

## 7 Elektrochemie

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

### 7.1 Rovnováhy v roztocích elektrolytů

#### Aktivita iontů

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

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

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

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

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

$$a_i = \gamma_i [i]$$

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

<sup>7</sup> Použití relativních látkových koncentrací a aktivit již bylo zmíněno v kapitole Chemické rovnováhy.

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

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

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

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

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

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

Nejdříve určíme iontovou sílu:

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

Vypočítáme střední aktivitní koeficient:

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

#### Silné elektrolyty

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

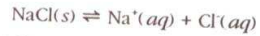


Při elektrolytické disociaci dochází současně k obalení iontů molekulami vody (interakce ion - dipólová), které se nazývá hydratace. Ionty získávají hydratační obal. Jde-li o rozpouštědlo obecně, hovoříme o solvataci a solvatačním obalu.

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

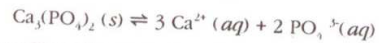
$$[\text{NaCl}]_0 = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$$

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



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

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



Rovnovážnou konstantu této rovnováhy popisuje rovnice:

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

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

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

**zdánlivý součin rozpustnosti**

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

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

**termodynamický součin rozpustnosti**

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

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

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

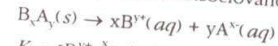
$$K_s = (3s)^3 (2s)^2 = 108s^5$$

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

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

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

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



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

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

**zdánlivý součin rozpustnosti**

**termodynamický součin rozpustnosti**

Rozpustnost málo rozpustného elektrolytu ovlivňují jiné přítomné ionty různým způsobem.

- **Vliv dobře rozpustného indifferentského elektrolytu**

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

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

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

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

Již jsme odvodili výrazy, do kterých dosadíme:

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

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

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

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,51 \cdot 1,2 \cdot (-0,1) \cdot \sqrt{0,005}} = 0,608$$

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

Rozpustnost se mírně zvýšila.

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

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

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

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

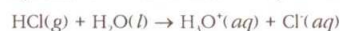
Rozpustnost se výrazně snížila.

### Cvičení

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

### Protolytické reakce

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



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

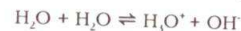
Látka má podle této teorie vlastnosti kyseliny jen za přítomnosti zásady a naopak (protony nejsou schopny samostatné existence ve volném stavu).

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Rozpouštědla

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

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

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

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

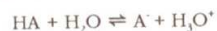


### Cvičení

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

### Disociace v roztocích kyselin

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



**Rovnovážná konstanta** této reakce vyjádřená rovnovážnými relativními látkovými koncentracemi je:

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

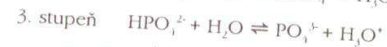
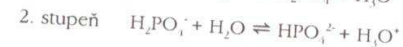
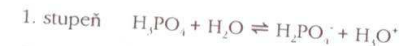
Disociací kyseliny ubývá vody, která je ve velkém přebytku, zanedbatelně málo, a proto je její koncentrace konstantní. Vynásobíme-li jí předchozí rovnici, můžeme ji společně s rovnovážnou konstantou shrnout do jediné konstanty - **disociační konstanty kyseliny**:

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

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

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

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



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

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

### Výpočty pH roztoků kyselin

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

**Výpočet pH silných kyselin** (kyselina dusičná) vychází z toho, že celková koncentrace kyseliny  $[\text{HA}]_0$  je rovna koncentraci iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  (každá molekula jednosytné kyseliny vytvoří jeden ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

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

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

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

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

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

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

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

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

Pro zadanou octovou kyselinu z příkladu:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

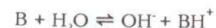
U **vícetylných slabých kyselin** disociaci do vyšších stupňů zanedbáváme a pH počítáme z  $K_{a1}$ . Podmínkou je, aby mezi disociační konstantou do prvního a druhého stupně byl výrazný řádový rozdíl (4 - 5 řádů).

#### Cvičení

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

#### Disociace v roztocích zásad

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



Rovnovážnou konstantu vyjádříme z relativních látkových koncentrací výrazem:

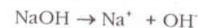
$$K_c = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B][H_2O]}$$

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

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

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

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



#### Výpočty pH roztoků zásad

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

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

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

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

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

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

$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  nebývá tabelována. Naopak, v tabulkách objevíme disociační konstantu odpovídající kyseliny  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ . Vztah pro přepočet odvodíme podobně jako u  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

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

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

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

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

Odvozený výraz opět vyjádříme v logaritmické formě:

$$\text{p}K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \text{p}K_w$$

- *Vypočítejte pH roztoku octanu sodného koncentrace 0,01 mol dm<sup>-3</sup>.*

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

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

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

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,37$$

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

### Cvičení

- 1 Vypočítejte pH vodných roztoků při 25°C:
  - a)  $\text{NH}_4\text{I}$  (0,1 mol dm<sup>-3</sup>),
  - b) dimethylamoniumchloridu (0,05 mol dm<sup>-3</sup>),
  - c) pyridiniumchloridu 0,02 mol dm<sup>-3</sup>.
- 2 Vypočítejte pH vodných roztoků při 25°C:
  - a)  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 mol dm<sup>-3</sup>),
  - b)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,05 mol dm<sup>-3</sup>),
  - c)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,02 mol dm<sup>-3</sup>).

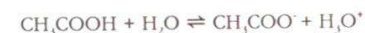
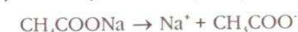
## Tlumivé roztoky, pufrы

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

### Kyselé pufrы

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

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



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

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

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

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

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

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

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

neboli obecněji, pro kyselinu HA a sůl BA:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{BA}]_0}$$

### Hendersonova-Hasselbalchova rovnice

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

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

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

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

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

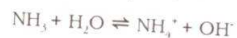
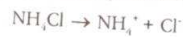
$$[\text{BA}]_0 = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 + [\text{NaOH}]_0$$

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

### Zásadité pufrы

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

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



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

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

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

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

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

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

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

neboli obecněji, pro zásadu B a její sůl BA:

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

**Hendersonova-Hasselbalchova rovnice**

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

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

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

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

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

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

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

Příklady jiných pufrů:

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

<sup>1</sup> pH se nastaví volbou poměru smíchaných zásobních roztoků složek pufru.

