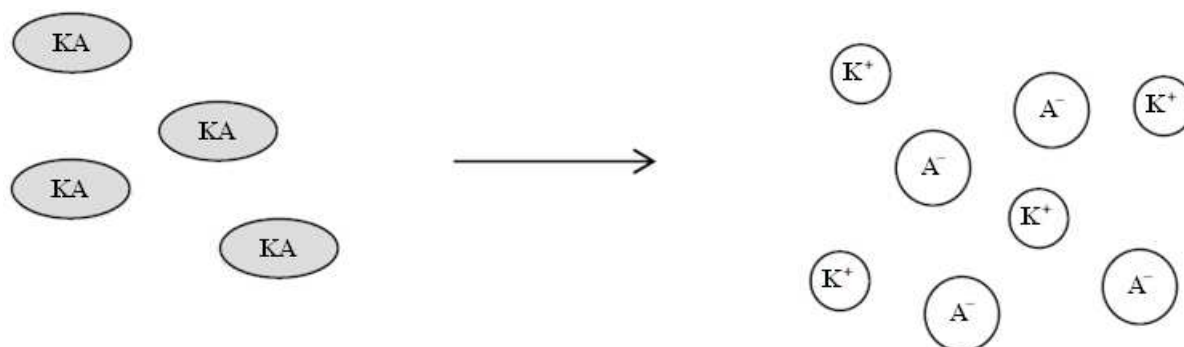
**Slabé elektrolyty:** ve vodném roztoku podléhá elektrolytické disociaci pouze malé procento jejich molekul (např. 0,5 %). Příkladem slabých elektrolytů mohou být  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



Obr. 6. 1: Schématické znázornění chování slabých elektrolytů v roztoku [11].

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.  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ , soli.



Obr. 6. 2: Schématické znázornění chování silných elektrolytů v roztoku [11].  
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

$\text{K}^{z_K}$  ..... kation

$\text{A}^{z_A}$  ..... anion

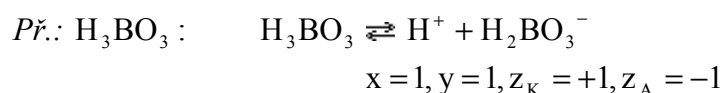
$x, y$  ..... stechiometrické koeficienty

$z_K, z_A$  ..... 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  $K_{a_3} = \frac{[H^+] \cdot [BO_3^{3-}]}{[HBO_3^{2-}]}$

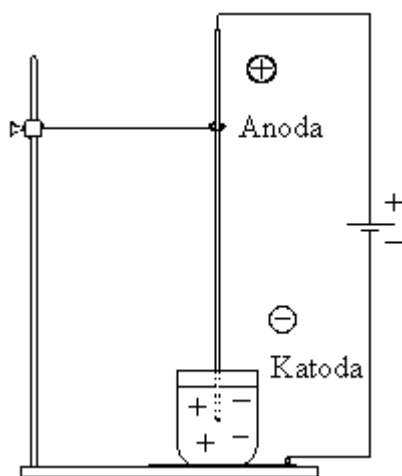
### 6.3 Elektrolýza, Faradayovy zákony

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

M (g mol<sup>-1</sup>)..... molární hmotnost vyloučené látky  
 z..... absolutní hodnota nábojového čísla reagujícího iontu (počet přenášených elektronů)  
 F..... Faradayova konstanta (= N<sub>A</sub> · e<sup>0</sup>), kde N<sub>A</sub> je Avogadrova konstanta, e<sup>0</sup> 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<sup>+</sup> a Cl<sup>-</sup> je nábojové číslo rovno jedné: Na<sup>+</sup>.... z = 1, Cl<sup>-</sup>.... z = 1.

Elektrický náboj je celočíselným násobkem elementárního elektrického náboje. Pro Na<sup>+</sup> a Cl<sup>-</sup> nabývá hodnot: Na<sup>+</sup>.... q = 1,602 · 10<sup>-19</sup> C, Cl<sup>-</sup>... q = 1,602 · 10<sup>-19</sup> 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** { analytické (coulometrie, elektrogravimetrie, polarografie)  
 preparativní (přípravy a výroby látek)

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

**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.**

<sup>§§</sup> 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).

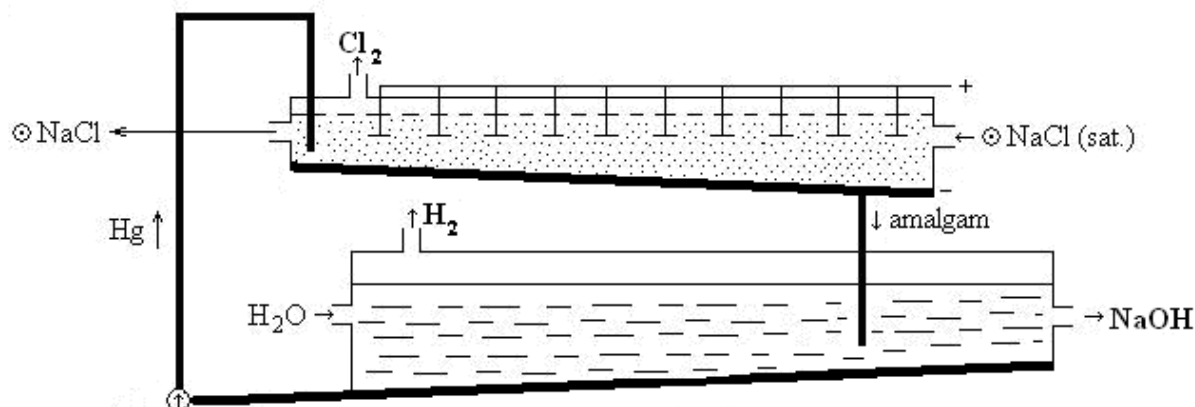


## Technické využití elektrolýzy

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).

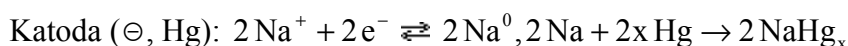
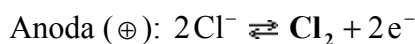
### Elektrolýza nasyceného roztoku NaCl

#### a) Elektrolýza se rtuťovou katodou

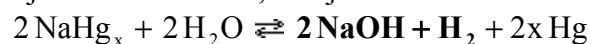


Obr. 6. 4: Schéma elektrolyzéry se rtuťovou katodou.

(↑) ..... čerpadlo

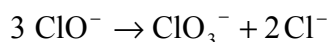
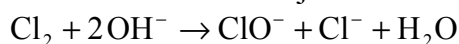


Amalgam  $\text{NaHg}_x$  je odveden do jiné části reaktoru, kde je rozložen:



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

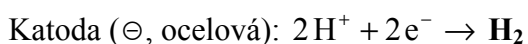
Není-li oddělen vznikající NaOH od vznikajícího  $\text{Cl}_2$ , běží další reakce:



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

#### b) Diafragmová elektrolýza

Anodový a katodový prostor jsou odděleny diafragmou (polopropustná membrána). Diafragma omezuje migraci  $\text{OH}^-$  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

$\gamma_i$  ..... aktivitní koeficient i-tého druhu iontů

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

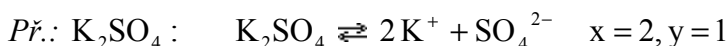
Ale kladné i záporné ionty jsou vždy přítomny společně. Termodynamické vztahy proto poskytnou jen hodnoty tzv. **středních aktivitních koeficientů**  $\gamma_{\pm}$ .

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

$$K_x A_y \rightleftharpoons x K^{z_K} + y A^{z_A} \quad \gamma_{\pm} = \sqrt{(x+y)\gamma_+^x \gamma_-^y}$$

$x, y$  ..... stechiometrické koeficienty

$z_K, z_A$  ... nábojová čísla kationtu, aniontu (zavedena na str. 38)

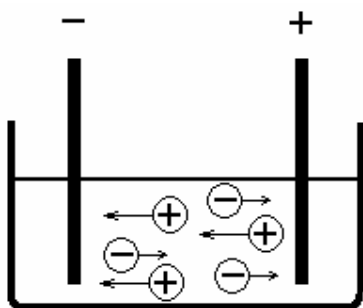


$$\gamma_{K_2SO_4} = \sqrt[3]{\gamma_{K^+}^2 \gamma_{SO_4^{2-}}}$$

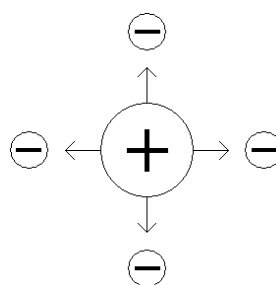
### Debyeova – Hückelova teorie

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

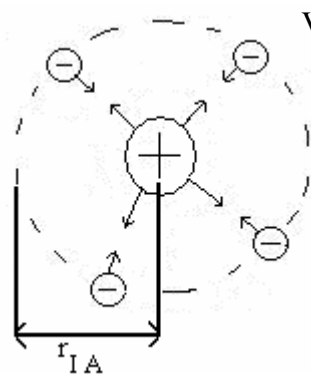
Pohyb iontů v roztoku (Obr. 6. 5) je narušován silovým působením opačně nabitých iontů (Obr. 6. 6). Pro popis silového působení byl ze souboru iontů zvolen jeden, tzv. centrální ion. Ten je obklopen opačně nabitými ionty, které tvoří tzv. iontovou atmosféru. Debye a Hückel nahradili v předpokladech k 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 <sup>\*\*\*</sup> iontů v roztoku [3].



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:

<sup>\*\*\*</sup> **Migrací iontů** se rozumí jejich uspořádaný pohyb v roztoku nebo tavenině vyvolaný působením vnějšího elektrického pole.

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

$\gamma_{\pm}$ ..... 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  $A \doteq \frac{1}{2}$  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:

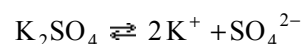
$$\log \gamma_i = -\bar{A} z_i^2 \sqrt{I_c} \quad (6.8)$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \begin{array}{l} c_i \dots\dots\dots \text{látková koncentrace } i\text{-tého iontu v roztoku} \\ z_i \dots\dots\dots \text{nábojové číslo } i\text{-tého iontu} \end{array} \quad (6.9)$$

*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 ):

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

ion	$c_i$	$z_i$	$z_i^2$	$c_i z_i^2$
$\text{Mg}^{2+}$	0,0001	2	4	0,0004
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0001	-2	4	0,0004
$\text{K}^+$	0,0001	1	1	0,0001
$\text{Cl}^-$	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	$c_i$	$z_i$	$z_i^2$	$c_i z_i^2$
$\text{Mg}^{2+}$	0,0001	2	4	0,0004
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0001	-2	4	0,0004
$\text{H}^+$	0	1	1	0
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	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, NaNO<sub>3</sub> 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:  $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{\circ} + \text{Cl}^-_{\circ}$  **(a)**

Obecně:  $\text{K}_x\text{A}_y(s) \rightleftharpoons x\text{K}^z_{\circ} + y\text{A}^z_{\circ}$

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

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

Pro rozpuštěnou část AgCl:

$$\mu_{\circ} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} = \mu^{\circ}_{\text{Ag}^+} + RT \ln a_{\text{Ag}^+} + \mu^{\circ}_{\text{Cl}^-} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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

Dosazením do (b) dostaneme:

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

Úpravami odtud:

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

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

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

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

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

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

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

Pro obecný elektrolyt  $\text{K}_x\text{A}_y$  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:  $\text{p}K_s = -\log K_s$  (6.12)

*Příklad:*

Pro AgCl je  $\text{p}K_s = 9,75$ .

