

MASARYKOVA UNIVERZITA

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

katedra chemie

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

Příloha bakalářské práce

Brno 2008

Vedoucí práce: Mgr. Hana Cídllová, Dr.

Autor práce: Radek Bartoš

OBSAH

5. Chemická kinetika	4
5.1 Základní pojmy.....	4
Aktivace	4
Klasifikace chemických reakcí – reakční mechanismy	4
Ovlivnění reakční rychlosti	7
Molekularita a řád reakce.....	7
5.2 Kinetické rovnice pro různé typy reakcí.....	8
1. Homogenní izolovaná reakce	8
2. Homogenní simultánní reakce	11
5.3 Chemické reaktory	13
5.4 Kinetika složitějších reakcí	13
1) Řetězové reakce.....	13
2) Fotochemické reakce	14
5.5 Teorie reakční rychlosti	16
Srážková teorie	16
5.6 Katalýza a inhibice.....	18
Základní pojmy.....	18
Mechanismus účinku katalyzátoru	18
Enzymová katalýza.....	18
6. Elektrochemie	20
6.1 Elektrolyty	20
6.2 Disociační konstanta	20
6.3 Elektrolýza, Faradayovy zákony	21
Faradayovy zákony	21
Využití elektrolýzy	22
6.4 Silné elektrolyty.....	23
Aktivita a aktivitní koeficienty	23
Aktivita.....	23
Součin rozpustnosti.....	25
Koligativní vlastnosti v roztocích elektrolytů (doplnění)	26
6.5 Transport iontů v roztocích	27
Elektrolytická vodivost	27
6.6 Galvanické články a elektrodové děje	30
Základní pojmy, Daniellův článek.....	30
Termodynamika galvanického článku	31
6.7 Potenciometrie	40
6.8 Polarografie	41
6.9 Koroze kovů	43
Typy koroze.....	43
Příčiny elektrochemické koroze	43
Ochrana proti korozi	44
6.10 Chemické zdroje elektrického proudu v praxi.....	45
- primární.....	45
- sekundární	45
- palivové.....	46
Seznam konstant	47
Seznam obrázků.....	47
Seznam tabulek.....	48
Použité informační zdroje	49

5. Chemická kinetika

Chemická termodynamika řeší otázku, zda uvažovaný děj je za daných podmínek uskutečnitelný. Neposkytuje však informace o rychlosti sledovaných dějů a o přesném mechanismu, kterým probíhají, přestože tyto údaje mohou být velmi důležité. Tyto otázky jsou předmětem studia chemické kinetiky.

Chemická kinetika:

- sleduje časový průběh reakce (její rychlost)
- zabývá se možnostmi ovlivňování reakční rychlosti (teplota, koncentrace, katalýza)
- studuje reakční mechanismy reakcí (tj. skutečný průběh reakce na molekulární úrovni)

Chemická termodynamika rozhodne, zda uvažovaná reakce je možná. Neposkytne představu o její rychlosti. **Chemická kinetika** - popisuje rychlost reakcí z termodynamického hlediska uskutečnitelných.

5.1 Základní pojmy

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

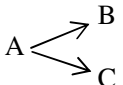
Aktivace může být:

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

Klasifikace chemických reakcí – reakční mechanismy

Podle počtu současně probíhajících reakcí

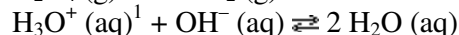
- jedna reakce (izolovaná reakce), např.: $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu (s)}$
- více reakcí (simultánní reakce):

typ reakce	obecné schéma mechanismu	konkrétní příklady
vratné - z reaktantů vznikají produkty a současně z produktů vznikají reaktanty	$A + B \rightleftharpoons C + D$	$\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$ $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl} (\text{g})$
bočné (paralelní) – společné reaktanty (nebo zčásti společné) reagují za vzniku různých produktů	• rozvětvené 	$\text{CH}_3\text{COOH} \begin{cases} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \\ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$
	• konkurenční $A + C \xrightarrow{k_1} X$ $A + D \xrightarrow{k_2} Y$	alkoholdehydrogenasa + $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ formaldehyd (způsobuje smrt) alkoholdehydrogenasa + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ acetaldehyd (nemusí způsobit smrt)
následné - produkt první reakce se stává reaktantem následující reakce	$A \rightarrow B \rightarrow C$	$2 \text{NO} (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 (\text{g}),$ $\text{N}_2\text{O}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
komplexní – složitý systém reakcí	kombinace několika výše uvedených typů	různé metabolické cykly – viz biochemie

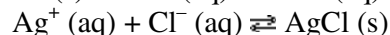
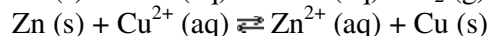
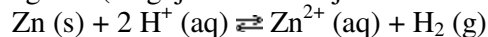
Tab. 5. 1: Klasifikace simultánních reakcí.

Podle fáze

- homogenní (všechny výchozí látky i produkty jsou ve stejné fázi)



- heterogenní (reagující soustava je tvořena více fázemi)

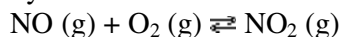


Reaktanty se vyskytují ve více fázích - velice obtížné matematické zpracování vztahů, nebude probíráno.

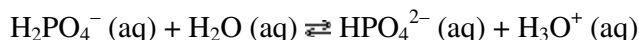
Podle vratnosti

Rovnovážnost a vratnost některých reakcí je silně diskutabilní. Obecně lze tvrdit, že všechny reakce jsou vratné a probíhají až do ustálení rovnovážného stavu. Chceme-li tedy být nestranní a nejde-li nám o vyznačení směru, kterým reakce probíhá právě teď, píšeme znaménko rovnováhy při zápisu všech reakcí. U některých reakcí je však rovnováha natolik posunuta na jednu stranu, že pozorovatelný posun rovnováhy nejsme schopni realizovat.

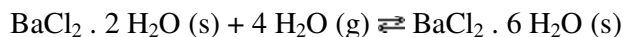
- reakce vratné** (reverzibilní) – směr průběhu reakce je možné reálně proveditelnými úkony zřetelně ovlivňovat



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



V kyselém roztoku převládá forma H_2PO_4^- , ve slabě alkalickém roztoku převládá forma HPO_4^{2-} (La-Chatelierův princip)



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

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



Rovnovážná konstanta K_a této reakce je 10^{37} . To znamená, že ponoříme-li čistou med' do nejkonzentrovanejšího roztoku ZnSO_4 , který může existovat, tj. nasyceného roztoku (18%, $1,17 \text{ mol dm}^{-3}$), probíhá reakce zprava doleva jen do dosažení koncentrace reakcí vznikajících Cu^{2+} iontů $1,17 \cdot 10^{-37} \text{ mol dm}^{-3}$, což je koncentrace analytickými metodami nepostizitelná. Směr uvedené reakce tedy otočit nedokážeme, reakce je nevratná.

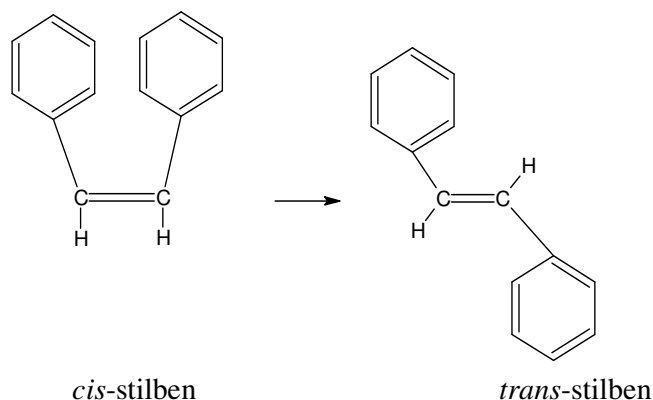
¹ Označení (aq) znamená, že daná látka jednou ze složek homogenního vodného roztoku.

Podle molekularity

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

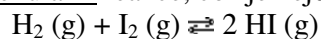
Monomolekulární reakce, např. u reakcí typu

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

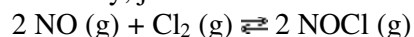


Obr. 5. 1: Izomerace *cis*-stilbenu na *trans*-stilben.

Bimolekulární reakce, což je nejčastější molekularita.