### Cvičení

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

## 7.2 Vodivost elektrolytů

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

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

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

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

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

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

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

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

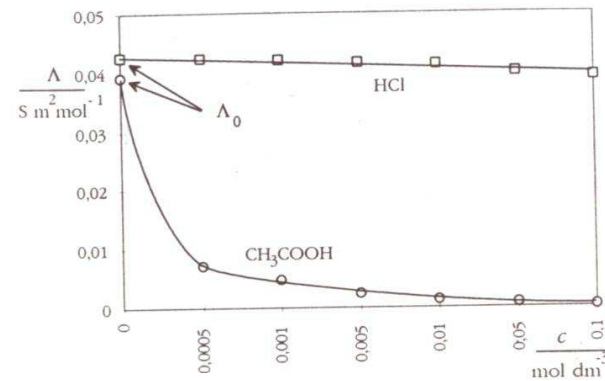
$$\kappa = CG$$

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

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

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

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



Obr. 79 Závislost molární vodivosti na koncentraci

Proto je k charakterizaci vodivých vlastností elektrolytů nejhodnější použít molární vodivost definovanou pro koncentraci elektrolytu blíží se nule. Tato veličina se nazývá **limitní molární vodivost**  $\Lambda_0$ . Tím, že při těchto zředěních na sebe ionty nepůsobí, lze každému druhu iontu přisoudit nezávislý podíl na limitní molární vodivosti elektrolytu, který nazýváme iontová molární vodivost  $\lambda^{\circ}$ . Tato myšlenka je podstatou **Kohlrauschova zákona nezávislého putování iontů**: Limitní molární vodivost elektrolytu  $\Lambda_0$  je součtem molárních vodivostí iontů  $\lambda_i^{\circ}$ .

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

Například pro roztok síranu sodného platí:

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

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

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

$$\Lambda = \Lambda_0 \alpha$$

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

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

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

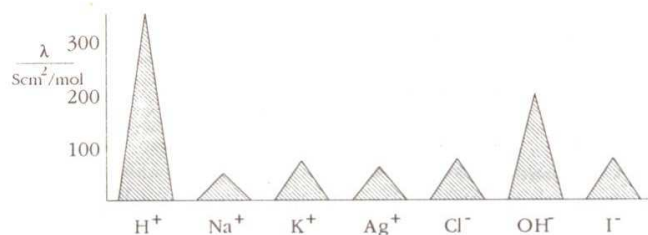


- Vypočteme stupeň disociace.
- Vypočteme disociační konstantu  $K_a$ :

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

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

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



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

### Výcvčení

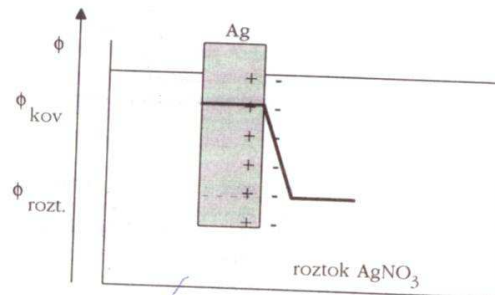
- 1 Měrná vodivost roztoku KCl o koncentraci 0,01 mol dm<sup>-3</sup> je při 25 °C 1,4127 · 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>. a) Jaká je hodnota odporové konstanty vodivostní nádoby, kterou byla v tomto roztoku naměřena vodivost 25,8 mS? b) Jaká je měrná vodivost roztoku kyseliny chlorovodíkové změřené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

## 7.3 Elektrodové rovnováhy

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

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

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



Obr.81 Ustavení elektrodové rovnováhy



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

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

Jestliže elektrodový děj obecně vyjádříme rovnicí



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

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

$R$  ..... molární plynová konstanta

$T$  ..... termodynamická teplota

$F$  ..... Faradayova konstanta 96500 C mol<sup>-1</sup>

$a$  ..... aktivita oxidované a redukované formy

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

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

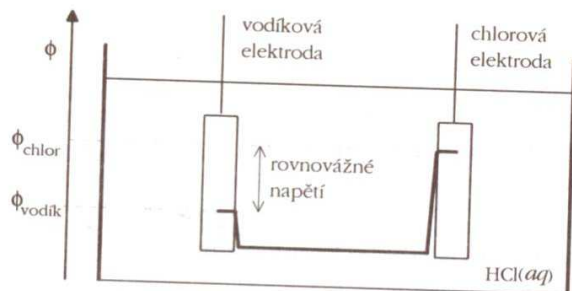
Zatímco potenciál elektrody samostatně změřit nelze, napětí galvanického článku změříme bez problémů. Podstatné ovšem je měření za bezproudového stavu, protože sledujeme rovnovážné napětí. To je možné provést například kompenzační metodou nebo voltmetrem s velkým vstupním odporem. Ve schématech článků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

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

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

Schéma: Pt, Pt-čern,  $H_2(g) | HCl(aq) | Cl_2(g)$ , Pt čern, Pt<sup>9</sup>

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

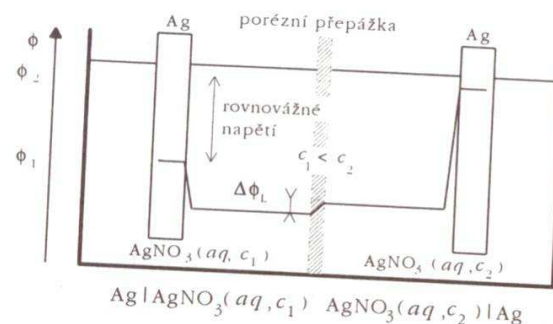


Obr.82 Rovnovážné napětí v chemickém galvanickém článku

• **Koncentrační článek s převodem iontů**

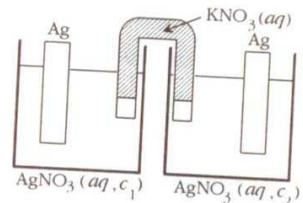
Elektrolyty odděluje porézní přepážka neboli diafragma (skleněná frit). Jejím vložení mezi roztoky vzniká další fázové rozhraní. Ve schématech se značí přerušovanou svislou čarou. Různé druhy iontů se liší svou pohyblivostí a pronikají přes přepážku s různou ochotou. Na diafragmě vzniká spád potenciálu,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