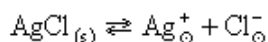
- Spočítejte  $K_s$  (součin rozpustnosti) AgCl
- Spočítejte koncentraci nasyceného roztoku AgCl.

Řešení:

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

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

- Pokud počítáme se součinem rozpustnosti, jde o málo rozpustný elektrolyt. Aktivitu 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.

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} &= [\text{Cl}^-]_{\text{sat}} = c(\text{AgCl})_{\text{sat}} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{sat}} &= 1,778 \cdot 10^{-10} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{sat}}^2 &= 1,778 \cdot 10^{-10} \\ c(\text{AgCl})_{\text{sat}} &= [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} \end{aligned}$$

$$c(\text{AgCl})_{\text{sat}} = \sqrt{1,778 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

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  $\text{Ag}^+$  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:



$\text{Cl}^-$  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  $\text{Cl}^-$  z KCl je o hodně větší než koncentrace  $\text{Cl}^-$  z AgCl. Proto koncentraci  $\text{Cl}^-$  z AgCl zanedbáváme. Pak koncentraci  $\text{Cl}^-$  určíme pomocí směšovací rovnice:

## 6. Elektrochemie

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

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

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  $\text{Ag}^+$  dopočteme z definice součinu rozpustnosti AgCl:

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

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

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

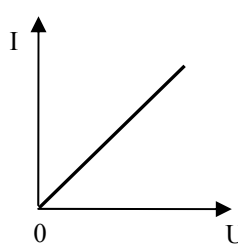
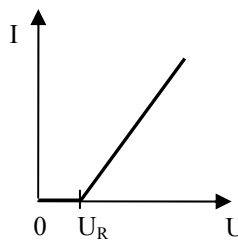
Koncentrace  $\text{Ag}^+$  iontů v roztoku vzniklém smísením uvedeným v zadání příkladu je  $3,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ , tedy cca o 5 řádů nižší než ve vodném roztoku AgCl.

### 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.: Elektrolýza nasyceného roztoku NaCl: V roztoku jsou:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ .

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

- a) rtuťová katoda: při napětí  $U_{R(\text{H}^+)} > U_{R(\text{Na}^+)}$  lze dosáhnout stavu, kdy ionty  $\text{Na}^+$  reagují ( $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}^0$ ), ale ionty  $\text{H}^+$  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  $\text{Na}^+$  nereagují, ale ionty  $\text{H}^+$  už ano ( $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$ )

## 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 )

$R$  ( $\Omega$ ) ..... odpor  
 $\rho$  ( $\Omega\text{m}$ ) ..... měrný odpor  
 $\ell$  (m) ..... délka vodiče  
 $S$  ( $\text{m}^2$ ) ..... průřez vodiče

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

$G$  (S) ..... vodivost

( 6. 16 )

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

$\kappa$  ( $\text{Sm}^{-1}$ ) ..... měrná vodivost (**konduktivita**)

( 6. 17 )

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

$\Lambda$  ..... **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 ).

$$\Lambda = \Lambda^\circ - a\sqrt{c} \quad \text{a..... empirická konstanta} \quad (6. 19)$$

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

Ostwaldův zákon: 
$$K_d = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda)} \quad (6. 20)$$

$K_d$  ..... disociační konstanta slabého elektrolytu  
 $\Lambda$  ..... molární vodivost slabého elektrolytu  
 $\Lambda^\circ$  ..... 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  $\text{mol m}^{-3}$  a nikoliv v  $\text{mol dm}^{-3}$ .

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

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

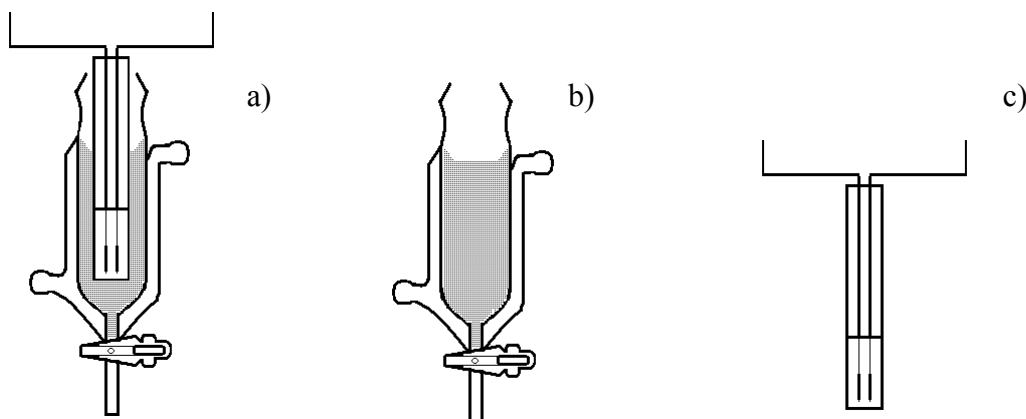
slabý elektrolyt:  $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$

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

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  $\kappa$ , 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  $\kappa$  roztoku**

Změříme v téže nádobce se stejnou elektrodou vodivost dvou roztoků ( $G_1$ ,  $G_2$ ) tak, aby k jednomu roztoku (standardu) byla známa konduktivita ( $\kappa_1$ ). Za standard se dosti často volí roztok KCl o koncentraci  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  jehož konduktivita je tabelována. Pak platí:

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

$S$ ,  $\ell$  ..... parametry experimentálního uspořádání nádobky a vodivostní elektrody

U vodiče 1. druhu by bylo:

$S$  ..... průřez vodiče

$\ell$  ..... délka vodiče

$G_1$ ,  $G_2$  změříme,  $\kappa_1$  najdeme v tabulkách,  $\kappa_2$  pak vypočteme.

**Pozn.**

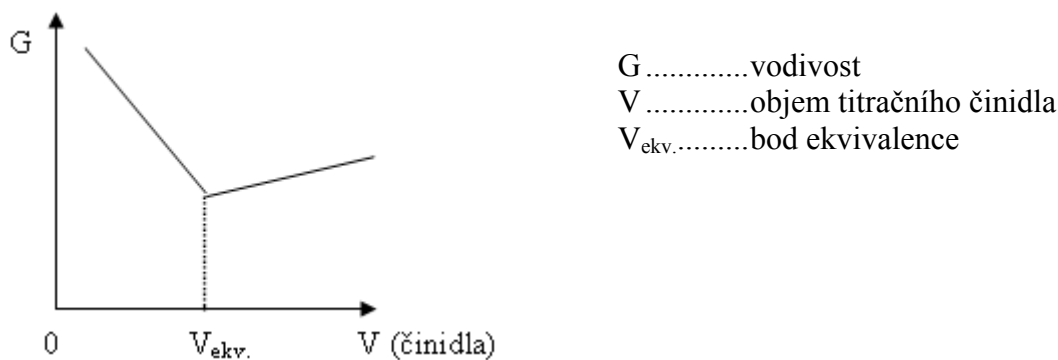
Poměr  $\frac{\ell}{S} \left( = \frac{\kappa_1}{G_1} = \frac{\kappa_2}{G_2} \right)$  nazýváme **odporová konstanta nádobky**.

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

**Využití vodivostních měření**1) 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 (

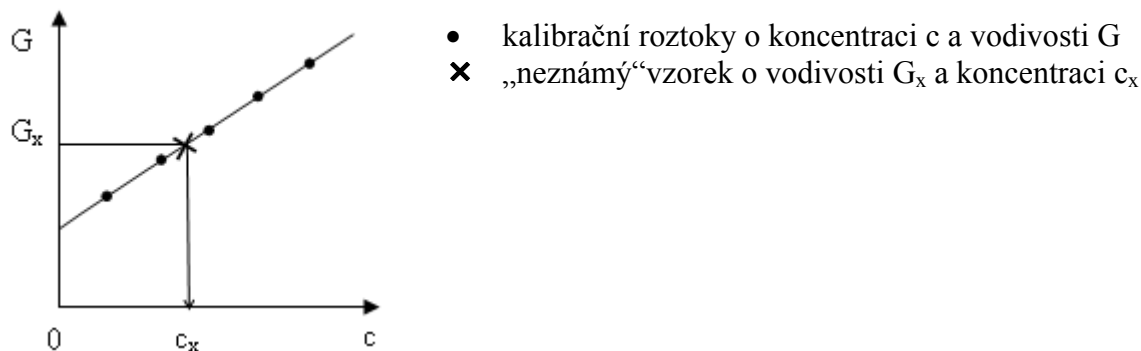
Obr. 6. 9). Výhodou těchto titrací je možnost titrace roztoků látek barevných a zředěných. Vzhledem k tomu, že jde o pouhé sledování změny vodivosti, postačí vynášet do grafu přímo měřenou vodivost.



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

$\Lambda^\circ$  .....molární vodivost látky při nekonečném zředění

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

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

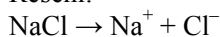
$t_K$  .....převodové číslo kationtu

$t_A$  .....převodové číslo aniontu

### Příklad:

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

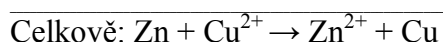
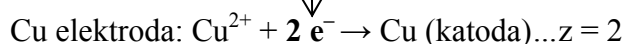
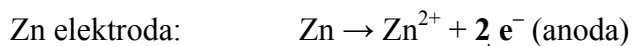
## Základní pojmy, Daniellův článek

Teorie galvanických článků bude probrána na Daniellově článku.

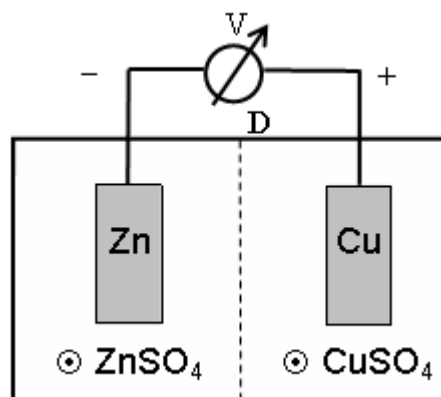
### Daniellův článek

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).