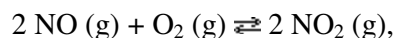


Trimolekulární reakce, což je velmi vzácný případ. Pravděpodobnost, že by se současně srazily tři molekuly, je velice malá.



Vyšší hodnotu molekularity mít prakticky nemůže (současná srážka čtyř a více molekul je statisticky vysoce nepravděpodobná).

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



která není trimolekulární, jak by se mohlo zdát, ale je sledem dvou následných reakcí bimolekulárních:

**Rychlost chemických reakcí – matematický popis**

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

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

v..... rychlost chemické reakce
 c..... koncentrace (mol dm^{-3})
 t..... čas
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ stechiometrické koeficienty
 A, B, C, D..... látky (A, B... reaktanty, C, D.... produkty)

značení: c_A, c_B, c_C, c_D okamžitá koncentrace
 a, b, c, d..... počáteční koncentrace

Ovlivnění reakční rychlosti

- **teplota** – zvýšením teploty se reakce urychlují, naopak snížením teploty se reakce zpomalují
- **koncentrace** – zvýšením koncentrace výchozích látek se reakce urychlují, snížením koncentrace výchozích látek se reakce zpomalují. Výjimku z tohoto pravidla tvoří tzv. reakce nultého řádu, kde rychlost reakce na koncentraci výchozích látek nezávisí. Příkladem reakcí nultého řádu jsou některé reakce fotochemické: např. rychlost poškozování DNA vlivem UV záření nezávisí na koncentraci DNA, ale silně závisí na intenzitě UV záření.
- **katalyzátor** – katalyzátor reakci urychluje, **inhibitor** zpomaluje. V některé literatuře je možné se setkat také s pojmy *katalyzátor pozitivní* (urychluje reakci) a *katalyzátor negativní* (zpomaluje reakci, tedy inhibitor). Katalyzátor (inhibitor) se při reakci nespoteřovává.

Molekularita a řád reakce

řád reakce = exponent u koncentrace látky v obecné kinetické rovnici.

obecná kinetická rovnice: $v = k c_A^r c_B^s$ (5.2)

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

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

Př.: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ řád reakce vůči $\text{Br}_2 = 1/2$. Zlomkový řád reakce je typický pro řetězové radikálové reakce. Molekularita má však celočíselnou hodnotu.

5.2 Kinetické rovnice pro různé typy reakcí

1. Homogenní izolovaná reakce

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

A) reakce nultého řádu

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

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

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

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

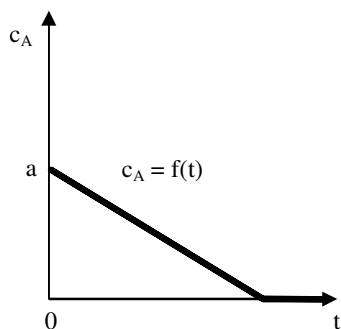
$$-(c_A - a) = k(t - 0)$$

$$a - c_A = kt$$

výsledný vztah: $c_A = a - kt$

(5.3)

př.: fotoreakce



Obr. 5. 2: Závislost koncentrace reaktantu na čase u reakce nultého řádu.

B) reakce 1. řádu

$$v = kc_A^1 \Rightarrow v = kc_A \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad / \cdot dt$$

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

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

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

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

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

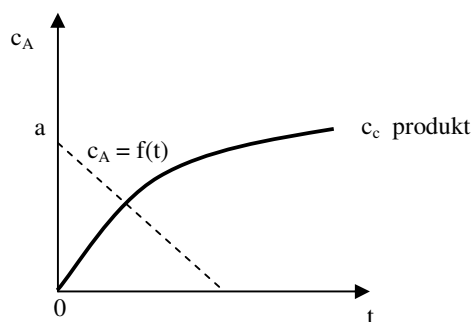
$$\ln \frac{c_A}{a} = -kt / e^x$$

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

výsledný vztah: $c_A = ae^{-kt}$ (5.4)

Srovnej: *exponenciální zákon radioaktivní přeměny (viz. obecná chemie)*

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$
 (5.5)



Obr. 5. 3: Závislost koncentrace reaktantu na čase u reakce prvního řádu.

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

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

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$
 (5.6)

Poločas rozpadu: $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$ (5.7)

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

Tab. 5. 2: Srovnání užívaných vzorců v chemické a jaderné chemii.

C) reakce 2. řádu

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

výsledný vztah: $\boxed{\frac{1}{c_A} - \frac{1}{a} = kt}$

(5.8)

2) Dvě výchozí látky $A + B \xrightarrow{k}$ produkty

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

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

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

Pozn.: Je-li velký nadbytek látky B, pak: $b \gg a \Rightarrow c_B = \text{konstantní}$, protože se téměř nespotebovává

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

$$\ln \frac{c_A}{a} = -b k t \Rightarrow \ln \frac{c_A}{a} = -k' t \Rightarrow \frac{c_A}{a} = a e^{-k' t} \rightarrow \text{formální shoda s matematickým}$$

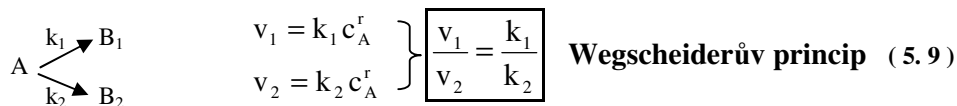
vztahem (kinetickou rovnicí) pro reakce 1. řádu \Rightarrow viz str. 9

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

2. Homogenní simultánní reakce

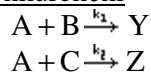
A) paralelní (bočné) reakce

a) rozvětvené



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

b) konkurenční



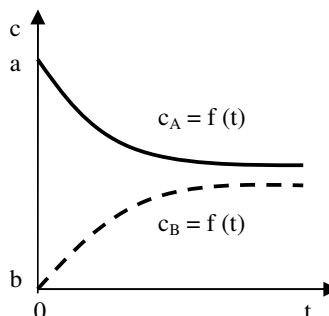
komplikované vyjádření výsledné kinetické rovnice

B) vratné reakce



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

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



Obr. 5. 4: Závislost koncentrace reaktantu na čase u homogenní simultánní reakce – vratné reakce.

V rovnováze je $v_1 = v_2$

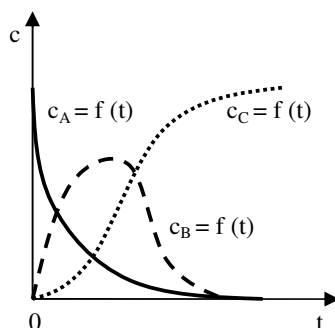
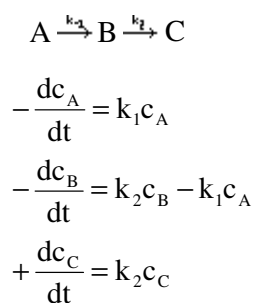
$$k_2 c_{B_{rov}} = k_1 c_{A_{rov}}$$

$$\begin{array}{l}
 k_2 c_{B_{rov}} = k_1 c_{A_{rov}} \\
 \frac{c_{B_{rov}}}{c_{A_{rov}}} = \frac{k_1}{k_2} = K_r
 \end{array}$$

(5.10)