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



Obr.83 Rovnovážné napětí v koncentračním galvanickém článku

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



Obr.84 Koncentrační galvanický článek se solným můstkem

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

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

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

## Elektrody prvního druhu

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

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

Schéma: kov (s) | kovový kation (aq)

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

Potenciál kovové elektrody:

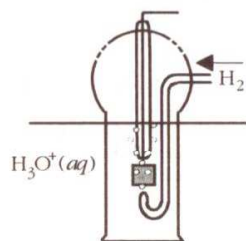
$$E_{\text{M}c} = E_{\text{M}c}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}c}}{a_{\text{M}c}^0} = E_{\text{M}c}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}c}^0} = E_{\text{M}c}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

**Vodíková elektroda** je kationtová plynová elektroda prvního druhu. Obsahuje platinový plíšek pokrytý platinovou černí sycenou plyným vodíkem. Je ponořen v roztoku s ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Platinová černí díky svým adsorpčním schopnostem zachycuje vodík a katalyticky urychluje ustavení rovnováhy v elektrodové ději.

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

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

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



Obr.85 Vodíková elektroda

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

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

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

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

Pomocí této elektrody lze změřit pH roztoku.

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

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

## Elektrody druhého druhu

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

- **Argentochloridová (chloridostříbrná) elektroda**

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

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

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

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

- **Kalomelová elektroda**

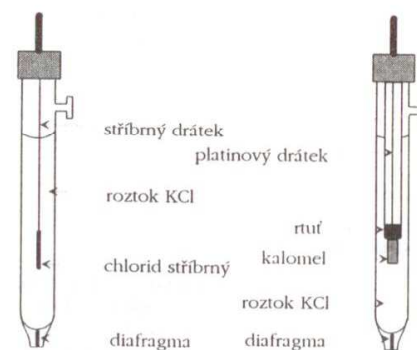
Schéma:  $\text{Hg}(l) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{KCl}(aq)$

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

Potenciál elektrody:

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

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



Obr.86 Argentochloridová a kalomelová elektroda

## Elektrody oxidačně-redukční (redoxní)

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

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

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

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

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

Obsahuje-li okyselený roztok manganistanové anionty  $\text{MnO}_4^-$  a manganaté kationty  $\text{Mn}^{2+}$ , má redoxní systém standardní redoxní potenciál 1,51 V. Elektrodový děj se řídí chemickou rovnicí:



Potenciál elektrody vypočteme:

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

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

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

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

## Elektrody iontově - selektivní

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

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

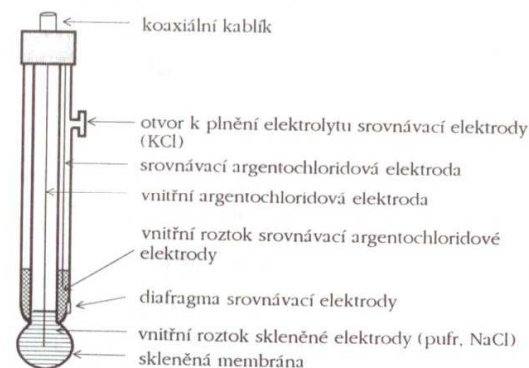
Běžná iontově selektivní elektroda je tvořena membránou, která odděluje vnější měřený a vnitřní roztok. Ve vnitřním roztoku je ponořena vnitřní srovnávací elektroda, pomocí níž je ISE napojena na měřicí přístroj. Potenciál membrány závisí na koncentraci (přesněji na aktivitě) sledovaného iontu  $i$ .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

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



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

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



Obr.87 Schéma kombinované skleněné elektrody

Potenciál skleněné elektrody je:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+,O}$$

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

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

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

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

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

#### Cvičení

- Vypočítejte rovnovážné napětí těchto galvanických článků (25°C):
  - Ag | AgNO<sub>3</sub> (c=0,001 mol dm<sup>-3</sup>) || AgNO<sub>3</sub> (c=0,1 mol dm<sup>-3</sup>) | Ag
  - Pt, Pt-čern, H<sub>2</sub>(p') | HCl (c=0,001 mol dm<sup>-3</sup>) || HCl (c=0,1 mol dm<sup>-3</sup>) | H<sub>2</sub>(p'), Pt čern, Pt
 Porovnejte výsledky dosažené při použití koncentrací a při použití aktivit.
- Vypočítejte z koncentrací rovnovážné napětí galvanického článku (25°C):  
Pt, Pt-čern, H<sub>2</sub>(p') | HCl (c=0,01 mol dm<sup>-3</sup>) | Cl<sub>2</sub>(p'), Pt čern, Pt
- Vypočítejte z uvedených nebo vypočtených koncentrací potenciály těchto elektrod (25°C):
  - stříbrná elektroda, [Ag<sup>+</sup>]=0,05,
  - stříbrná elektroda, nasycený roztok nad sraženinou AgCl,
  - argentochloridová elektroda, [Cl<sup>-</sup>]=4,15,
  - vodíková elektroda, p=150 kPa, pH=5,45,
  - vodíková elektroda, p', [CH<sub>3</sub>COOH]<sub>0</sub>=0,1,
  - redoxní platinová elektroda, [Fe<sup>2+</sup>]=0,14, [Fe<sup>3+</sup>]=0,4[Fe<sup>2+</sup>],
  - kalomelová elektroda, [Cl<sup>-</sup>]=1,5.
- Určete potenciál zinkové elektrody s použitím aktivit:
  - [ZnSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>=0,001,
  - roztoku KNO<sub>3</sub> a ZnSO<sub>4</sub>, [KNO<sub>3</sub>]<sub>0</sub>=0,01, [ZnSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>=0,001.