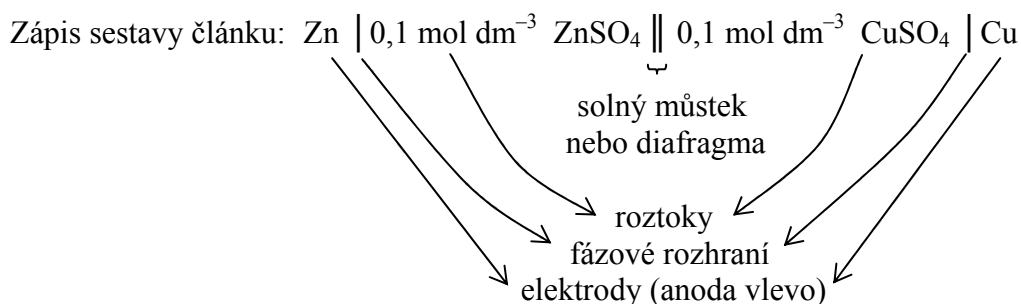
Při zapojení do obvodu probíhají reakce:



↑  
počet přenášených elektronů



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



Názvy **anoda**, **katoda** nesouvisí přímo s potenciálem elektrody (u elektrolýzy 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  $\Delta G$ . 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 )

$\Delta G_r$ .....reakční Gibbsova energie pro danou reakci  
 $z$  .....počet elektronů přenesených při jednotkovém průběhu reakce  
 $F$  .....Faradayova konstanta  
 $\Delta E$  .....elektromotorické napětí galvanického článku (rozdíl potenciálů obou elektrod)

Ve fyzice je napětí  $\Delta E$  definováno jako rozdíl potenciálů vztahem  $\Delta E$  (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



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

$\nearrow$  1 aktivity čistých kovů jsou jednotkové (viz kapitola „Chemické rovnováhy“.  
 Chemický potenciál čisté pevné látky v rovnováze je jednotkový).  
 $\searrow$  2 počet přenášených elektronů  
 $\downarrow$  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  $\text{Me}^{z+}/\text{Me}$  (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)
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,925
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,180
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,441
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,401
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,913

Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe	- 0,441
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cr	- 0,913
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe	- 0,441
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd	- 0,401
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Co	- 0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ni	- 0,250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn	- 0,140
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → 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: Ba<sup>2+</sup>/Ba  
Redoxní systém č. 2: Cd<sup>2+</sup>/Cd

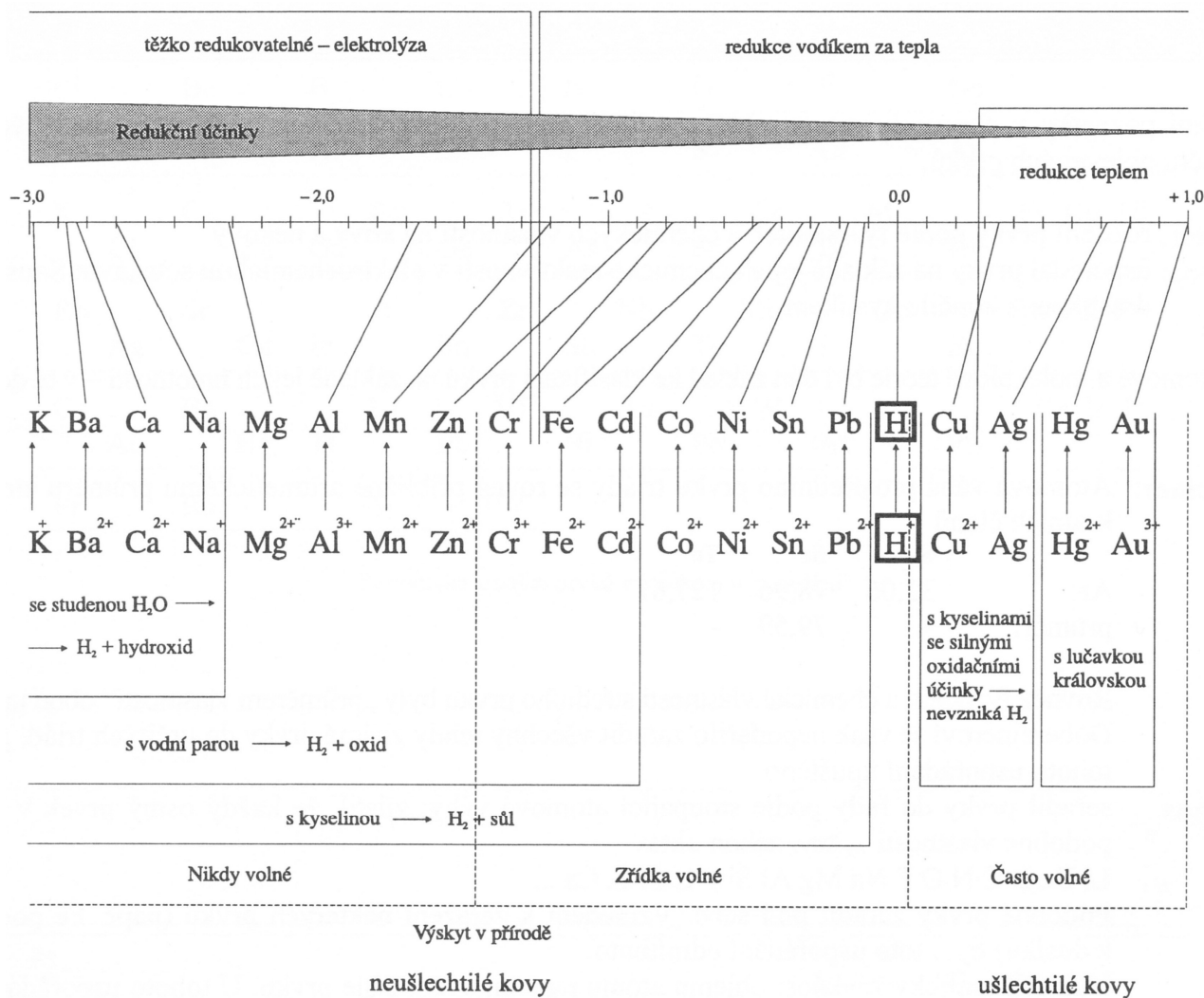
Elektrodové potenciály:

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

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

Pak kation Cd<sup>2+</sup> je oxidačním činidlem vůči Ba. Naopak Ba je redukčním činidlem vůči Cd<sup>2+</sup>.  
Může tedy probíhat reakce Cd<sup>2+</sup> + Ba → Ba<sup>2+</sup> + Cd, ale nemůže probíhat reakce Ba<sup>2+</sup> + Cd ↯





Obr. 6. 12: Beketovova řada napětí kovů [13].

### 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 ).

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

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

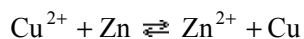
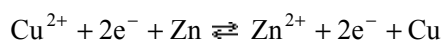
## 6. Elektrochemie

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

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

$E^\circ$  zjistíme z tabulek:

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

$\mu_i$ ..... chemický potenciál i-tého druhu iontů

$z_i$ ..... nábojové číslo i-tého druhu iontů

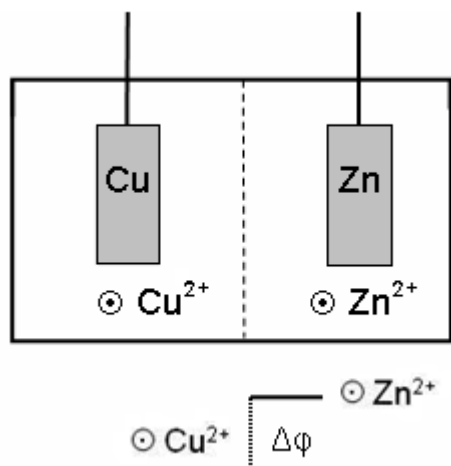
$F$ ..... Faradayova konstanta

$\phi$ ..... 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.

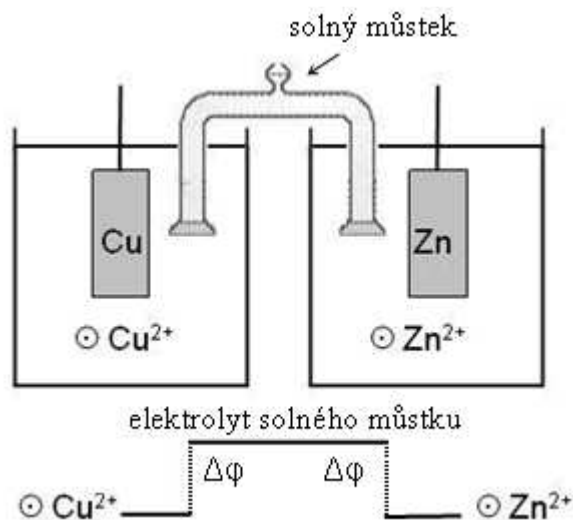
### Difúzní potenciál

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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (stejná převodová čísla kationtu a anionu, viz str. 53). 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

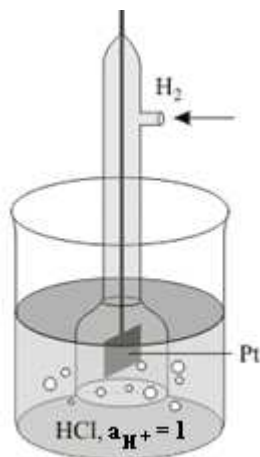
### Standardní vodíková elektroda

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  $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}} = 0$  (6. 29)

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

Roztok HCl o jednotkové aktivitě  $\text{H}^+$  iontů se sytí plyným vodíkem pod standardním tlakem. Na platinovém plíšku pokrytém tzv. platinovou černí (vzniká elektrolýzou  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) se

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



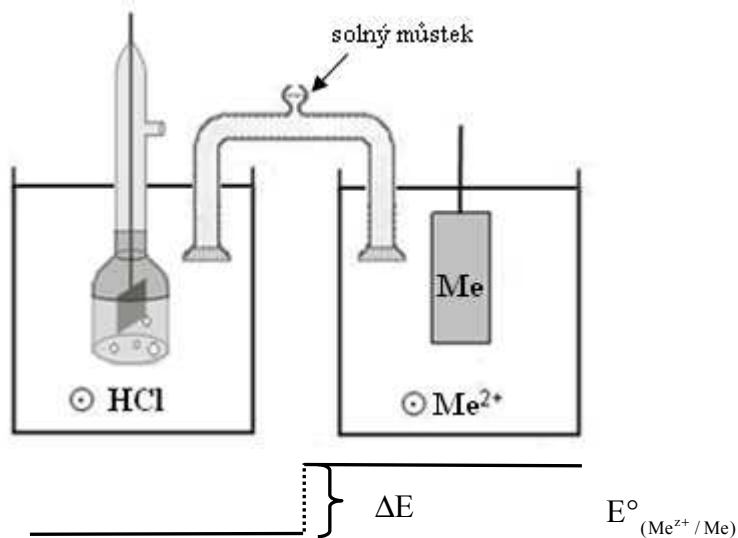
Obr. 6. 15: Standardní vodíková elektroda [4].

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

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  $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ .



$$E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H})} = 0 \text{ V}$$

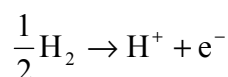
Obr. 6. 16: Spojení vodíkové a indikační elektrody.

Zavedení standardních elektrodoých potenciálů.

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



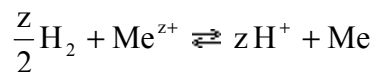
elektrodová reakce na standardní  
vodíkové elektrodě



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:

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

0 definicí ( 6. 29 )

$E^\circ_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$  ..... 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 |
| 2) Elektrody druhého druhu                 | } | aniontové  |
| 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:

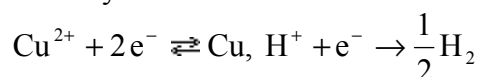
$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E^\circ_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad \text{Nernstova rovnice} \quad ( 6. 30 )$$

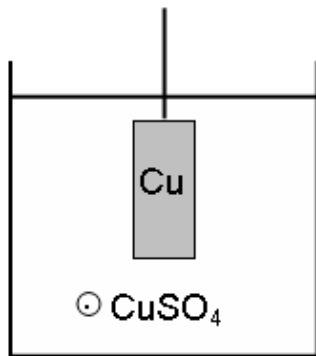
$z$  ..... absolutní hodnota nábojového čísla kationtů kovu

$E^\circ_{(\text{Me}^{z+}/\text{Me})}$  ..... 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.