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

C) následná reakce

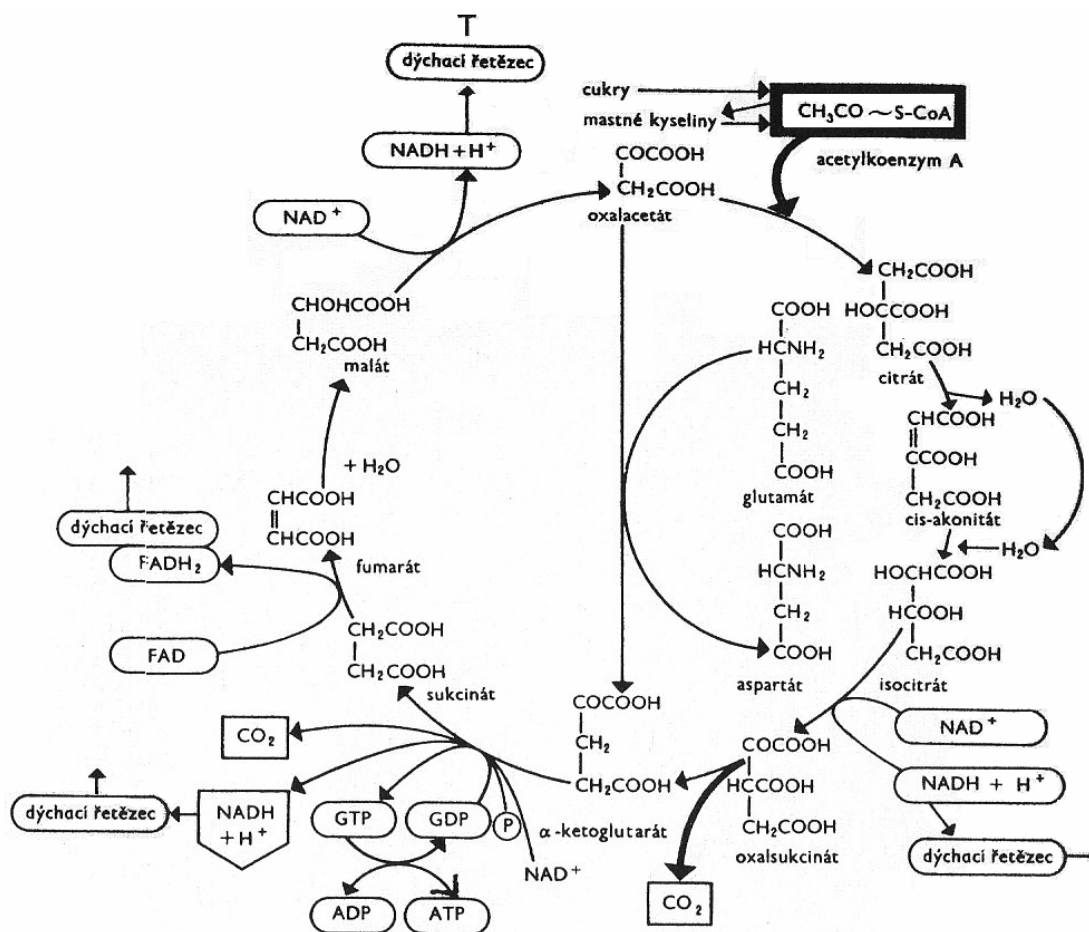


Celková rychlost reakce je určena nejpomalejší dílčí reakcí.

Obr. 5. 5: Závislost koncentrace reaktantu na čase u homogenní simultánní reakce – následné reakce.

D) komplexní reakce

složitě, vzniknou kombinací výše uvedených typů reakcí, např. Obr. 5. 6.



Obr. 5. 6: Příklad komplexních reakcí (citrátový cyklus) [14].

5.3 Chemické reaktory

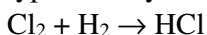
= prostor, kde probíhá reakce

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

5.4 Kinetika složitějších reakcí

1) Řetězové reakce

typ následných reakcí, je speciálním případem, kdy spolu reagují radikály, např. reakce



Fáze řetězové reakce:

- iniciace** – vznik radikálů (např. molekula chloru disociuje na radikály $\text{Cl}\cdot$)

$$\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Cl}\cdot$$
- propagace** – pokračování reakce, radikály nezanikají, ale účastní se chemických dějů, např. chlorový radikál napadá molekulu vodíku za vzniku vodíkového radikálu a chlorovodíku

$$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$$
 vodíkový radikál pak napadá molekulu chloru a vzniká molekula HCl a nový radikál chloru

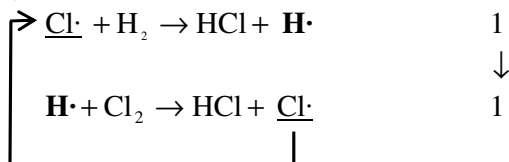
$$\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$$
 pozn.: fáze propagace se mnohokrát opakuje (10 000x)
- terminace** – zánik radikálů, př. radikály chloru se spojují a reakce se ukončí (interakce radikálů na neutrální částici)

$$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$$

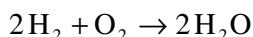
$$\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl}$$

Klasifikace řetězových reakcí

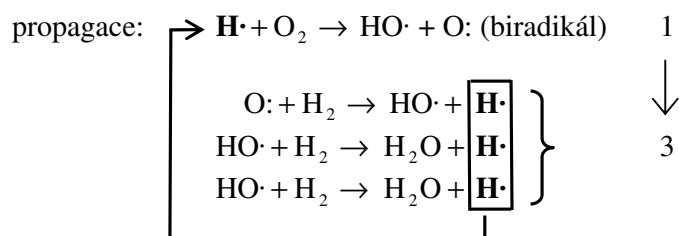
- nerozvětvené** – v každém reakčním bodu vzniká z 1 radikálu opět jen 1 radikál



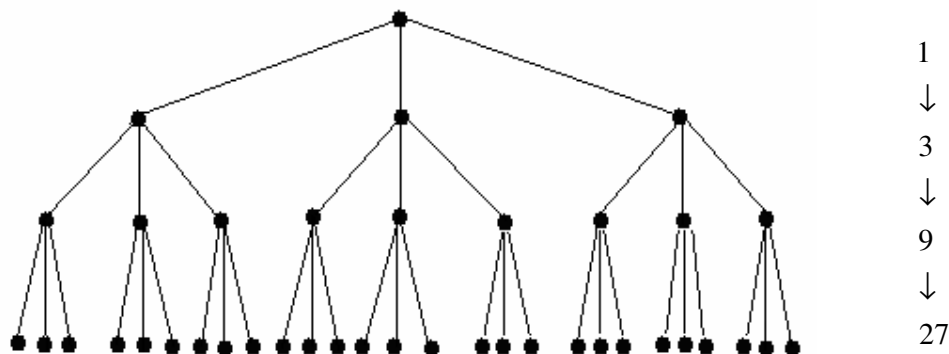
- rozvětvené** – v reakčním bodu vzniká více radikálů než zaniká



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



tj. z 1 radikálu $\text{H}\cdot$ vzniknou v následující reakci 3 radikály $\text{H}\cdot$, počet radikálů $\text{H}\cdot$ při ději prudce narůstá (Obr. 5. 7).



Obr. 5. 7: Příklad zvyšování počtu radikálů u rozvětvené řetězové reakce.

2) Fotochemické reakce

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

Energie světelného kvanta: $E = h\nu$ (5. 11)

hPlanckova konstanta

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

crychlost světla ve vakuu

λvlnová délka záření

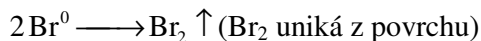
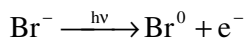
Příklady fotochemických reakcí:

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

ad 1) Černobílý fotografický proces

fáze:

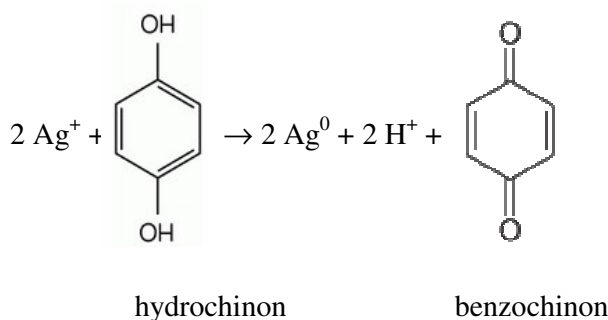
1. *osvícení filmu* – povrchová vrstva filmu je tvořena AgBr v želatině → osvícením dochází k reakci:



⇒ v místě osvícení je nadbytek e^- (tzv. latentní obraz)

Při dlouhé expozici film i bez vyvolání zčerná ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$)

2. *vyvolávání*



Obr. 5. 8: Princip vyvolávání při černobílém fotografickém procesu.

Přednostně reagují místa s latentním obrazem.



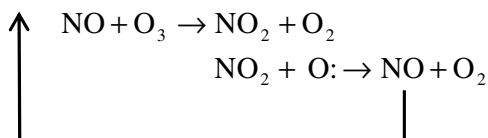
⋮
 Vývojka je mírně alkalická ⇒ zachytáváme H^+ (rovnováha je posunuta směrem zleva doprava). Přerušovací lázeň je kyselá ⇒ H^+ přidáváme.