## 7.4 Soustavy za průchodu elektrického proudu

### Elektrolýza

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

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

*m* ..... hmotnost elektrolyzované složky

*Q* ..... elektrický náboj

*M* ..... molární hmotnost elektrolyzované složky

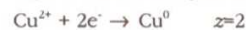
*z* ..... počet elektronů vyměňovaných při elektrodovém ději

*F* ..... Faradayova konstanta (96500 C mol<sup>-1</sup>)

*I* ..... elektrický proud

*t* ..... doba průchodu elektrického proudu

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



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

#### Cvičení

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

## Polarizace elektrod, polarografie

Jedina česlá  
Nobelova cena  
za chemii

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

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

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

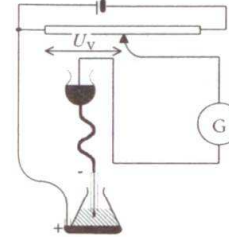
Je-li napětí  $U_i$  vložené mezi polarizovatelnou a nepolarizovatelnou elektrodou postupně zvyšováno, polarizovatelná elektroda brání průchodu proudu svou polarizací a nepolarizovatelná elektroda potenciál nemění.

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

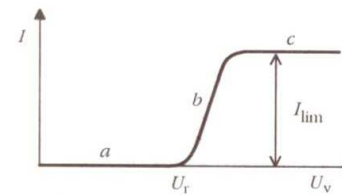
$$I = \frac{U_i - U_p}{R}$$

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

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



Obr.88 Základní zapojení v polarografii



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

Obr.89 Polarografická vlna

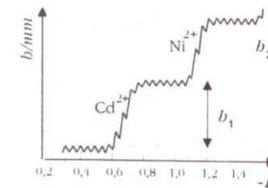
Limitní difúzní proud je přímo úměrný koncentraci elektroaktivní látky v roztoku (Ilkovičova rovnice):

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

### Ilkovičova rovnice

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

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



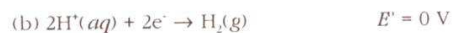
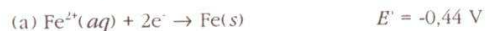
Obr.90 Polarogram se dvěma depolarizátory<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Kolísání proudu (tj. výšky vlny) je způsobeno odkapáváním rtuti.

## 7.5 Koroze

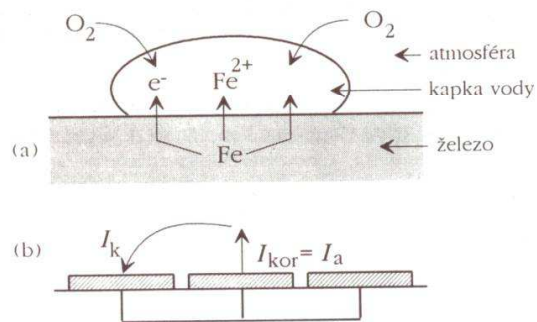
Korozí nazýváme poškozování kovů působením prostředí, ve kterém se nacházejí. Kovy se oxidují uplatněním vlivu vzdušného kyslíku, vlhkosti, oxidu uhličitého, siřičitého apod.

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



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

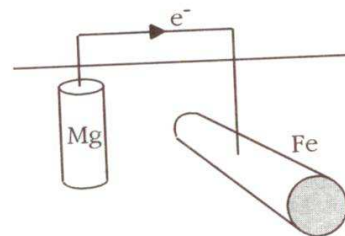
Na vlhkém povrchu železa dochází ke korozi mechanismem uvedeným na obrázku 91. Blízko styku s atmosférou (na obrázku vlevo) se v kapičce vody rozpustí molekula kyslíku a proběhne poloreakce (c), redukce kyslíku na vodu. Dojde zde ke vzniku katody. Elektronů jsou poloreakci dodány železem. Uvnitř kapičky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



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

## Ochrana proti korozi

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



Obr.92 Katodická ochrana potrubí

## 7.6 Palivové a sekundární články

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

### Palivové články

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

Elektrodové děje:

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

Výsledná reakce je exotermická a z termodynamického hlediska spontánní.

### Olověný akumulátor

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

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

Elektrodové děje:

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

Při nabíjení probíhají tyto děje opačně.

## 8 Elektrické, magnetické a optické vlastnosti molekul<sup>11</sup>

### 8.1 Molekuly ve vnějších polích bez výměny energie

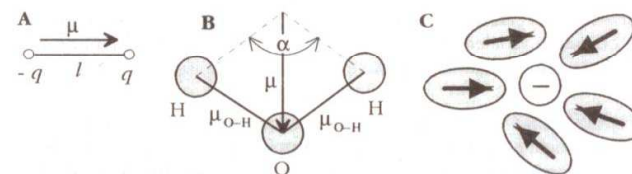
#### Dipólový moment

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

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

Elektrický dipólový moment v molekulách dělíme na

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



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

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

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

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

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

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



## Molekuly v elektrickém poli

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

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

$\mu^*$  ..... indukovaný dipólový moment (C m)

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

$E$  ..... intenzita elektrického pole ( $\text{V m}^{-1}$ )

Polarizovatelnost  $\alpha$  se často vyjadřuje jako polarizační objem  $\alpha'$ :

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

$\alpha'$  ..... polarizační objem ( $\text{m}^3$ ), který odpovídá poloměru molekuly  $r^3$

$\epsilon_0$  ..... permitivita vakua ( $8,85419 \cdot 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$ )