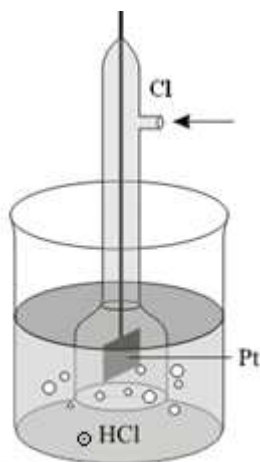
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (\text{aplikace Nernstovy rovnice})$$

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



$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} = E^{\circ}_{\text{Cl}^-/\text{Cl}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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

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

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

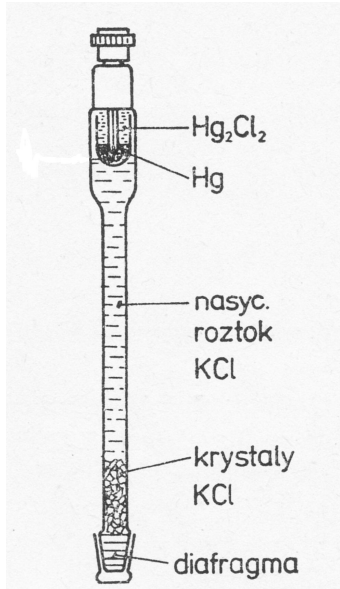
**ad 2) Elektrody druhého druhu**

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).<sup>†††</sup>

*Př.:* Kalomelová elektroda



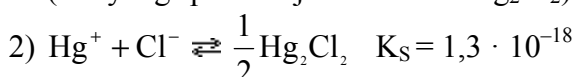
Kalomelová elektroda je realizována vrstvou Hg, do které je vložen Pt kontakt. Na rtuti je vrstvička kalomelu a jako elektrolyt se obvykle používá roztok chloridu draselného.

**Obr. 6. 19: Kalomelová elektroda [36].**

Ustavují se tyto rovnováhy:



(ionty  $\text{Hg}^+$  pocházejí z kalomelu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )



rovnováha roztok  $\rightleftharpoons$  sraženina

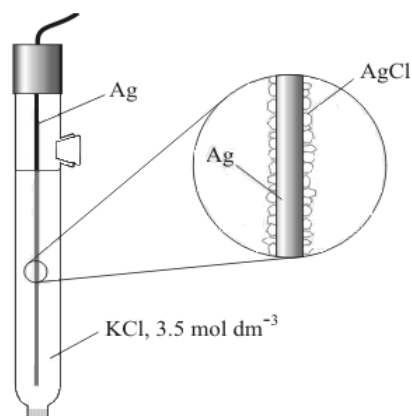
(ionty  $\text{Hg}^+$  pocházejí z kalomelu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , ionty  $\text{Cl}^-$  především z KCl)

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.

<sup>†††</sup> 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 [5].

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:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{S}(\text{AgCl})}}{a_{\text{Cl}^-}}, \text{ následně aktivitu chloridových aniontů nahradit koncentrací KCl (Cl}^- \text{ v roztoku}$$

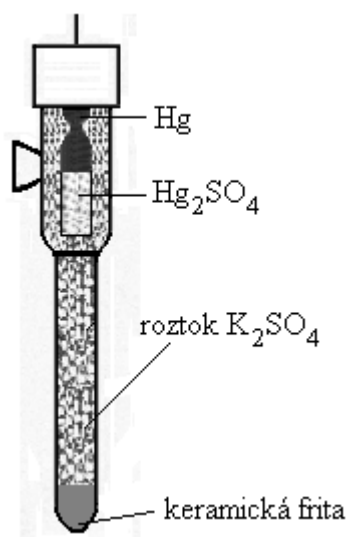
pocházejí ze 2 látek – KCl a AgCl. Z toho KCl je velmi dobře rozpustný a v roztoku je poměrně ve velmi velké koncentraci. AgCl je špatně rozpustný, tudíž koncentrace  $\text{Cl}^-$  z KCl je o hodně větší než koncentrace  $\text{Cl}^-$  z AgCl. Proto koncentraci  $\text{Cl}^-$  z AgCl zanedbáváme).

Po dosazení za aktivitu  $\text{Ag}^+$  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.: Merkurosulfátová elektroda



Rtuť pokrytá  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  v kontaktu s nasyceným roztokem síranu draselného.

Obr. 6. 21: Merkurosulfátová elektroda.

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

**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	$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{roztok } \text{KCl}, c = \dots \mid$
merkurosulfátová	Obr. 6. 21	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{roztok } \text{K}_2\text{SO}_4, c = \dots \mid$

Tab. 6. 4: Srovnání elektrod 2. druhu

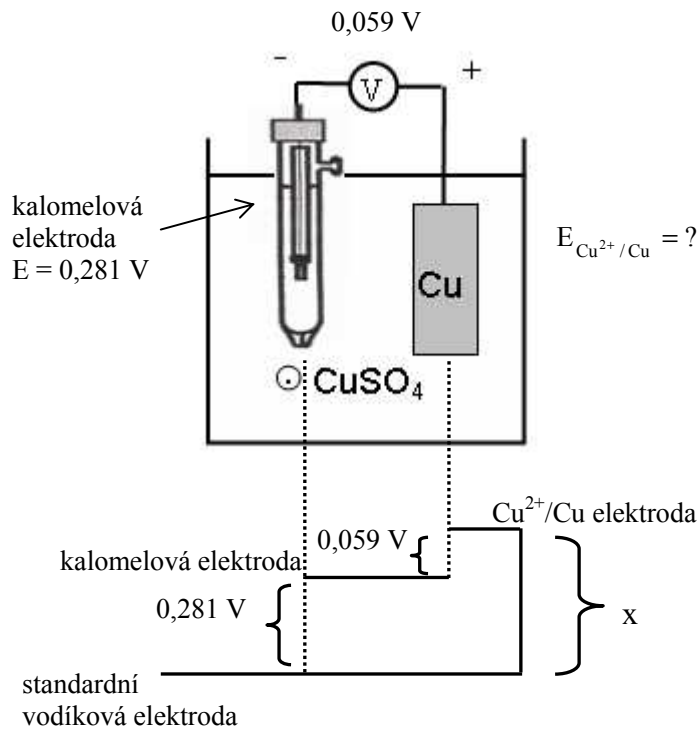
### Přepočítání potenciálů

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  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  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.

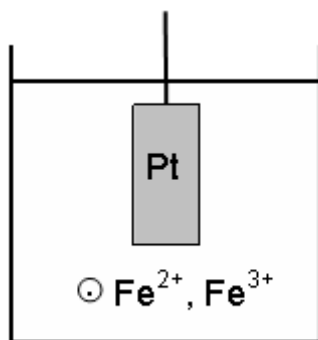
Obecně:  $\text{ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{red}$

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

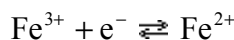
Pro redoxní elektrody platí Nernstova–Petersova rovnice:

$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad \text{Nernstova–Petersova rovnice} \quad (6.31)$$

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 )

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

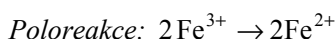
Obr. 6. 22: Příklad redoxní elektrody.

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 Beketovovy řady.

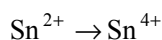
*Příklad:*

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:



$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V} \dots \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$$



$$E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,154 \text{ V} \dots \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$$

Jelikož je opačně než v zadání, je ve výpočtu  $\Delta E^\circ$  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

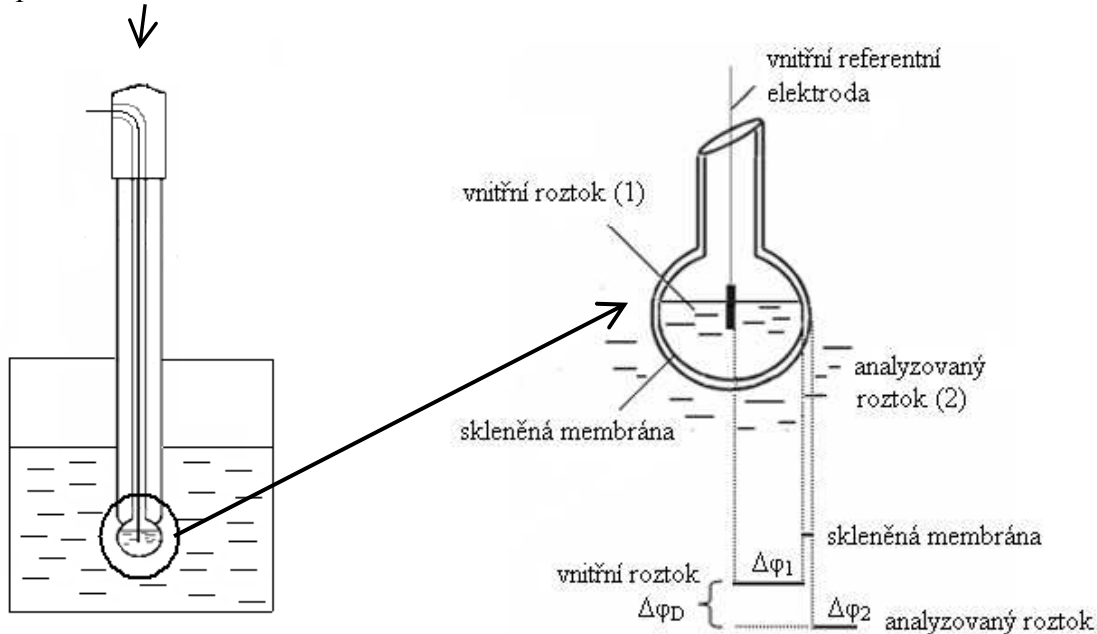
**Iontově selektivní elektrody** (ISE) měří aktivitu (koncentraci) jednoho druhu iontů ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  apod.) až do zředění  $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

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

Obecné schéma ISE:

vnitřní referenční elektroda	vnitřní roztok membránové elektrody (1)	membrána	analyzovaný roztok (2)
------------------------------	--	----------	------------------------

Např. skleněná elektroda měřící aktivitu iontů  $H^+$



Obr. 6. 23: Skleněná elektroda.