3. *ustalování* – odstranění zbylého AgBr (černal by)
 $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (rozpuštěný)
 Je-li ustalovač vyčerpán, vznikne jen $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, který je málo rozpustný ⇒ nevypere se.
4. *praní a sušení* – thiosíran se na kyslíku rozkládá na hnědý Ag_2S (špatně vypraná fotografie časem zhnědne)

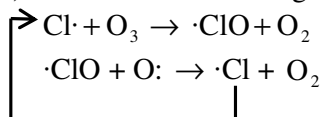
ad 2) Fotochemické reakce v atmosféře

Ozonová vrstva – absorbuje UV záření ⇒ chrání život na Zemi před jeho škodlivými účinky, ale O_3 je katalyticky rozkládán:

a) vlivem NO:



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

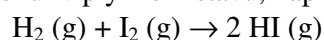


Biradikál O: vzniká reakcí: $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$:

5.5 Teorie reakční rychlosti

Srážková teorie

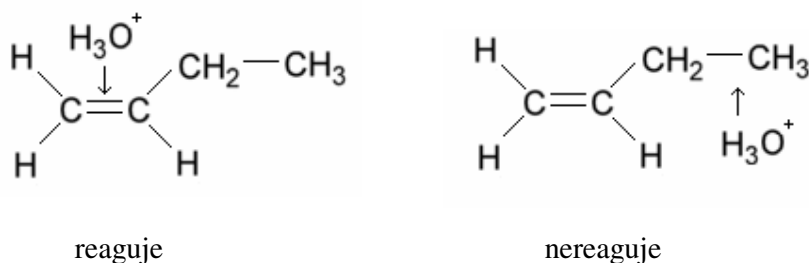
Aby došlo k reakci mezi dvěma molekulami, je třeba, aby se molekuly srazily. Každá srážka ovšem nevede k chemické přeměně. Jde jen o srážky molekul, které mají dostatečně velký obsah energie, tzv. molekuly aktivované. Jedná se především o bimolekulární reakce jednoduchých molekul v plynném stavu, např.:



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

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

- geometrie srážky



Obr. 5. 9: Vliv geometrie srážky na uskutečnitelnost chemické reakce.

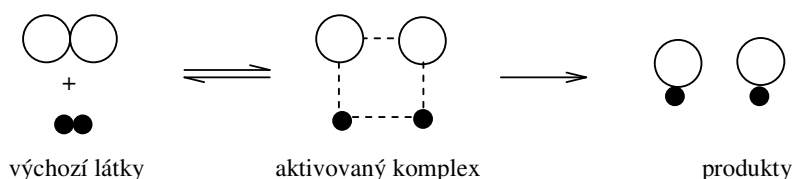
- energie srážejících se molekul
Každá molekula obsahuje uvnitř kladná jádra atomů, vně záporné elektrony. Přibližují-li se k sobě dvě molekuly, odpuzují se. Aby srážka mohla být efektivní, musejí mít molekuly vyšší kinetickou energii než je jejich vzájemná odpuzivá energie. Minimální potřeba kinetické energie je tzv. **aktivační energie**.

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

Eyringova teorie aktivovaného komplexu

Teoreticky byla vypočítána velikost aktivační energie podle srážkové teorie a bylo zjištěno, že aktivační energie je podstatně menší, než jak vychází ze srážkové teorie. Eyring to vysvětlil tím, že při postupném přibližování molekul se mezi atomy dvou různých molekul

začínají vytvářet nové vazby za současného oslabování původních vazeb v molekulách výchozích látek. Tím je energie, spotřebovávaná na oslabování starých vazeb, současně částečně kompenzována energií, která se uvolňuje tvorbou nových vazeb. Aktivační energie je proto podstatně menší, než jak vychází ze srážkové teorie. Vzniká nový nestálý celek, zvaný **aktivovaný komplex**. V dalším průběhu reakce se buď původní zeslabené vazby zcela přerouší a vytvoří se vazby nové (vzniknou produkty reakce), nebo se aktivovaný komplex rozpadne zpět na výchozí látky.



Obr. 5. 10: Reakční mechanismus izolované reakce podle teorie aktivovaného komplexu.

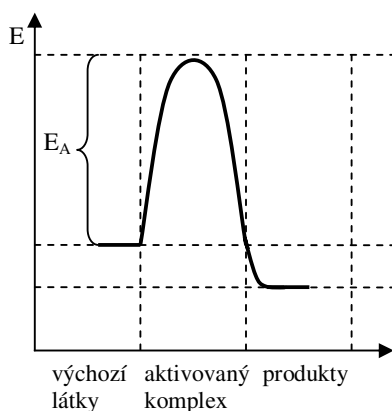
Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě

Arrhenius teoreticky odvodil závislost rychlosti reakce na teplotě \Rightarrow **Arrheniova rovnice**:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

(5. 12)

- k rychlostní konstanta
- E_A aktivační energie (J)
- A předexponenciální faktor
- T absolutní teplota (K)
- R plynová konstanta



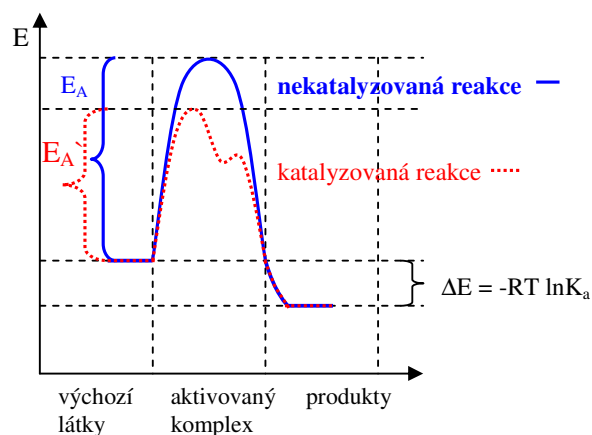
Obr. 5. 11: Reakční koordináta: izolovaná reakce.

5.6 Katalýza a inhibice

Základní pojmy

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

inhibitor = negativní katalyzátor = látka, která snižuje rychlost reakce



Obr. 5. 12: Reakční koordináta: srovnání pro nekatalyzovanou a katalyzovanou reakci.

Pro dvě různé aktivační energie:

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

Je-li $E'_A > E_A$, je $k' < k \Rightarrow$ zpomalení reakce (inhibice)

Je-li $E'_A < E_A$, je $k' > k \Rightarrow$ zrychlení reakce (katalýza)

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

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

Mechanismus účinku katalyzátoru

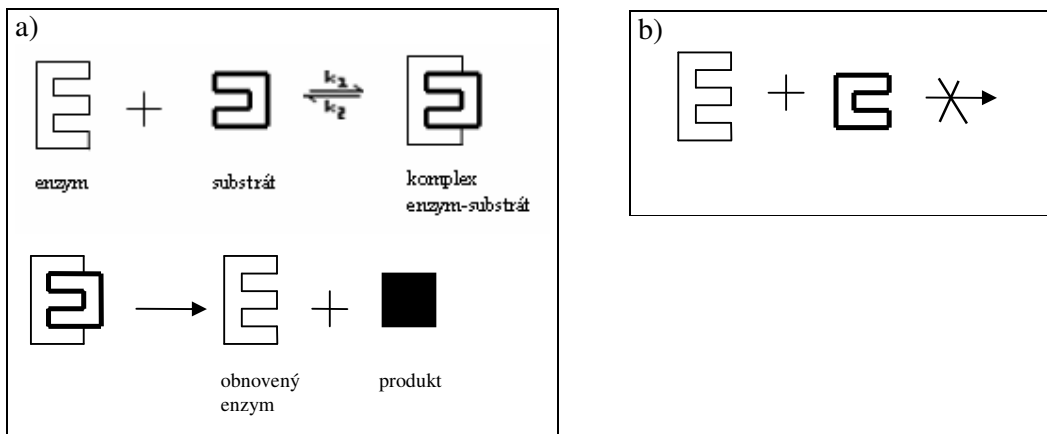
1. $A + K \xrightarrow{k'} AK$ (pomalejší krok: $k' < k$; celková rychlost děje je určena tímto dílčím krokem.)
2. $AK + B \xrightarrow{k} C + K$ (C – produkty)

Enzymová katalýza

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

Mechanismus podle tzv. teorie zámku a klíče

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



Obr. 5. 13: Ilustrace teorie zámku a klíče a uskutečnitelnosti enzymové reakce.