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

Elektrické pole vzniká kolem každé nabitě částice. Ve stejných podmínkách, ale různých prostředích, se intenzita elektrického pole liší. Každé prostředí charakterizuje veličina **permitivita**  $\epsilon$ . Udává se nejčastěji jako **relativní permitivita** prostředí  $\epsilon_r$  vztážená vůči **permitivitě vakua**  $\epsilon_0$ :

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

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

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

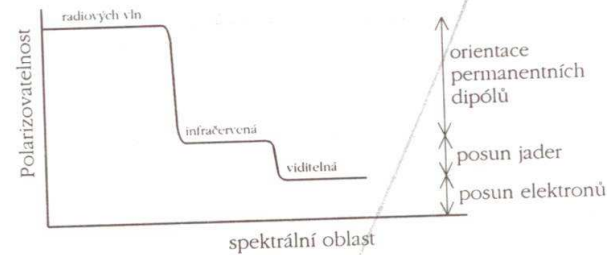
Umístíme-li látku do stacionárního elektrického pole, u jejích molekul nastanou dva jevy, které ovlivní výslednou permitivitu prostředí. Nastane

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

Ve střídavém elektrickém poli závisí výsledek působení na jeho frekvenci:

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

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



Obr.94 Vliv frekvence elektrického pole na polarizaci

## Molární polarizovatelnost

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

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

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

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

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

$\epsilon_r$  ..... relativní permitivita

$M$  ..... molární hmotnost

$\rho$  ..... hustota

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

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

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

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

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

### Molární refrakce

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Stejný vztah platí i pro molární polarizovatelnosti:

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

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

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

Po dosažení hodnot konstant a teploty vypočítáme dipólový moment  $\mu$ .

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

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

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

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

## Molekuly v elektromagnetickém poli

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

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

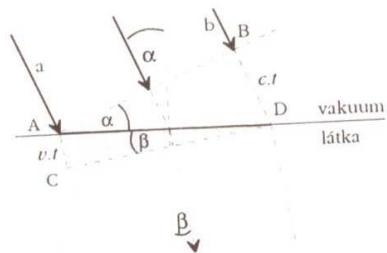
### Lom světla

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

Pro trojúhelníky na obrázku je společná strana AD. Platí:

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

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



Obr.95 Lom světla - odvození Snellova zákona

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

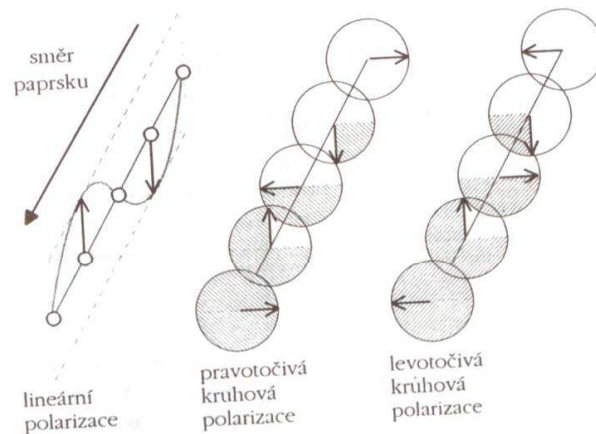
### Optická aktivita

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

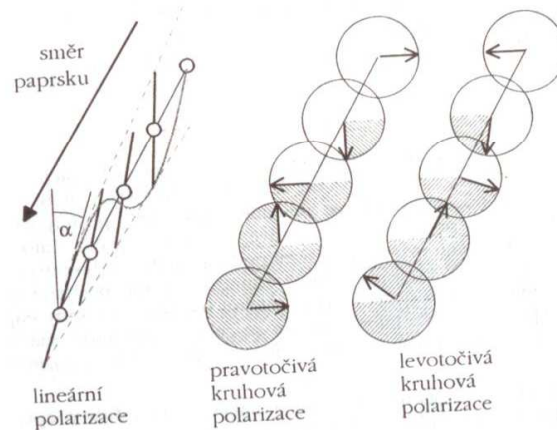
Vektor intenzity elektrického pole<sup>12</sup> nepolarizovaného světla kmitá ve všech rovinách, které proložíme šířícím se paprskem. U **lineárně polarizovaného světla**

<sup>12</sup> Vektor intenzity magnetického pole je vždy kolmý na vektor intenzity elektrického pole.

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



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



Obr.97 Průchod polarizovaného světla opticky aktivním prostředím

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

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

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

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

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

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

### Rozptyl světla

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

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

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

- $I$  ..... intenzita rozptýleného paprsku
- $I_0$  ..... intenzita dopadajícího paprsku
- $\nu$  ..... úhel mezi dopadajícím a rozptýleným paprskem
- $\alpha$  ..... polarizovatelnost molekuly
- $r$  ..... vzdálenost od rozptylující částice
- $\lambda$  ..... vlnová délka rozptýlovaného světla

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

## 8.2 Částice v elektromagnetickém poli za výměny energie

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

### Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření má dvojitý charakter. Jde zároveň o

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

Vlnění popisujeme vlnovou délkou  $\lambda$  (m), frekvencí  $\nu$  (Hz), případně vlnočtem  $\nu$  ( $\text{m}^{-1}$ ). Vlnová délka je dráha, kterou urazí záření během jednoho kmitu. Frekvence udává počet kmitů za jednu sekundu. Vlnčet je počet vln připadajících na délkovou jednotku. Vztahy mezi těmito veličinami jsou tyto:

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

$c$  je rychlost elektromagnetického záření, ve vakuu  $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

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

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

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

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

- **Nezářivý přechod**

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

- **Zářivý přechod**

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

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

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

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

### **Excitace vnitřních elektronů**

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

### **Magnetické vlastnosti částic**

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

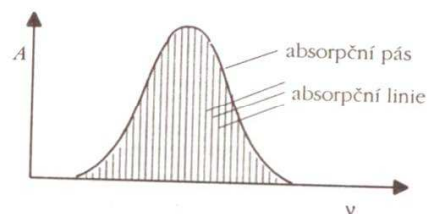
Energie jednotlivých orientací elektronu je ovlivněna nejbližšími sousedními elektrony v molekule a závisí na magnetické indukcii vnějšího magnetického pole.