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

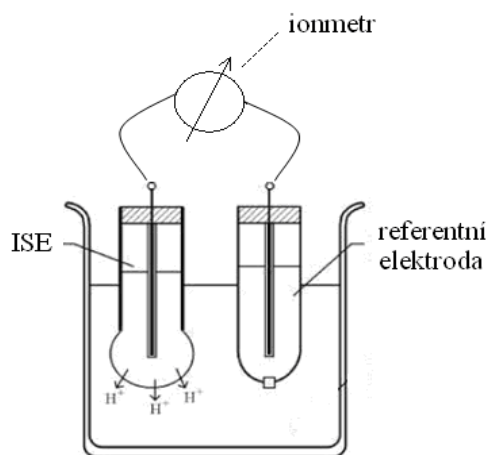
$$\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_D \text{ .....Donnanův potenciál} \quad (6.32)$$

$\Delta\varphi_1$  ..... 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):

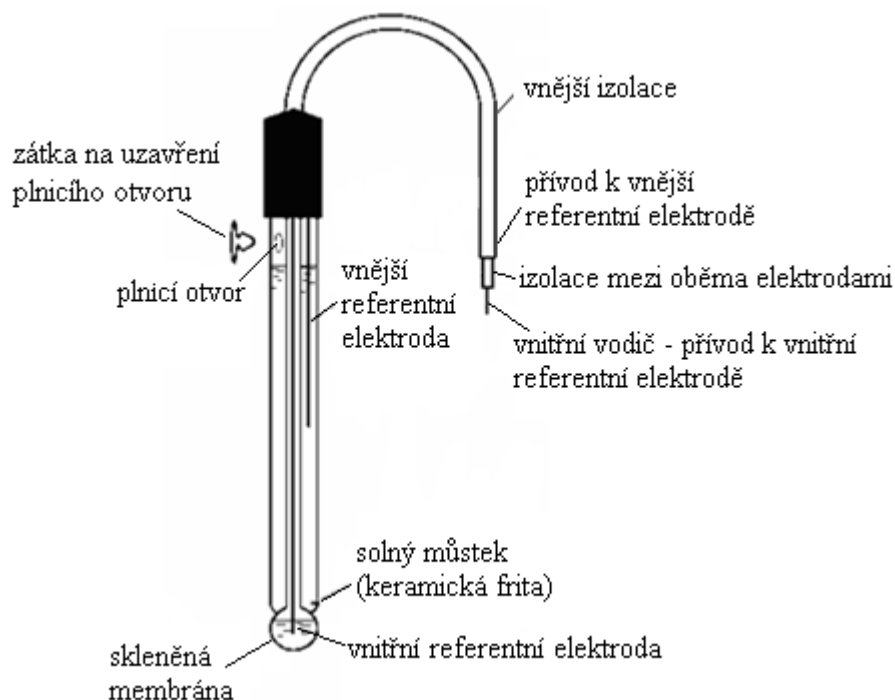


Obr. 6. 25: Schéma obvodu s ISE.

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

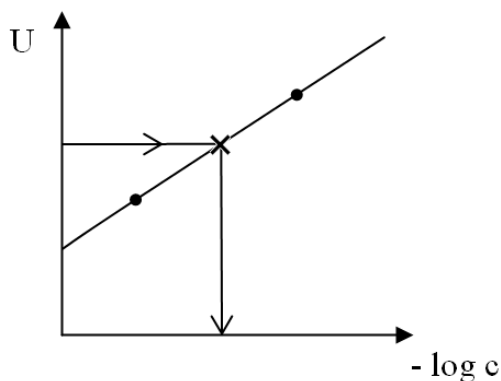
#### Pozn.

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 [6].  
(= spojená skleněná ISE + referenční elektroda)

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

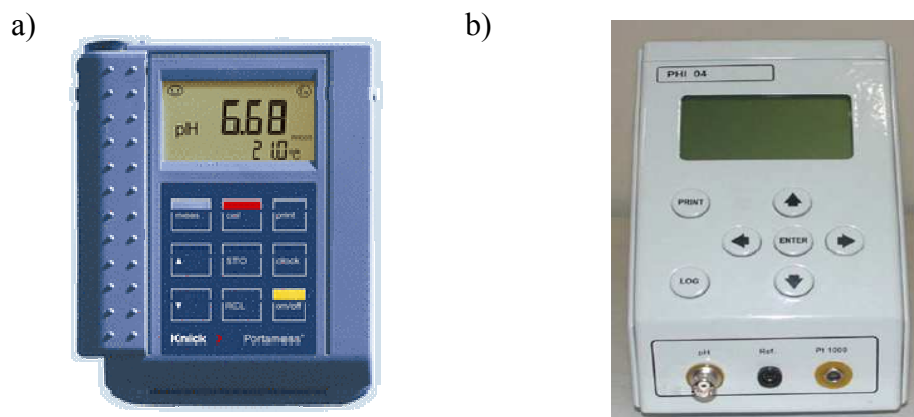


- standardy
- × neznámý vzorek

$c$  ..... 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 [21].  
b) PHI 04 [26].

**Pozn.**

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

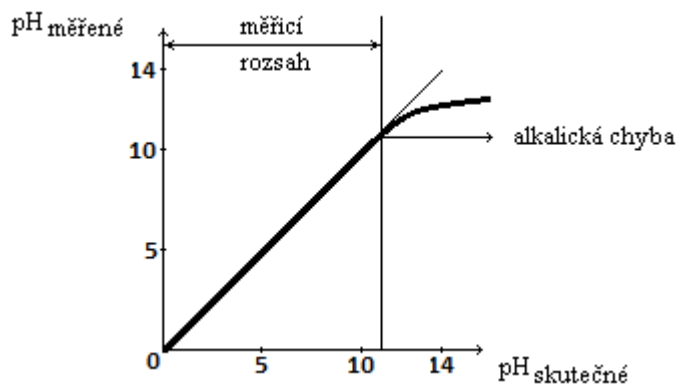
**Rušící ionty**

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  $pH \doteq 12$  (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**.

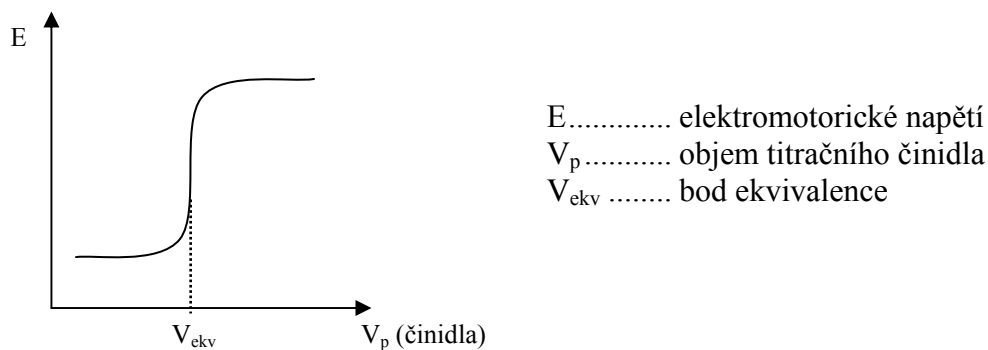


Obr. 6. 29: Měřicí rozsah skleněné elektrody a projev alkalické chyby.

## 6.7 Potenciometrie

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

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



Obr. 6. 30: Potenciometrická titrační křivka.

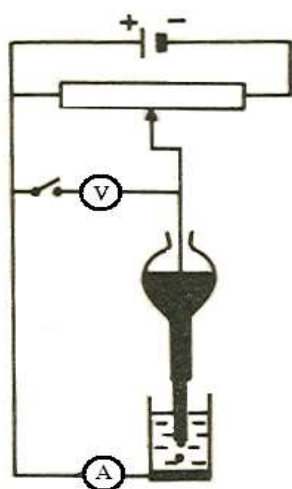
## 6.8 Polarografie

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 [8].  
(jediná česká Nobelova cena za chemii)



### Popis polarografického měření

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

Při změně napětí v obvodu se změní potenciál jen kapkové elektrody (má malý povrch), potenciál rtuťového dna je konstantní (má velký povrch)<sup>\*\*\*</sup>.

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).

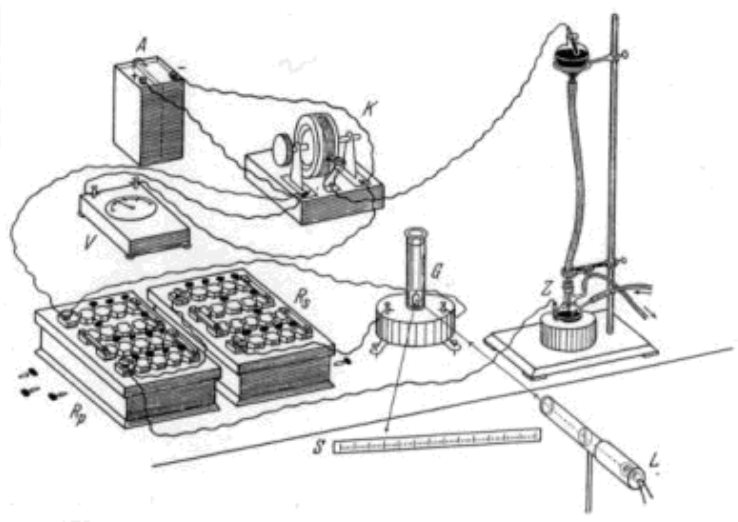
Obr. 6. 32: Schéma uspořádání při polarografii [7].

<sup>\*\*\*</sup> 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.



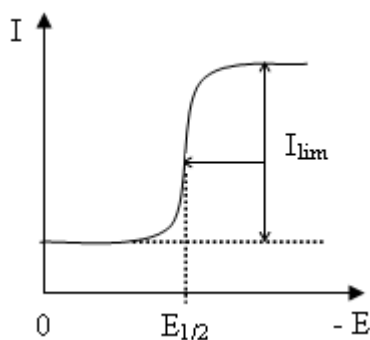
Obr. 6. 33: Jeden z prvních modelů polarografu z r. 1924 [20].



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

Obr. 6. 34: Polarograf 21. století [20].

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:

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

Obr. 6. 35: Polarografická vlna.



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

$i$  ..... označení druhu iontů

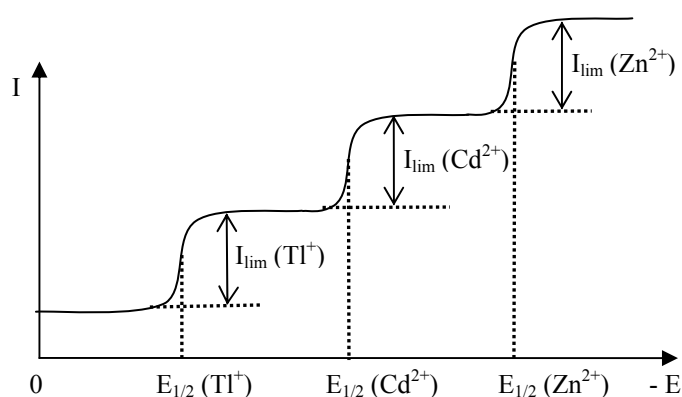
$I_{lim,i}$  ..... limitní difúzní proud pro  $i$ -tý druh iontů

$k_i$  ..... 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).

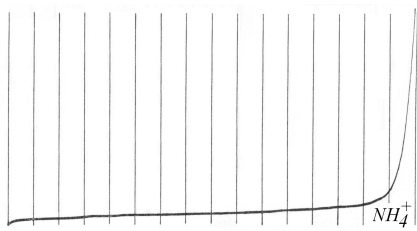


Obr. 6. 36: Příklad polarografického spektra.