- a) Enzymová reakce může proběhnout.
 b) Enzymová reakce nemůže proběhnout.

6. Elektrochemie

6.1 Elektrolyty

Elektrolyty jsou látky s iontovou nebo polární kovalentní vazbou. V roztoku disociují na ionty.

Slabé elektrolyty: částečná disociace (organické kyseliny a báze, H_3PO_4 , H_3BO_3 , NH_3 ...)

Silné elektrolyty: úplná disociace (anorganické kyseliny a báze, soli)

Zápis elektrolytu: $\text{K}_x\text{A}_y \rightleftharpoons x\text{K}^{z_K} + y\text{A}^{z_A}$ disociace, kde

K^{z_K} kation

A^{z_A} anion

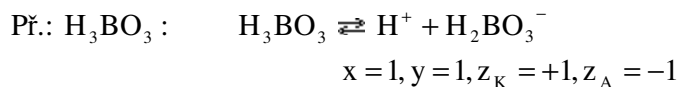
x, y stechiometrické koeficienty

z_K, z_A nábojové číslo kationtu, aniontu

6.2 Disociační konstanta

Rovnovážná konstanta disociace je disociační konstanta. Je zavedena jen pro slabé elektrolyty.

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



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

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

disociační konstanta do 3. stupně $K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{HBO}_3^{2-}]}$

6.3 Elektrolýza, Faradayovy zákony

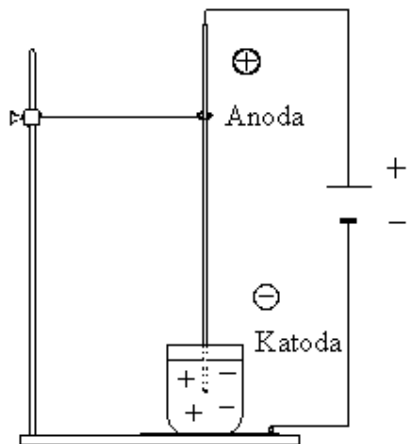
Elektrolýza je rozklad elektrolytu (v jeho roztoku nebo tavenině) účinkem elektrického proudu.

Př.: Coulometr na stříbro

Náplň: AgNO_3

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

Anoda (\oplus , tyčinka z Ag)



Obr. 6. 1: Schéma coulometru na stříbro.

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

Faradayovy zákony

1. Faradayův zákon: $m = Aq$ (6. 2)

m (g).... hmotnost vyloučené látky

q (C) náboj prošlý obvodem

A konstanta úměrnosti

2. Faradayův zákon: $A = \frac{M}{zF} \Rightarrow m = \frac{M}{zF} \cdot q$ (6. 3)

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

z absolutní hodnota nábojového čísla reagujícího iontu (počet přenášených elektronů)

F Faradayova konstanta ($= N_A \cdot e^0$)

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

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

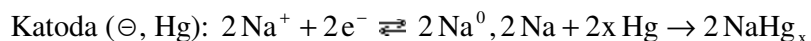
Využití elektrolýzy

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

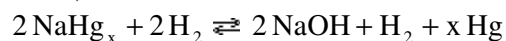
Coulometrie: Měří elektrický náboj prošlý obvodem. Zařízení = coulometr (viz coulometr na Ag). **Jedna ze základních analytických metod.**

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

Technické využití elektrolýzy - elektrolýza nasyceného roztoku NaCl



Amalgam je odveden z reaktoru, rozložen:

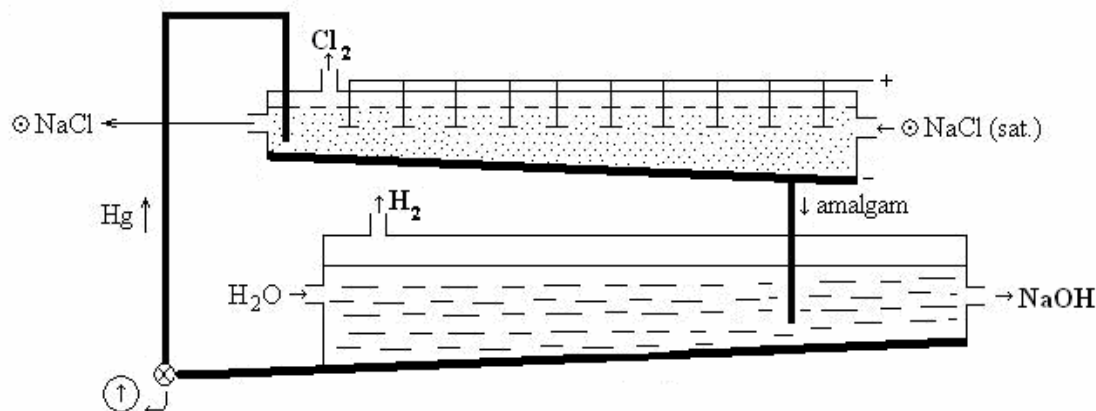


Není-li oddělen vznikající NaOH od vznikajícího Cl₂, běží další reakce:

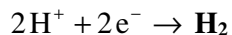
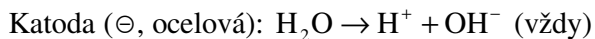


Technické možnosti uspořádání elektrolýzy

a) Elektrolýza se rtuťovou katodou



Obr. 6. 2: Schéma elektrolýzéry se rtuťovou katodou.

b) Diafragmová elektrolýza \Rightarrow Hromadění OH^- a Na^+ u katody (tedy **NaOH**)Diafragma omezuje migraci OH^- k anodě, tedy reakce $\text{Cl}_2 + \text{OH}^-$ je omezena.c) Membránová elektrolýza (1975)

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

Srovnání jednotlivých uspořádání:

ad a) ekologicky nevýhodná (Hg)

ad b) málo čistý NaOH

ad c) potřeba velmi čistého roztoku NaCl

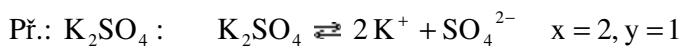
} žádná technologie není „nejlepší“

6.4 Silné elektrolyty**Aktivita a aktivitní koeficienty****Aktivita**Neideální roztoky (zejména elektrolytů): v termodynamických vztazích vystupuje **aktivita**.

$$\boxed{a_i = c_i \gamma_i} \quad (6.4)$$

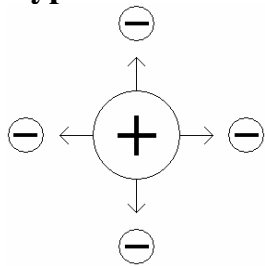
 a_i aktivita i-tého iontu (bezrozměrné číslo) c_i látková koncentrace i-tého iontu γ_i aktivitní koeficient i-tého iontuPro velmi (**nekonečně**) zředěné roztoky $a_i \rightarrow c_i$, $\gamma_i \rightarrow 1$ Ale \oplus i \ominus ionty jsou vždy přítomny společně \Rightarrow termodynamické vztahy poskytnou jen hodnoty **středních aktivitních koeficientů** γ_{\pm} .

$$\boxed{\gamma_{\pm} = \sqrt{(x+y)\gamma_+^x \gamma_-^y}}$$

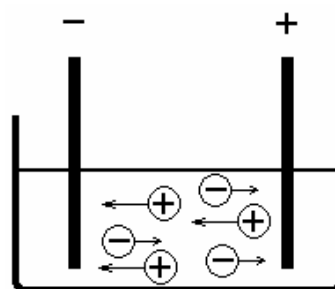
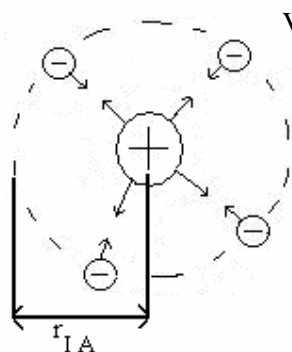


$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_{\text{K}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Výpočet aktivitních koeficientů: Debyeova – Hückelova teorie



Obr. 6. 3: Schéma silového působení iontů v roztoku.

Obr. 6. 4: Migrace² iontů v roztoku [3].

Vysvětlivky: koule nahrazující iontovou atmosféru
 r_{IA} poloměr iontové atmosféry
 centrální ion

Obr. 6. 5: Působení náboje na kulové ploše se středem v centrálním iontu.