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

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

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

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



Obr.99 Pás v rotačním spektru

### Vibrace molekul

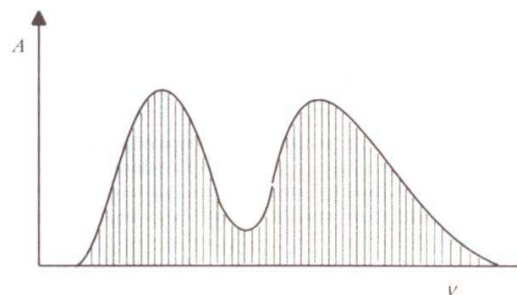
Molekuly vibrují dvěma způsoby. Vibrace se dělí na

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

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

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

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



Obr.100 Vibrační přechod doprovázený rotačními přechody

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

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

### Excitace elektronů

#### Excitace vnějších elektronů

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

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

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

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

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

- **Nezářivý přechod**

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

- **Zářivý přechod**

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

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

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

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

### **Excitace vnitřních elektronů**

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

### **Magnetické vlastnosti částic**

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

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

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

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

### Cvičení

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

## 9 Důležité konstanty

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

### Základní konstanty

Název	Symbol	Hodnota
Rychlost světla ve vakuu	$c$	$2,997\,924\,58 \cdot 10^8$ m $\text{s}^{-1}$
Elementární náboj	$e$	$1,602\,177 \cdot 10^{-19}$ C
Faradayova konstanta	$F = e \cdot N_A$	$9,6485 \cdot 10^4$ C
Boltzmannova konstanta	$k$	$1,380\,66 \cdot 10^{-23}$ J $\text{K}^{-1}$
Molární plynová konstanta	$R = k \cdot N_A$	$8,314\,51$ J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Planckova konstanta	$h$	$6,626\,08 \cdot 10^{-34}$ J s
Avogadrova konstanta	$N_A$	$6,022\,14 \cdot 10^{23}$ $\text{mol}^{-1}$
Permitivita vakua	$\epsilon_0$	$8,854\,19 \cdot 10^{-12}$ J <sup>-1</sup> C <sup>2</sup> m <sup>-1</sup>

### Van der Waalsovy konstanty a kritické teploty plynů

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

### Konstanty Antoineovy rovnice<sup>15</sup>

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

<sup>15</sup> Dosazuje se číselná hodnota tlaku v kPa a teploty ve °C.



### Termodynamická data

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

### Kryoskopické a ebolioskopické konstanty

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

### Molární refrakce (589 nm)

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

### Součiny rozpustnosti (25°C)

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

### Disociační konstanty kyselin a zásad (25°C)

Látka	pK <sub>a</sub>	Látka	pK <sub>a</sub>	Látka	pK <sub>b</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pK <sub>a1</sub> =2,12	Fenol	10,02	Amoniak	4,75
	pK <sub>a2</sub> =7,21	HCOOH	3,75	Pyridin	8,75
	pK <sub>a3</sub> =12,67	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pK <sub>a1</sub> =6,37	Ethylamin	3,19
CH <sub>3</sub> COOH	4,75		pK <sub>a2</sub> =10,25	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	3,27