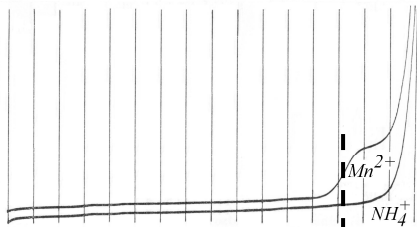
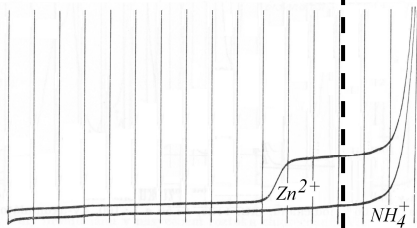
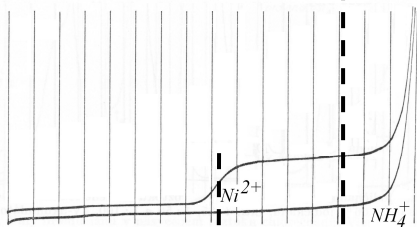
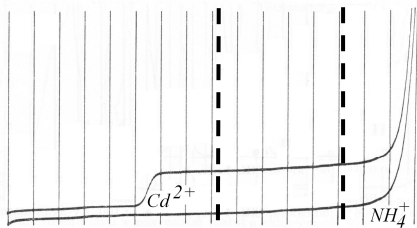
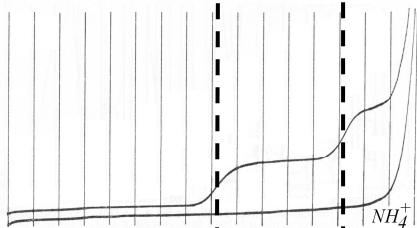
*Příklad:*

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

<sup>§§§</sup> 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 puify – 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 [2].

## 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

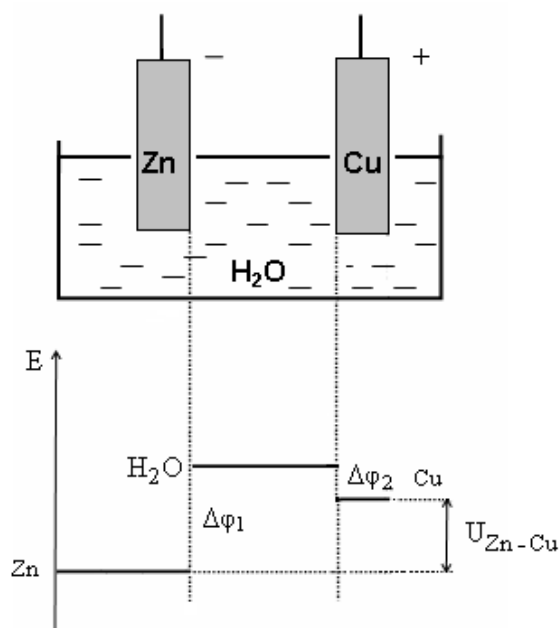
Odlišujeme 2 typy koroze: chemickou a elektrochemickou.

- 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

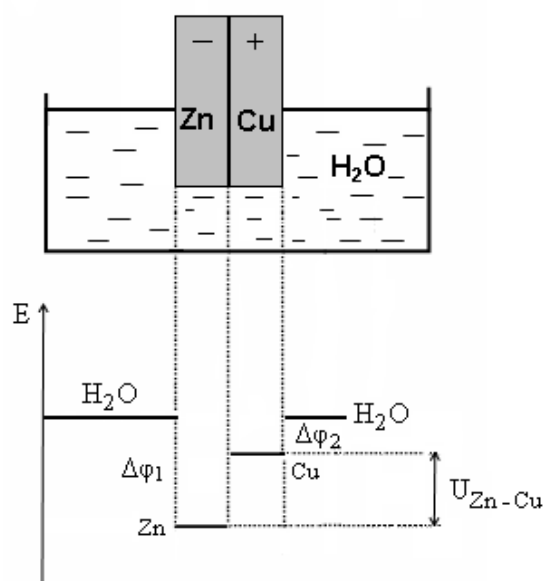
Abychom porozuměli elektrochemické korozi kovů, připomeneme si nejprve chování galvanických článků.

#### 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**

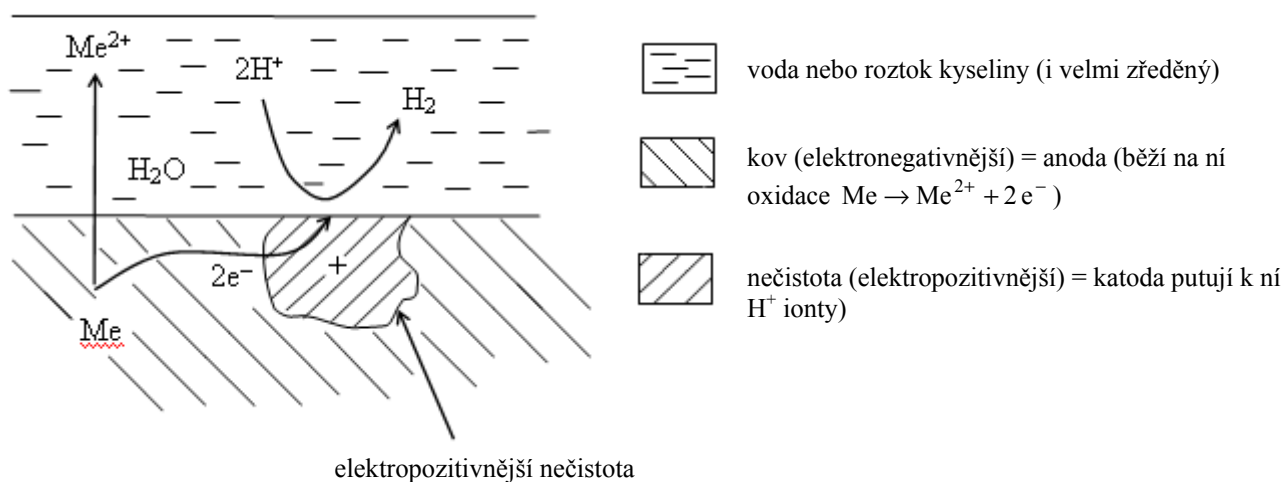
měděná elektroda (katoda):  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

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

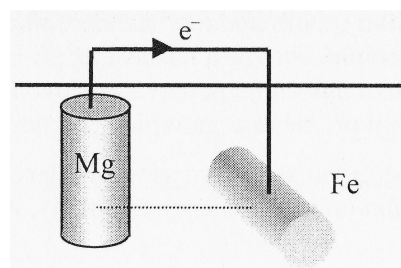
α) ušlechtilějším kovem

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 [10].

- c) vytvářením ochranných povrchových vrstev = pasivace

*Př.:* Odrezovač – odstraní se stará rez. Pak reakcí  $\text{Fe} + \text{H}_3\text{PO}_4$ \*\*\*\* (= 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

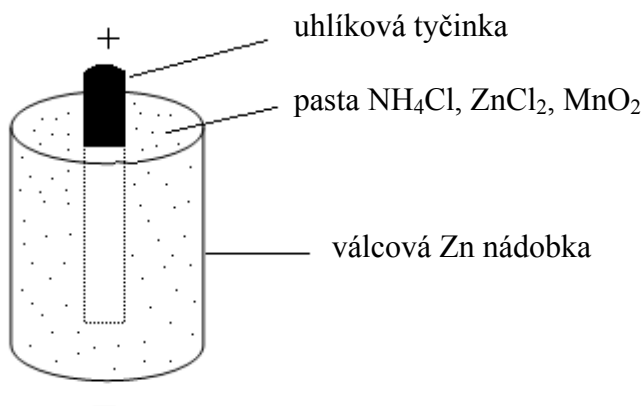
Galvanické články dělíme do 3 skupin: primární, sekundární a palivové.

#### 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:

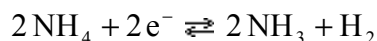
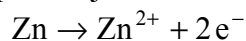


Obr. 6. 47: Leclancheův článek.

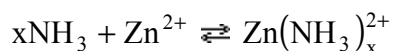
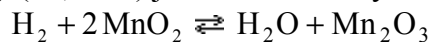
**Pozn.** Kladný pól je u primárních článků vždy tam, kde přechází střed baterie ven.

\*\*\*\* 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 [37].

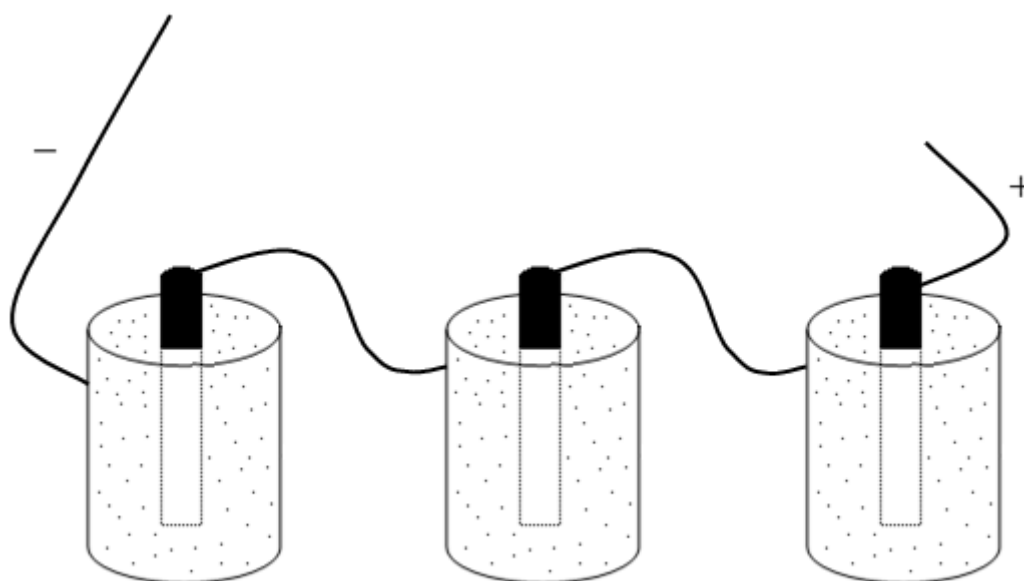
Reakce probíhající v článku:



Produkty ( $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) 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***

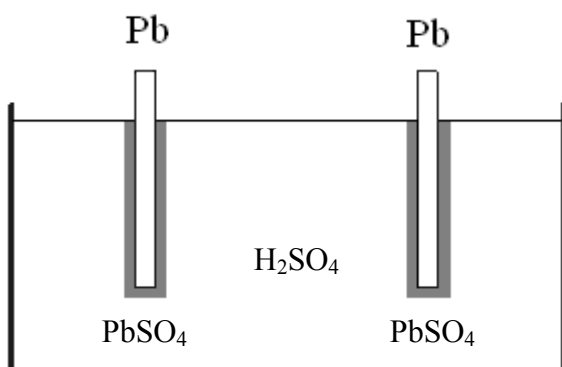
I kdyby primární články nikdy nebyly vyňaty z originálního balení, mohou při teplotách 20–30 °C ztrácet 8–20 % své původní energie ročně. Tento jev je způsoben bezproudovým průběhem vedlejších chemických reakcí, které v článku probíhají, i když není zapojen do obvodu. Rychlost těchto dějů klesá, pokud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

### **Sekundární články**

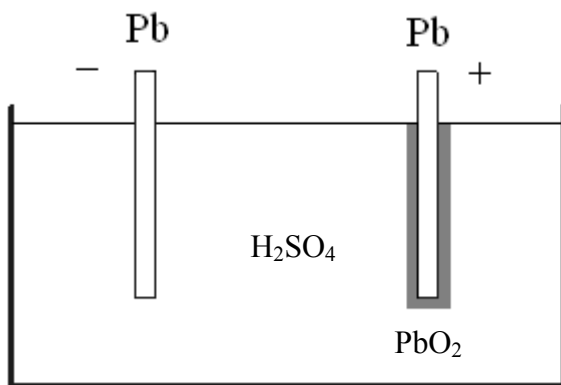
Funkci sekundárních článků si vysvětlíme na olověném akumulátoru – používaný v automobilech. Akumulátory je možné vrátit po vybití dodáním elektrické energie do původního stavu a znovu používat jako zdroje.