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

Na základě termodynamických úvah odvodili vztah

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{|z_k z_A| \bar{A} \sqrt{I_c}}{1 + a \bar{B} \sqrt{I_c}} \quad \text{Debyeův – Hückelův zákon (platí pro } I_c < 0,1 \text{ mol dm}^{-3}\text{)} \quad (6.5)$$

γ_{\pm} střední aktivitní koeficient

z_K, z_A nábojová čísla kationtu a aniontu

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

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

I_c iontová síla

² Migrací iontů se rozumí jejich uspořádaný pohyb v roztoku nebo tavenině vyvolaný působením vnějšího elektrického pole.

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

c_ikoncentrace i-tého iontu v roztoku
 z_inábojové číslo i-tého iontu

(6.6)



$$c_{K^+} = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}, c_{SO_4^{2-}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}, z_{K^+} = 1, z_{SO_4^{2-}} = -2$$

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

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

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

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_K z_A| \bar{A} \sqrt{I_c}$$

Debyeův – Hückelův limitní zákon

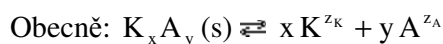
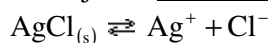
(6.7)

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

Součin rozpustnosti

(zaveden pro silné elektrolyty)

Uvažujeme málo rozpustnou sůl (např. AgCl). V jejím nasyceném roztoku je rovnováha:



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

Pro AgCl:

$$\mu_{\odot} = \mu_{Ag^+} + \mu_{Cl^-} = \mu_{Ag^+}^{\circ} + RT \ln a_{Ag^+} + \mu_{Cl^-}^{\circ} + RT \ln a_{Cl^-}$$

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

proto $a_{Ag^+} a_{Cl^-} = \text{konstantní}$

Obecně: $K_s = a_K^x a_A^y$

Termodynamický součin rozpustnosti

(6.8)

Pro velmi málo rozpustný elektrolyt: $a \rightarrow c$.

$$K_s^{\circ} = c_K^x c_A^y$$

Zdánlivý součin rozpustnosti

(6.9)

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

Př.: Pro AgCl je $pK_S = 9,75$. Spočítejte K_S (součin rozpustnosti) a koncentraci nasyceného roztoku AgCl.

Řešení: $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$$K_S = 10^{-9,75} = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{sat}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{sat}} = 1,778 \cdot 10^{-10} \quad [\text{AgCl}]_{\text{sat}} = [\text{Ag}^+]_{\text{sat}} = [\text{Cl}^-]_{\text{sat}}$$

$$[\text{AgCl}]_{\text{sat}}^2 = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

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

Součin rozpustnosti nasyceného roztoku AgCl má hodnotu $1,778 \cdot 10^{-10}$, koncentrace téhož roztoku činí $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

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

Řešení: $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

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

$$[\text{Cl}^-] = \frac{100 \cdot 1}{200} + \frac{100 \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{200} = 0,500 \text{ mol dm}^{-3} \quad [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,778 \cdot 10^{-10}$$

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

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

Koncentrace Ag^+ iontů v roztoku vzniklého smísením je $3,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$.

Koligativní vlastnosti v roztocích elektrolytů (doplnění)

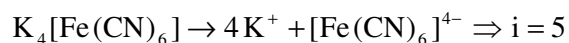
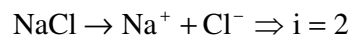
$$\Delta T_t = -K_k m \underline{i}$$

$$\Delta T_v = K_e m \underline{i}$$

$$\Pi = RTc \underline{i}$$

(6. 10)

i Vant Hoffův koeficient. Pro velmi zředěné silné elektrolyty je roven počtu iontů, na které molekula elektrolytu disociuje: $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow i = 3$

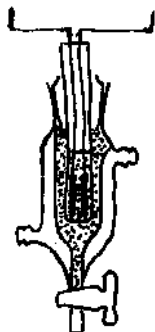


6.5 Transport iontů v roztocích

Elektrolytická vodivost

Typy elektrických vodičů

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



$$R = \frac{U}{I} \quad (1) \quad (6.11)$$

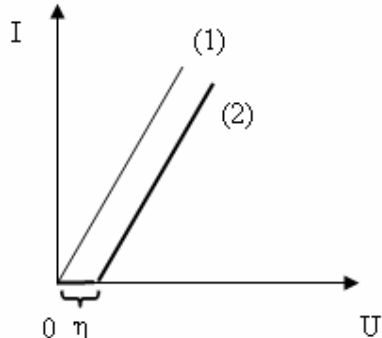
- druhého druhu (roztoky a taveniny elektrolytů – elektrický náboj přenášejí ionty)

$$R = \frac{U - \eta}{I} \quad (2) \quad (6.12)$$

η ... přepětí – viz dále

Obr. 6. 6: Konduktometrická nádobka [1].

Přepětí



Obr. 6. 7: Závislost proudu na napětí u vodičů 1. a 2. druhu, přepětí.

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

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

a) Hg katoda: $\eta_{(\text{H}^+)} > \eta_{(\text{Na}^+)} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0$, H^+ nereaguje

b) Fe katoda: $\eta_{(\text{H}^+)} < \eta_{(\text{Na}^+)} \Rightarrow \text{Na}^+$ nereaguje
 $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Elektrický odpor, vodivost, konduktivita

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad R (\Omega) \dots \dots \dots \text{odpor} \quad (6.13)$$

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

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

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

ρ (Ωm)měrný odpor

ℓ (m)délka vodiče (vzdálenost elektrod)

S (m^2)průřez vodiče (plocha povrchu elektrod)

G (S)vodivost

κ (Sm^{-1})měrná vodivost (**konduktivita**) – závisí na koncentraci elektrolytu c

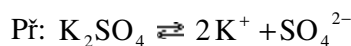
Λ **molární vodivost**...podle Kohlrauschovy rovnice také závisí na koncentraci elektrolytu c :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - a\sqrt{c} \quad a \dots \text{empirická konstanta} \quad (6.14)$$

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

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

$$\Lambda^\circ_{(K_xA_y)} = x \Lambda^\circ_{(K^+)} + y \Lambda^\circ_{(A^-)} \quad (6.15)$$



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

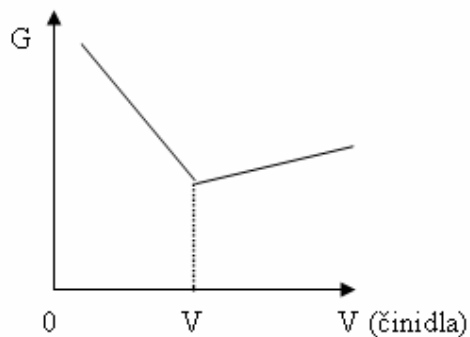
Měření konduktivity

Přístroj – konduktometr. Měří vodivost G . My potřebujeme $\kappa \Rightarrow$ Srovnávací metoda.

$$\left. \begin{array}{l} G_1 = \kappa_1 \frac{S}{\ell} \\ G_2 = \kappa_2 \frac{S}{\ell} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{G_1}{G_2} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \quad \begin{array}{l} 1. \dots \text{roztok o známé konduktivitě } \kappa_1. \\ \text{Např. } 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl.} \\ 2. \dots \text{měřený roztok} \end{array} \quad (6.16)$$

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

$$\text{Poměr } \frac{\ell}{S} \left(= \frac{\kappa_1}{G_1} = \frac{\kappa_2}{G_2} \right) \text{ nazýváme } \textbf{odporová konstanta nádoby}. \quad (6.17)$$

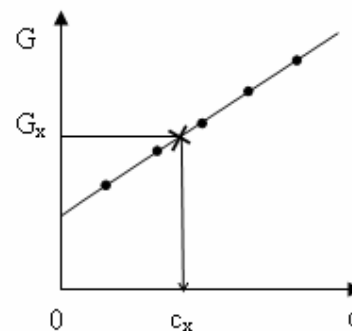
Využití vodivostních měření1) Konduktometrické titrace

Obr. 6. 8: Konduktometrická titrační křivka.

2) Určení koncentrace roztoků elektrolytů

(je nutná kalibrace)

- kalibrace
- ✗ měřený vzorek o vodivosti G_x a koncentraci c_x



Obr. 6. 9: Určení koncentrace roztoků elektrolytů metodou kalibrační křivky.

3) Stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů (K_d)

Ostwaldův zákon:
$$K_d = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda)} \quad (6.18)$$

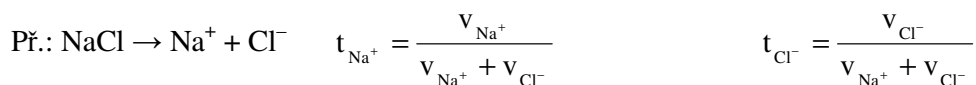
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (6.19)$$

Λ is labeled with $S\ m^{-1}$ (pointing to the numerator κ) and $S\ m^2\ mol^{-1}$ (pointing to the denominator c). The denominator c is also labeled with $mol\ m^{-3}$.

Převodová čísla

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

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



v_i ...rychlost pohybu (migrace) i-tého druhu iontů

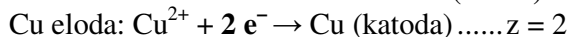
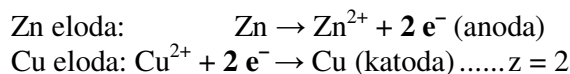
6.6 Galvanické články a elektrodové děje

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

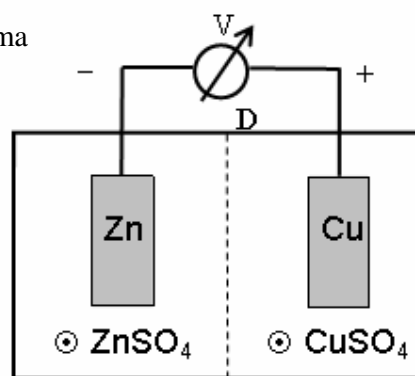
Základní pojmy, Daniellův článek

Př.: Daniellův článek

Při zapojení do obvodu probíhají reakce:



D...diafragma



Obr. 6. 10: Schéma Daniellova článku.

Zápis sestavy článku: $\text{Zn} \mid 0,1 \text{ M ZnSO}_4 \parallel 0,1 \text{ M CuSO}_4 \mid \text{Cu}$



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

Anoda: pohybují se k ní anionty, běží na ní oxidace
Katoda: pohybují se k ní kationty, běží na ní redukce

Termodynamika galvanického článku

Reakční Gibbsova energie při elektrochemickém ději

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

$$\Delta G^{(\circ)}_r = -zF\Delta E^{(\circ)} \quad (^\circ) \dots \text{platí pro standardní stav} \quad (6.20)$$

ΔG_r reakční Gibbsova energie pro danou reakci

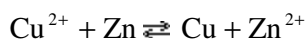
z počet elektronů přenesených v reakci

F Faradayova konstanta

ΔE elektromotorické napětí galvanického článku (rozdíl potenciálů obou elektrod)

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

Př.: Daniellův článek:

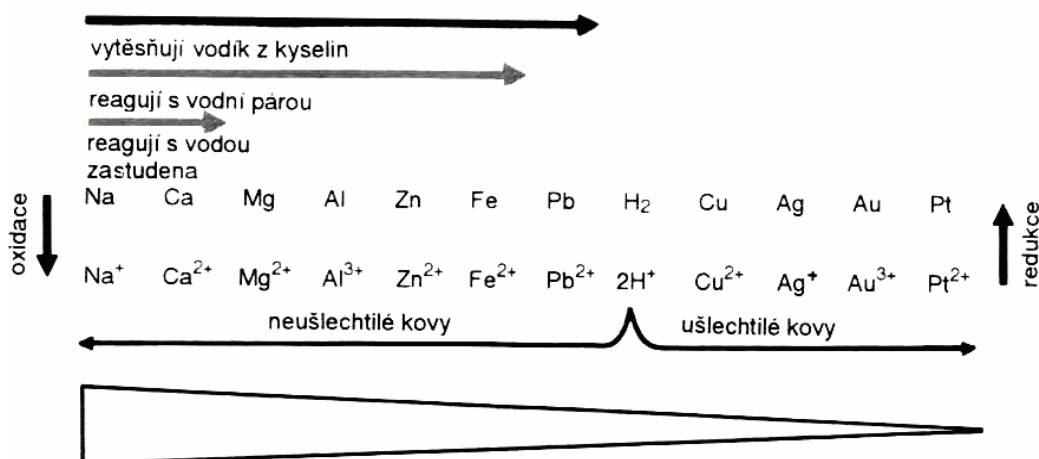


$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}}$$

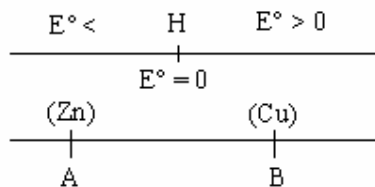
1
2
1

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

Beketovova řada



Obr. 6. 11: Výběr z Bekelevovy řady napětí kovů (dle [13]).



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

E° zjistíme z tabulek:

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



$$\Delta E^\circ = 0,337 - (-0,7627) = 1,0997 \text{ V}$$

Určení rovnovážné konstanty při elektrochemickém ději

$$-\Delta G^\circ_r = \boxed{zF\Delta E^\circ = RT \ln K_r} \quad (\text{viz reakční izoterma}) \quad (6.21)$$

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

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

\longrightarrow
 \longleftarrow

Elektrochemický potenciál $\tilde{\mu}$

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

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (6.22)$$

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

μ_i chemický potenciál i-tého druhu iontů

z_i nábojové číslo i-tého druhu iontů

F Faradayova konstanta

ϕ fázový potenciál (elektrický potenciál dané fáze)

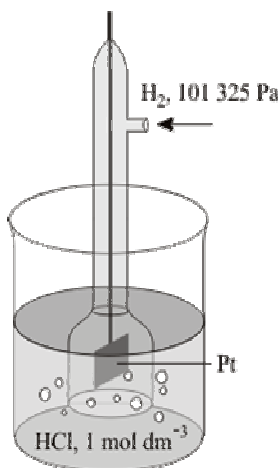
Elektrody

Standardní vodíková elektroda

Není možné změřit potenciál. Vždy měříme jen rozdíl potenciálů, tedy napětí.

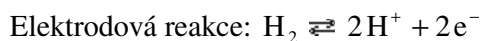
Jako standard pro srovnávání byla zvolena tzv **standardní vodíková elektroda** (Obr. 6. 12)

a její potenciál byl definicí prohlášen za nulový $E_{\text{H}^+/\text{H}}^\circ = 0$ (6. 23)



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

Elektroda je ponořená do roztoku HCl o $a_{\text{H}^+} = 1$



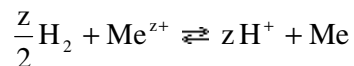
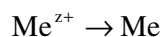
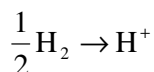
Pt plíšek pokrytý platinovou černí (vzniká elektrolyzou H_2PtCl_6)

Obr. 6. 12: Standardní vodíková elektroda [4].

Elektrodový potenciál, Nernstova rovnice

Elektromotorické napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a elektrodou pracovní se **defini**ční prokládá za **elektrodový potenciál** pracovní elektrody $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$.

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



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

0 definicí
(viz standardní vodíková elektroda)

$$\Delta E = \underbrace{\Delta E^\circ}_{E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{H}^+}^z}{a_{\text{H}_2}^{z/2} \cdot a_{\text{Me}^{z+}}}$$

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Me}^{z+}}} \quad \text{Me}^{z+} + z e^{-} \rightarrow \text{Me}^{\circ}$$

$$\Downarrow$$

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad \text{Nernstova rovnice} \quad (6.24)$$

z absolutní hodnota nábojového čísla

$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ}$ standardní elektronový potenciál (\rightarrow tabulky)

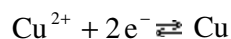
V Nernstově rovnici je znaménko „ + “ uvažujeme-li jako elektrodovou reakci redukci, tj. $\text{Me}^{z+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Me}$.

Klasifikace elektrod

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

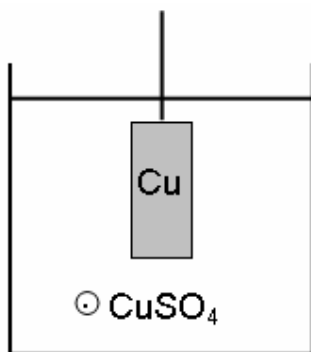
ad 1) Elektrody prvního druhu (ustavuje se 1 rovnováha)

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



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

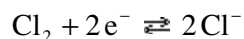
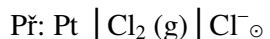
Patří sem i vodíková elektroda.