### Limitní molární vodivosti iontů (25°C)

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

### Standardní elektrodové potenciály (25°C)

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

# Periodická tabulka

Z Prvek A <sub>r</sub>	
1	2
3	4
5	6
7	8
9	10
11	12
13	14
15	16
17	18
19	20
21	22
23	24
25	26
27	28
29	30
31	32
33	34
35	36
37	38
39	40
41	42
43	44
45	46
47	48
49	50
51	52
53	54
55	56
57	58
59	60
61	62
63	64
65	66
67	68
69	70
71	72
73	74
75	76
77	78
79	80
81	82
83	84
85	86
87	88
89	90
91	92
93	94
95	96
97	98
99	100
101	102
103	104
105	106
107	108
109	110
111	112
113	114
115	116
117	118
119	120
121	122
123	124
125	126
127	128
129	130
131	132
133	134
135	136
137	138
139	140
141	142
143	144
145	146
147	148
149	150
151	152
153	154
155	156
157	158
159	160
161	162
163	164
165	166
167	168
169	170
171	172
173	174
175	176
177	178
179	180
181	182
183	184
185	186
187	188
189	190
191	192
193	194
195	196
197	198
199	200
201	202
203	204
205	206
207	208
209	210
211	212
213	214
215	216
217	218
219	220
221	222
223	224
225	226
227	228
229	230
231	232
233	234
235	236
237	238
239	240
241	242
243	244
245	246
247	248
249	250
251	252
253	254
255	256
257	258
259	260
261	262
263	264
265	266
267	268
269	270
271	272
273	274
275	276
277	278
279	280
281	282
283	284
285	286
287	288
289	290
291	292
293	294
295	296
297	298
299	300
301	302
303	304
305	306
307	308
309	310
311	312
313	314
315	316
317	318
319	320
321	322
323	324
325	326
327	328
329	330
331	332
333	334
335	336
337	338
339	340
341	342
343	344
345	346
347	348
349	350
351	352
353	354
355	356
357	358
359	360
361	362
363	364
365	366
367	368
369	370
371	372
373	374
375	376
377	378
379	380
381	382
383	384
385	386
387	388
389	390
391	392
393	394
395	396
397	398
399	400
401	402
403	404
405	406
407	408
409	410
411	412
413	414
415	416
417	418
419	420
421	422
423	424
425	426
427	428
429	430
431	432
433	434
435	436
437	438
439	440
441	442
443	444
445	446
447	448
449	450
451	452
453	454
455	456
457	458
459	460
461	462
463	464
465	466
467	468
469	470
471	472
473	474
475	476
477	478
479	480
481	482
483	484
485	486
487	488
489	490
491	492
493	494
495	496
497	498
499	500
501	502
503	504
505	506
507	508
509	510
511	512
513	514
515	516
517	518
519	520
521	522
523	524
525	526
527	528
529	530
531	532
533	534
535	536
537	538
539	540
541	542
543	544
545	546
547	548
549	550
551	552
553	554
555	556
557	558
559	560
561	562
563	564
565	566
567	568
569	570
571	572
573	574
575	576
577	578
579	580
581	582
583	584
585	586
587	588
589	590
591	592
593	594
595	596
597	598
599	600
601	602
603	604
605	606
607	608
609	610
611	612
613	614
615	616
617	618
619	620
621	622
623	624
625	626
627	628
629	630
631	632
633	634
635	636
637	638
639	640
641	642
643	644
645	646
647	648
649	650
651	652
653	654
655	656
657	658
659	660
661	662
663	664
665	666
667	668
669	670
671	672
673	674
675	676
677	678
679	680
681	682
683	684
685	686
687	688
689	690
691	692
693	694
695	696
697	698
699	700
701	702
703	704
705	706
707	708
709	710
711	712
713	714
715	716
717	718
719	720
721	722
723	724
725	726
727	728
729	730
731	732
733	734
735	736
737	738
739	740
741	742
743	744
745	746
747	748
749	750
751	752
753	754
755	756
757	758
759	760
761	762
763	764
765	766
767	768
769	770
771	772
773	774
775	776
777	778
779	780
781	782
783	784
785	786
787	788
789	790
791	792
793	794
795	796
797	798
799	800
801	802
803	804
805	806
807	808
809	810
811	812
813	814
815	816
817	818
819	820
821	822
823	824
825	826
827	828
829	830
831	832
833	834
835	836
837	838
839	840
841	842
843	844
845	846
847	848
849	850
851	852
853	854
855	856
857	858
859	860
861	862
863	864
865	866
867	868
869	870
871	872
873	874
875	876
877	878
879	880
881	882
883	884
885	886
887	888
889	890
891	892
893	894
895	896
897	898
899	900
901	902
903	904
905	906
907	908
909	910
911	912
913	914
915	916
917	918
919	920
921	922
923	924
925	926
927	928
929	930
931	932
933	934
935	936
937	938
939	940
941	942
943	944
945	946
947	948
949	950
951	952
953	954
955	956
957	958
959	960
961	962
963	964
965	966
967	968
969	970
971	972
973	974
975	976
977	978
979	980
981	982
983	984
985	986
987	988
989	990
991	992
993	994
995	996
997	998
999	1000

## 10 Výsledky

### Strana 19

- 12,6 dm<sup>3</sup>; 630 kPa
- 24,79 dm<sup>3</sup>
- a) 28,84 g mol<sup>-1</sup>, b) 1107,72 g, c) 1,58 a 0,42 MPa, d) 39,5 a 10,5 dm<sup>3</sup>, e) 30,34 a 8,07 mol
- 1,86 · 10<sup>6</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-2</sup> (tj. 1363 m s<sup>-1</sup>); 3718 J · mol<sup>-1</sup>
- Ne, 1,41x rychleji než Ar
- 5,870 MPa (reálné chování), 6,197 MPa (ideální chování)
- 24,355 dm<sup>3</sup>

### Strana 28

- 1814 kg · m<sup>-3</sup>
- a = 15,147, b = 2964,3
- a) 114,1°C, b) 75,3°C, c) 76,3°C
- a) 1,540 kPa, b) 5,958 kPa, c) 10,026 kPa
- 4,43 mPas
- 1,078 mPas, 1,376 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>
- 1,99 Pa · s, 1,785 · 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>
- 0,043 N · m<sup>-1</sup>
- 0,02 N · m<sup>-1</sup>

### Strana 52 - 53

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

10) 131 J K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>

11) -4,5 kJ

12) 1,8 MJ

13) 5,18 krát

14) a) 559°C, b) 1,47 MPa c) 500 kPa

### Strana 64

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

Strana 89

- 1)  $K_p = 2.14 \cdot 10^3$ ,  $K_c = 7.22 \cdot 10^4$ ,  $K_c = 4.98 \cdot 10^5$
- 2) 0,308
- 3) 0,013 mol H<sub>2</sub>, 0,213 mol N<sub>2</sub>, a 1,574 mol NH<sub>3</sub>
- 4)  $3.9 \cdot 10^{16}$
- 5) a)  $K_p = K_c = 2.163$ , b)  $K_p = 2.163$ ,  $K_c = 1.082$
- 6) a) 4, b) 84,5%
- 7) 5 *tepo punit výpočtem*
- 8) 1,94

Strana 94

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

Strana 96

- 1)  $c = 0,17$  mol dm<sup>-3</sup> *+ vzorec*
- 2)  $\rho(\text{H}_2) = 0,36$

Strana 100

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

Strana 102

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

Strana 104

- 1)  $t_f = 69,2^\circ\text{C}$
- 2) a) 379,5 g, b) 26,4 g
- 3) 116 g mol<sup>-1</sup>

Strana 110 - 111

- 1) 85 g mol<sup>-1</sup>
- 2)  $K_f = 2,63$  K kg mol<sup>-1</sup>,  $K_f = 4,76$  K kg mol<sup>-1</sup> proti experimentálním hodnotám 2,53 a 5,12 K kg mol<sup>-1</sup>
- 3) 381 g mol<sup>-1</sup>

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

Strana 113

- 1) a)  $2160^\circ\text{C}$ , b)  $\gamma(\text{MgO}) = 0,18$ ,  $\lambda(\text{MgO}) = 0,35$ ,  $\lambda(\text{H}_2\text{O}(s)) = 0,42$  c)  $2630^\circ\text{C}$