Olověný akumulátor je galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová. Olověné 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 olověné použít prakticky nedaly.

Schéma článku:  $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 20 – 30\%} \mid \text{PbO}_2 \mid \text{Pb}$

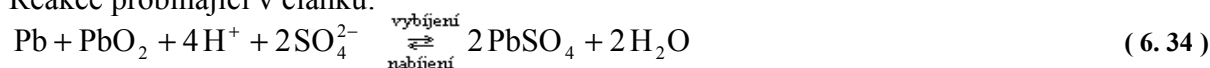


Obr. 6. 49: Vybitý olověný akumulátor – obě elektrody jsou obaleny  $\text{PbSO}_4$  [9].



Obr. 6. 50: Nabitý olověný akumulátor – katoda je čisté olovo, anoda je pokryta  $\text{PbO}_2$  [9].

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 náraz, 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 vyhřát na pokojovou teplotu, jinak je jejich výkon podstatně nižší. Z toho důvodu někteří výrobci (např. Duracell) nedoporučují ukládání baterií v chladnu, přestože to objektivně prodloužuje 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 rozejít 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 přebíatá 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 korosivní 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).

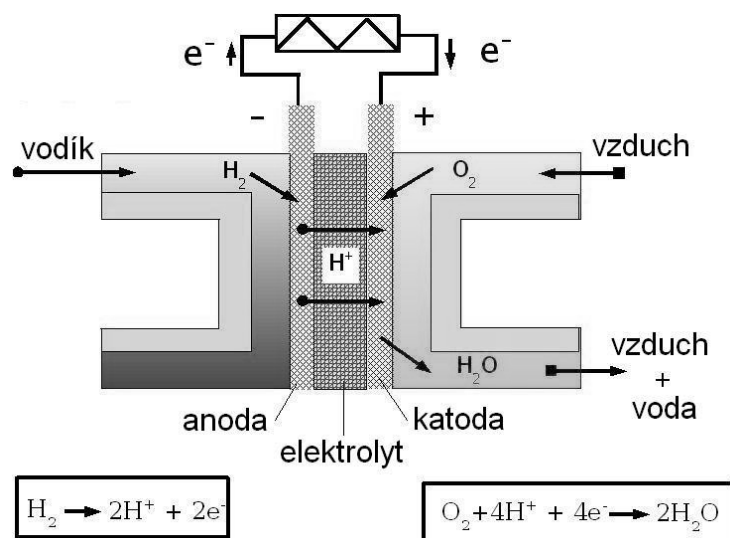
Olověný akumulátor má omezení, které spočívá v tom, že když je vybit – i částečně – a delší dobu v tomto stavu setrvává, pak na jeho elektrodách dochází k prakticky nevratným změnám tzv. sulfataci, která výrazně snižuje jeho kapacitu. Proto poté, co je olověný akumulátor používán, je potřeba ho brzy 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) nebo zásady (nejčastěji KOH), keramiky nebo membrány. Dnes je nejpoužívanějším elektrolytem KOH, jeho nevýhodou však je, že se oxidovadlo musí čistit od  $\text{CO}_2$ , 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  $0,5 \text{ W/cm}^2$ .

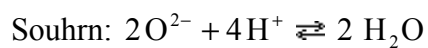
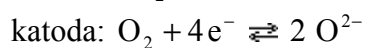
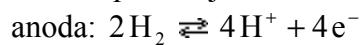
*Př.:* kyslíkovodíkový (Baronův článek)

Palivo (například vodík) je na anodě katalyticky přeměněno na kationty (v případě vodíku ionty  $\text{H}^+$ ). 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 ( $\text{O}^{2-}$ ), a ty pak reagují s  $\text{H}^+$  ionty a přeměňují se na vodu.



Obr. 6. 51: Palivový článek [32].

Reakce probíhající v článku:



Výhodou tohoto článku je, že vznikají ekologicky neškodné produkty, naopak nevýhodou manipulace s  $\text{H}_2$ .

## Přílohy

Tabulka I: Limitní molární vodivosti iontů při 25°C [17].

$$\Lambda^\circ_{(K_x A_y)} = x \Lambda^\circ_{(K^+)} + y \Lambda^\circ_{(A^-)}$$

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 <sup>+</sup>	0,03497	OH <sup>-</sup>	0,01976
Li <sup>+</sup>	0,00387	F <sup>-</sup>	0,00554
K <sup>+</sup>	0,00735	Cl <sup>-</sup>	0,00763
Na <sup>+</sup>	0,00501	Br <sup>-</sup>	0,00784
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,00737	I <sup>-</sup>	0,00769
Cs <sup>+</sup>	0,00723	SCN <sup>-</sup>	0,00660
Ag <sup>+</sup>	0,00619	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,00714
Tl <sup>+</sup>	0,00749	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00714
Mg <sup>2+</sup>	0,01061	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00646
Ca <sup>2+</sup>	0,01190	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00558
Sr <sup>2+</sup>	0,01190	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00410
Ba <sup>2+</sup>	0,01274	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,00673
Cu <sup>2+</sup>	0,01132	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,00545
Zn <sup>2+</sup>	0,01080	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00445
Co <sup>2+</sup>	0,01100	HCOO <sup>-</sup>	0,00546
Ni <sup>2+</sup>	0,01080	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,00409
Mn <sup>2+</sup>	0,01070	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	0,00398
Hg <sup>2+</sup>	0,01270	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	0,00358
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,01372	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	0,00323
Pb <sup>2+</sup>	0,01390	S <sup>2-</sup>	0,01070
Fe <sup>2+</sup>	0,01070	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,01386
Fe <sup>3+</sup>	0,02040	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,01440
Cr <sup>3+</sup>	0,02010	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01596
Al <sup>3+</sup>	0,01890	MnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,01226
La <sup>3+</sup>	0,02091	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01388
Ce <sup>3+</sup>	0,02088	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01700
Pr <sup>3+</sup>	0,02085	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	0,03027
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	0,03069	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	0,04436

Tabulka II: Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C [17].

Elektrody prvního druhu		
Elektroda	Elektrodová reakce	$E$ (V)
<i>kationtové elektrody</i>		
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	+ 0,799
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Al	- 1,662
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Au	+ 1,498
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ba	- 2,906
Be <sup>2+</sup> /Be	Be <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Be	- 1,847
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ca	- 2,866
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd	- 0,401
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Co	- 0,277
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cr	- 0,913
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Cr	- 0,744
Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu	+ 0,521
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cu	+ 0,337
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe	- 0,441
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Fe	- 0,036
<b>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></b>	<b>H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub></b>	<b>+ 0,000</b>
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Hg	+ 0,854
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K	- 2,925
La <sup>3+</sup> /La	La <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → La	- 2,522
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li	- 3,045
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mg	- 2,363
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mn	- 1,180
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	- 2,714
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ni	- 0,250
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Pb	- 0,126
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn	- 0,140
Sr <sup>2+</sup> /Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sr	- 2,888
Th <sup>4+</sup> /Th	Th <sup>4+</sup> + 4 e <sup>-</sup> → Th	- 1,899
Tl <sup>+</sup> /Tl	Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Tl	- 0,336
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Zn	- 0,763
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Hg	+ 0,799
<i>aniontové elektrody</i>		
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup> → 2 OH <sup>-</sup>	+ 0,401
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → I <sup>-</sup>	+ 0,536
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → Br <sup>-</sup>	+ 1,065
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup>	+ 1,360
F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → F <sup>-</sup>	+ 2,870
S/S <sup>2-</sup>	S + 2 e <sup>-</sup> → S <sup>2-</sup>	- 0,447
Se/Se <sup>2-</sup>	Se + 2 e <sup>-</sup> → Se <sup>2-</sup>	- 0,920

Tabulka III: Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C [17].

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
$\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Br}_4^-$	$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+ 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. [17].

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
$\text{H}^+, \text{O}_2$	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 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
$\text{H}_2, \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	- 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 [27].

t (°C)	E (V)		
	koncentrace KCl		
	c = 0,1 mol dm <sup>-3</sup>	c = 1 mol dm <sup>-3</sup>	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 [28].

Elektroda	Koncentrace elektrolytu $c$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$E$ (V)
<i>Kalomelová</i>	0,1 KCl	+ 0,3335
Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	1,0 KCl	+ 0,2810
	nasyčený KCl	+ 0,2420
<i>Argentchloridová</i>	0,1 KCl	+ 0,2895
Ag   AgCl, Cl <sup>-</sup>	1,0 KCl	+ 0,2360
	nasyčený KCl	+ 0,1970
<i>Merkurosulfátová</i>	nasyčený K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,6500
Hg   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		



## 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	$F = 96\,487 \text{ C mol}^{-1}$

## Seznam obrázků

Obr. 5. 1: Příklad komplexních reakcí (citrátový cyklus) [14].	8
Obr. 5. 2: Izomerace <i>cis</i> -stilbenu na <i>trans</i> -stilben.	10
Obr. 5. 3: Grafické znázornění vztahu ( 5. 3 ).	13
Obr. 5. 4: Závislost koncentrace reaktantu na čase u reakce nultého řádu.	14
Obr. 5. 5: Typický tvar kinetických křivek u reakcí 1. řádu.	15
Obr. 5. 6: Závislost koncentrace reaktantu na počtu poločasů reakce.	16
Obr. 5. 7: Typický tvar kinetických křivek u reakcí 2. řádu.	18
Obr. 5. 8: Sulfonace toluenu [10].	19
Obr. 5. 9: Kinetické křivky pro vratné reakce.	21
Obr. 5. 10: Typický tvar kinetických křivek u následných reakcí.	22
Obr. 5. 11: Příprava benzoanu ethylnatého.	23
Obr. 5. 12: Esterifikační aparatura.	23
Obr. 5. 13: Příklad zvyšování počtu radikálů u rozvětvené řetězové reakce.	25
Obr. 5. 14: Princip vyvolávání při černobílém fotografického procesu.	28
Obr. 5. 15: Struktura dvojřetězce DNA [16].	30
Obr. 5. 16: Vliv geometrie srážky na uskutečnitelnost chemické reakce.	31
Obr. 5. 17: Reakční mechanismus izolované reakce podle teorie aktivovaného komplexu.	32
Obr. 5. 18: Reakční koordináta pro izolovanou reakci.	32
Obr. 5. 19: Reakční koordináta.	33
Obr. 5. 20: Dehydratace 2-propanolu [18].	34
Obr. 5. 21: Schéma mechanismu katalyzované syntézy amoniaku z prvků [18].	35
Obr. 5. 22: Rozklad ethanolu za různých podmínek.	35
Obr. 5. 23: Obecné schéma enzymové reakce.	36
Obr. 5. 24: Ilustrace teorie zámku a klíče.	36
Obr. 6. 1: Schématické znázornění chování slabých elektrolytů v roztoku [11].	37
Obr. 6. 2: Schématické znázornění chování silných elektrolytů v roztoku [11].	38
Obr. 6. 3: Schéma coulometru na stříbro.	39
Obr. 6. 4: Schéma elektrolyzéry se rtuťovou katodou.	41
Obr. 6. 5: Migrace iontů v roztoku [3].	43
Obr. 6. 6: Schéma silového působení iontů v roztoku.	43
Obr. 6. 7: Aproximace reálné situace působením iontové atmosféry.	43
Obr. 6. 8: Konduktometrická nádobka.	51
Obr. 6. 9: Konduktometrická titrační křivka.	52
Obr. 6. 10: Konduktometrické stanovení koncentrace roztoku.	52
Obr. 6. 11: Schéma Daniellova článku.	54
Obr. 6. 12: Becketovova řada napětí kovů [13].	57
Obr. 6. 13: Znázornění difúzního potenciálu.	59
Obr. 6. 14: Eliminace difúzního potenciálu pomocí solného můstku.	59
Obr. 6. 15: Standardní vodíková elektroda [4].	60