Strana 116

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

Strana 119

- 1) a) 17,4 cm<sup>3</sup>, b) 30 cm<sup>3</sup>
- 2) a) 0,21 kPa, b) 22 kPa

Strana 124

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

Strana 126

- 1) a) 3 - 11, b) 3,74 - 10,26, c) 8,17 - 5,83, d) 12 - 2, e) 11,66 - 2,37, f) 4,78 - 9,22
- 2) a)  $0,1 - 10^{15}$ , b)  $1,26 \cdot 10^9 - 7,94 \cdot 10^6$ , c)  $10^{12} - 10^{-2}$ , d)  $10^{15} - 10^1$ , e)  $3,16 \cdot 10^8 - 3,16 \cdot 10^8$ , f)  $2 \cdot 10^{11} - 5,01 \cdot 10^1$

Strana 128

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

Strana 130

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

Strana 132

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

Strana 135

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

Strana 138

- 1) a) 5,48 m<sup>-1</sup>, b) 2,46 mS m<sup>-1</sup>
- 2)  $\alpha = 0,312$ ,  $K_f = 1,42 \cdot 10^4$ ,  $\rho K_f = 2,85$

Strana 146

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

Strana 147

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

Strana 168

- 1)  $108^\circ 20'$
- 2) a) 11,4, b) 119 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>
- 3) 1,35

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

## Rejstřík

### A

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

### B

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

### C

cyklus Carnotův, 55

### Č

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

### D

délka vlnová, 161

depolarizace, 148  
depolarizátor, 148  
deprese kapilární, 27  
destilace  
frakční, 99  
prostá, 99  
s vodní parou, 103  
za sníženého tlaku, 99  
dichroismus cirkulární, 160  
difúze, 13, 38  
děj, 42  
adiabatický, 51  
elektrodový, 138  
ireverzibilní, 42  
izobarický, 10, 44, 48  
izochorický, 10, 48  
izotermický, 9, 45  
Jouleův-Thomsonův, 16  
nevrtný, 42  
reverzibilní, 42  
vratný, 42  
dipól, 7, 153  
indukovaný, 8, 154  
disociace  
kyseliny, 126  
zásady, 129  
disperze, 34  
heterogenní, 34  
homogenní, 34  
optická rotační, 160  
dým, 35

### E

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

skleněná, 145  
skleněná kombinovaná, 145  
srovnávací, 143, 145  
standardní vodíková, 141, 142  
stříbrná, 138  
vodíková, 140, 142  
elektrolyt  
indiferentní, 141  
silný, 121  
elektrolyza, 147  
elevace kapilární, 27  
emise elektromagnetického záření, 161  
emulgátor, 36  
emulze, 36  
energie  
aktivační, 73  
Gibbsova, 57, 61  
Gibbsova standardní reakční, 81  
Gibbsova standardní slučovací, 86  
Heinholtzova, 57, 61  
mřížková, 31  
povrchová, 26  
střední kinetická, 13  
vnější, 43  
vnitřní, 43  
vnitřní reakční, 65  
entalpie, 49  
atomizační, 69  
kondenzační, 69  
mřížková, 31  
reakční, 65  
rozpouštěcí, 69  
slučovací, 67  
spalná, 67  
sublimační, 69  
tání, 69  
tuhnutí, 69  
vazebná disociační, 69  
výparná, 69  
zředovací, 70  
entropie, 57  
absolutní, 63  
enzym, 77  
excitace  
valenčního elektronu, 165  
vnitřních elektronů, 167  
expanze, 43

izotermická, 45  
extrakce, 115

### F

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

### G

gel, 35, 37  
ireverzibilní, 37  
reverzibilní, 37

### H

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

### CH

chemie fyzikální, 6  
chemisorpce, 117  
chlor, 140

### I

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

### J

jev Tyndallův, 38

### K

kapacita tepelná, 49  
kapalina  
pseudokrystalická  
struktura, 20  
kapaliny  
newtonské, 23  
newtonské, 23  
katalýza heterogenní, 77  
katalyzátor, 77  
kinetika reakční, 71  
koagulace, 35, 37  
koeficient  
aktivitní, 120  
difúzní, 38  
molární absorpční, 163  
střední aktivitní, 121  
viskozitní dynamický, 23  
viskozitní kinematically, 23  
koheze, 26  
komplex aktivovaný, 66, 77  
komprese, 43  
koncentrace  
hmotnostní, 41  
látková, 41, 120  
molální, 107  
relativní látková, 120  
kondenzace, 20  
konstanta  
Avogadrova, 13  
Boltzmannova, 13  
disociační kyseliny, 126  
disociační zásady, 129  
ebulioskopická, 107  
Faradayova, 139  
kryoskopická, 108  
molární plynová, 9  
odporová, 136  
Poissonova, 52  
rovnovážná, 79, 82  
rovnovážná  
termodynamická, 83  
rychlostní, 73  
koordináta reakční, 66  
koroze, 150  
kouř, 35  
kryoskopie, 108  
krystal  
iontový, 32  
kovaletní, 32  
kovový, 32  
molekulový, 32  
poruchy, 31  
směsný, 32

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

### L

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

### M

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

### N

napětí  
elektrody rovnovážné, 139  
povrchové, 26  
nefelometrie, 39

### O

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

měrný, 136  
okolí, 40  
otáčivost měrná, 168

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

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

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

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

**Ř**  
řád reakce, 73

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

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

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

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

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

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

**X**  
xerogel, 37

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

## Použitá a doporučená literatura

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

## Na adrese nakladatelství si můžete objednat knihy:

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

Pavel Klouda

### **Fyzikální chemie**

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

Tiskárna Josef Boček, Hlučín

1. vydání

2000 výtisků

Ostrava 1997

ISBN 80-902155-2-1