Obr. 6. 16: Spojení vodíkové a indikační elektrody.....	60
Obr. 6. 17: Příklad kationtové elektrody 1. druhu.....	62
Obr. 6. 18: Příklad aniontové elektrody 1. druhu.....	62
Obr. 6. 19: Kalomelová elektroda [36]. .....	63
Obr. 6. 20: Argentchloridová elektroda [5]. .....	64
Obr. 6. 21: Merkursulfátová elektroda. ....	65
Obr. 6. 22: Příklad redoxní elektrody.....	67
Obr. 6. 23: Skleněná elektroda. ....	68
Obr. 6. 24: Detailní zvětšení baničky skleněné elektrody [6]. .....	68
Obr. 6. 25: Schéma obvodu s ISE. ....	68
Obr. 6. 26: Kombinovaná skleněná ISE [6]. ....	69
Obr. 6. 27: Stanovení koncentrace zvoleného druhu iontů pomocí ISE metodou kalibrace....	69
Obr. 6. 28: Příklady pH metrů.....	70
Obr. 6. 29: Měřicí rozsah skleněné elektrody a projev alkalické chyby. ....	70
Obr. 6. 30: Potenciometrická titrační křivka. ....	71
Obr. 6. 31: Jaroslav Heyrovský, 1959 Nobelova cena [8]. ....	71
Obr. 6. 32: Schéma uspořádání při polarografii [7]. ....	71
Obr. 6. 33: Jeden z prvních modelů polarografu z r. 1924 [20]. .....	72
Obr. 6. 34: Polarograf 21. století [20]. ....	72
Obr. 6. 35: Polarografická vlna. ....	72
Obr. 6. 36: Příklad polarografického spektra. ....	73
Obr. 6. 43: Galvanický článek.....	75
Obr. 6. 44: Galvanický článek spojený nakrátko. ....	75
Obr. 6. 45: Elektrochemická koroze.....	76
Obr. 6. 46: Katodická ochrana potrubí [10]. ....	77
Obr. 6. 47: Leclancheův článek.....	77
Obr. 6. 48: Plochá kapesní baterie – vzniká spojením tří Leclancheových článků.....	78
Obr. 6. 49: Vybitý olověný akumulátor – obě elektrody jsou obaleny PbSO <sub>4</sub> [9]. .....	79
Obr. 6. 50: Nabíjený olověný akumulátor – katoda je čisté olovo, anoda je pokryta PbO <sub>2</sub> [9]...	79
Obr. 6. 51: Palivový článek [32]. ....	82

## Seznam tabulek

Tab. 5. 1: Klasifikace simultánních reakcí.....	7
Tab. 5. 2: Klasifikace probíraných reakcí. ....	12
Tab. 5. 3: Srovnání vzorců pro reakci 1. řádu v chemické kinetice a v jaderné chemii.....	16
Tab. 5. 4: Hodnoty disociačních vazeb energií [29]. ....	30
Tab. 6. 1: Srovnání typů elektrických vodičů .....	48
Tab. 6. 2: Redoxní systémy seřazené podle jejich standardních elektrodoových potenciálů. ...	56
Tab. 6. 3: Srovnání různých elektrod 1. druhu.....	62
Tab. 6. 4: Srovnání elektrod 2. druhu.....	65

## Seznam příloh

Tabulka I: Limitní molární vodivosti iontů při 25 °C [17]. ....	83
Tabulka II: Standardní redukční elektrodoové potenciály při 25 °C [17]. .....	84
Tabulka III: Standardní redukční elektrodoové potenciály při 25 °C [17]. ....	85
Tabulka IV: Standardní redoxní elektrodoové potenciály při 25 °C. [17]. .....	86
Tabulka V: Potenciál kalomelové elektrody při různých teplotách [27]. ....	87
Tabulka VI: Potenciály (E) referenčních elektrod při teplotě 25 °C [28]. .....	88

## Použité informační zdroje

- [1] CÍDLOVÁ, Hana. *Rukopis přednášek z fyzikální chemie*.
- [2] CÍDLOVÁ, Hana. *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. Brno: Pedagogická fakulta MU, 2003, str. 101 – 104. ISBN 80-210-3300-2.
- [3] 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/Trojкова/elektrodyn.doc>>.
- [4] 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>>.
- [5] 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>>.
- [6] JIROVSKÝ, David. *Výuka – elektroanalytické metody* [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://aix-lin.upol.cz/~jirovsky/Potenciometrie.pdf>>.
- [7] 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>>.
- [8] BUREŠ, Jiří. *Jaroslav Heyrovský*. [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.converter.cz/nobel/heyrovsky.htm>>.
- [9] 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>>.
- [10] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie – studijní text pro SPŠCH*. 2. vyd. Ostrava: nakladatelství Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.
- [11] MOKRÁ, Zuzana. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie II: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, PdF, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [12] 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>>.
- [13] KOTLÍK, B., RŮŽIČKOVÁ, K. *Chemie v kostce 1. díl*. 3. vyd. Havlíčkův Brod: Fragment, 1999. ISBN 80-7200-337-2.

- [14] DOUBRAVA, J., KOŠTÍŘ, J., POSPÍŠIL, J. *Základy biochemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1984. Publikace č. 66-00-18/1
- [15] 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.
- [16] *DNA*. [online]. [cit. 2010-3-25]. Dostupné z World Wide Web: <<http://skepticwiki.org/index.php/DNA>>.
- [17] 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>>.
- [18] VACÍK, J. a kol. *Přehled středoškolské chemie*. 3. doplněné vyd. Praha: SPN, 1996. ISBN 80-85937-08-5
- [19] VALOVÁ, Barbora. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie I: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, PdF, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [20] Kolektiv. *Polarograf* [online]. [cit. 2010-3-25]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.njh.cz/polarograf>>.
- [21] *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](http://www.ilabo.cz/www/index.php?option=com_virtuemart&page=shop.product_details&flypage=&category_id=239&product_id=492&Itemid=34)>.
- [22] MIKULČÁK, J. a kol. *Matematické a fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. Dotisk 3. vyd. Praha: Prometheus, 1997. ISBN 80-85849-84-4.
- [23] ATKINS, Peter, William. *Fyzikálna chémia*. Bratislava: vydalo STU, 1999. ISBN 80-227-1238-8
- [24] RŮŽIČKA, A. a kol. *Problémy a příklady z obecné chemie. Názvosloví anorganických sloučenin*. 5. vyd. Brno: PřF MU, 1994. ISBN 80-210-0251-4.
- [25] 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>>.
- [26] 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](http://www.vscht.cz/anl/lach1/3_Pot-pH.pdf)>.
- [27] 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>>.
- [28] 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>>.

- [29] HUHEEY, J., E., KEITER, E., A., KEITER, R., L. *Inorganic Chemistry*. 4th ed. New York: HarperCollins, 1993, pp. A21 – A34.
- [30] Kolektiv. *Všeobecná encyklopedie v osmi svazcích – 2 c/f*. 1. vyd. Praha: DIDEROT, 1999. ISBN 80-902555-4-X.
- [31] JUNGERS, J., C. a kol. *Chemická kinetika*. Praha: nakladatelství Československé akademie věd, 1963.
- [32] *Palivový článek*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Fuell\\_cell.jpg](http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Fuell_cell.jpg)>.
- [33] 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>>.
- [34] *Battery (electricity)*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Battery\\_%28electricity%29](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%29)>.
- [35] HAHN, L. et al. *Kritische Bestandsaufnahme und Bewertung der derzeitigen Konzepte zur Endlagerung radioaktiver Abfälle*. Öko-Institut, Darmstadt, listopad 1991
- [36] FISCHER, O. a kol. *Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy)*. 1. vyd. Praha: SPN, 1984. Publikace 66-00-16/1.
- [37] 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](http://www.sci.muni.cz/akreditace/2002/c/ChemKRM_Bc/Predmety/povinne/C2850_u_loha6.htm)>.
- [38] 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.
- [39] SVOBODA, E. a kol. *Přehled středoškolské fyziky*. 3. vyd. Praha: Prométheus, 1998. ISBN 80-7196-116-7.
- [40] MACHÁČEK, Zdeněk. *Úvod do makromolekulární chemie (učební text pro učitelské studium)*. Praha: SPN, 1987. Publikace 17-313-87.
- [41] HEYROVSKÝ, J., ZUMAN, P. *Úvod do praktické polarografie*. II. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1953.
- [42] LEPIL, O., ŠEDIVÝ, P. *Fyzika pro gymnázia – elektrina a magnetismu*. 1. vyd. Praha: SPN, 1992. ISBN 80-04-26093-4

- [43] 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.
- [44] MURRAY, R., K. a kol. *Harperova Biochemie*. Třetí české vydání. Jinočany: nakladatelství H+H, 2001. ISBN 80-7319-003-6.
- [45] BRDIČKA, R. a kol. *Úvod do fyzikální chemie*. 2. dopl. a přeprac. vyd. Praha: SNTL, 1972.
- [46] *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](http://cs.wikipedia.org/wiki/Vyvol%C3%A1v%C3%A1n%C3%AD_filmu)>.
- [47] *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>>.
- [48] 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](http://www.hnutiduha.cz/publikace/RAO_novela%20atomoveho%20zakona.pdf)>.
- [49] *Palivový článek*. [online]. [cit. 2010-3-1]. Dostupné z World Wide Web: <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD\\_%C4%8DI%C3%A1nek](http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek)>.
- [50] 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>>.
- [51] KUNC, Marek. *Tvorba studijního materiálu pro výpočetní seminář z fyzikální chemie: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2004. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [52] *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](http://cs.wikipedia.org/wiki/Olov%C4%9Bn%C3%BD_akumul%C3%A1tor)>.
- [53] *Self discharge of batteries*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.corrosion-doctors.org/Batteries/self-compare.htm>>.
- [54] BUCHMANN, Isidor. *Non-Correctable Battery Problems*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.batteryuniversity.com/parttwo-32.htm>>.
- [55] *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>>.
- [56] *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>>.

- [57] *Battery Myths vs Battery Facts*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web:<<http://www.greenbatteries.com/batterymyths.html#Quick>>.
- [58] *Battery Life (and Death)*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web:<<http://www.mpoweruk.com/life.htm>>.
- [59] *Battery Care*. [online]. [cit. 2010-4-19]. Dostupné z World Wide Web:<<http://ask.yahoo.com/ask/20011219.html>>.