Obr. 6. 13: Příklad kationtové elektrody 1. druhu.

b) aniontové

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



ad 2) Elektrody druhého druhu

Ustavuje se zde rovnováha zprostředkovaná dvěma dílčími rovnovahami:

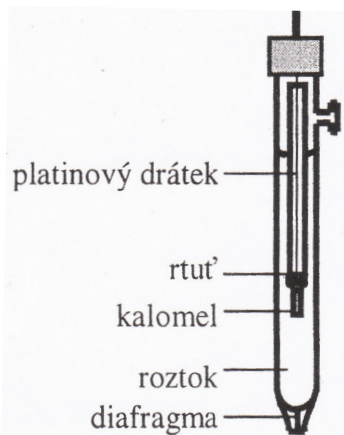
1) mezi kovem a kationem málo rozpustné soli

a

2) mezi anionem a kationem málo rozpustné soli

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

Př: Kalomelová elektroda



Ustavují se tyto rovnováhy:

1) $\text{Hg}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ redoxní rovnováha

2) $\text{Hg}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ $K_S = 1,3 \cdot 10^{-18}$
 rovnováha roztok \rightleftharpoons sraženina

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

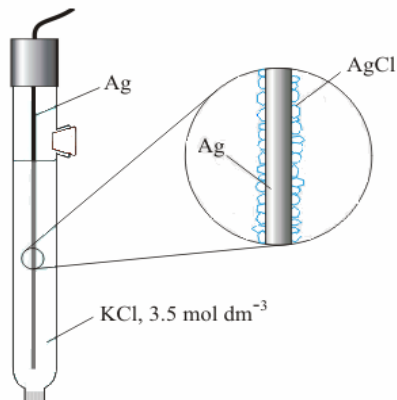
Obr. 6. 14: Kalomelová elektroda [10].

Další referentní elektrody: *Argentchloridová*: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{roztok KCl, } c = \dots \mid$

$$\text{Př: } E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \left| a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = K_{S(\text{AgCl})} \right| = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{S(\text{AgCl})}}{c(\text{KCl})}$$

Potenciál argentchloridové elektrody

$c(\text{KCl})$



Obr. 6. 15: Argentchloridová elektroda [5].

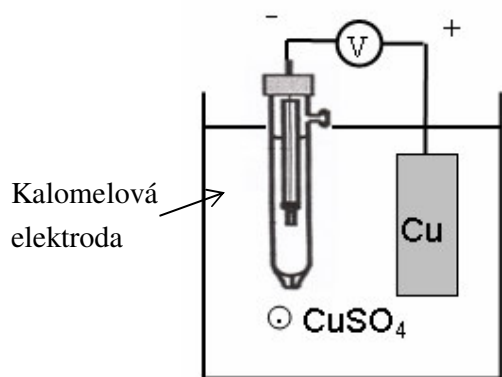
Merkurosulfátová: $\text{Hg} \mid \text{HgSO}_4 \mid \text{roztok } \text{K}_2\text{SO}_4, c = \dots \mid$

Přepočítání potenciálů:

$U = 0,059 \text{ V}$... naměřili jsme

$E^\circ (\text{kalomelová elektroda}, 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}) = 0,281 \text{ V}$

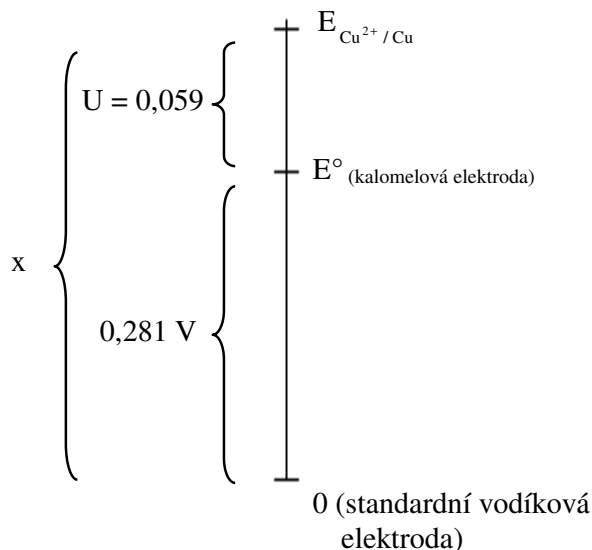
↑
údaj výrobce kalomelové elektrody



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

Obr. 6. 16: Galvanický člunek obsahující referenční elektrodu.

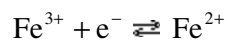
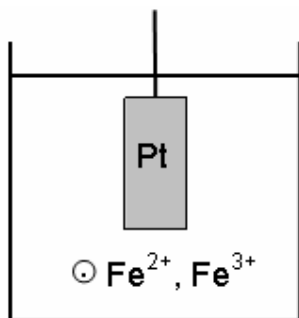
$$x = 0,281 + 0,059 = 0,340 \text{ V}$$



ad 3) Elektrody oxidačně redukční (= redoxní)

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

Př.:



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

Obr. 6. 17: Příklad redoxní elektrody.

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

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

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad \text{Nernstova – Petersova rovnice} \quad (6.25)$$

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



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

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

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

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

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

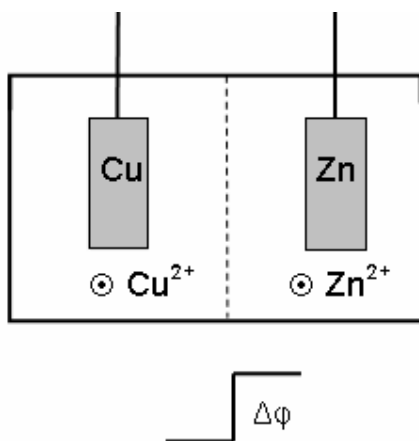
$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0,154 \text{ V} \dots \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$$

opačně než v zadání, proto ve výpočtu ΔE změna znaménka

ad 4) Elektrody iontově selektivní

Difúzní potenciál

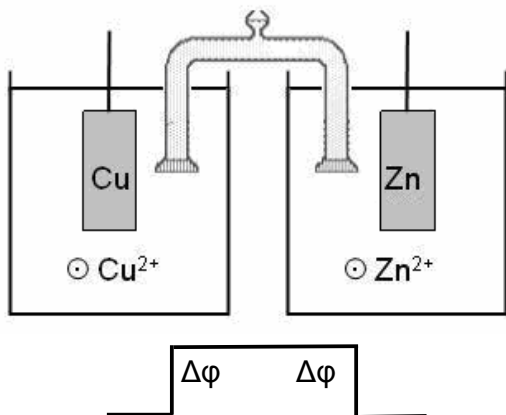
Každá fáze má jiný elektrodový potenciál \Rightarrow na každém fázovém rozhraní vzniká potenciálový rozdíl. Potenciálový rozdíl na rozhraní dvou kapalných fází je tzv. **kapalinový (difúzní) potenciál** $\Delta\phi$. Ten ovlivňuje elektromotorické napětí článku (to tedy pak není přesně rovno rozdílu potenciálů elektrod).



Difúzní (kapalinový) potenciál vzniká v důsledku různé pohyblivosti iontů ve dvou sousedících kapalných fázích.

Obr. 6. 18: Vznik difúzního potenciálu.

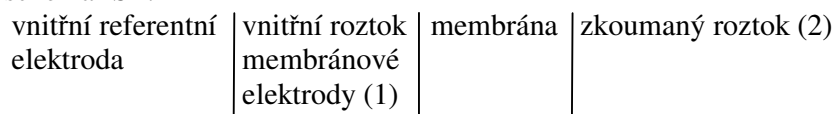
Korekci nelze provést výpočtem (neznámé $\Delta\phi$) \Rightarrow vliv $\Delta\phi$ musíme eliminovat uspořádáním článku: Použijeme tzv. **solný můstek** naplněný nasyceným roztokem KCl nebo NH_4NO_3 (stejná převodová čísla kationtu a aniontu). Pak vznikají 2 difúzní potenciály stejných velikostí (na každém konci můstku jeden), které se vzájemně vyruší (Obr. 6. 19).



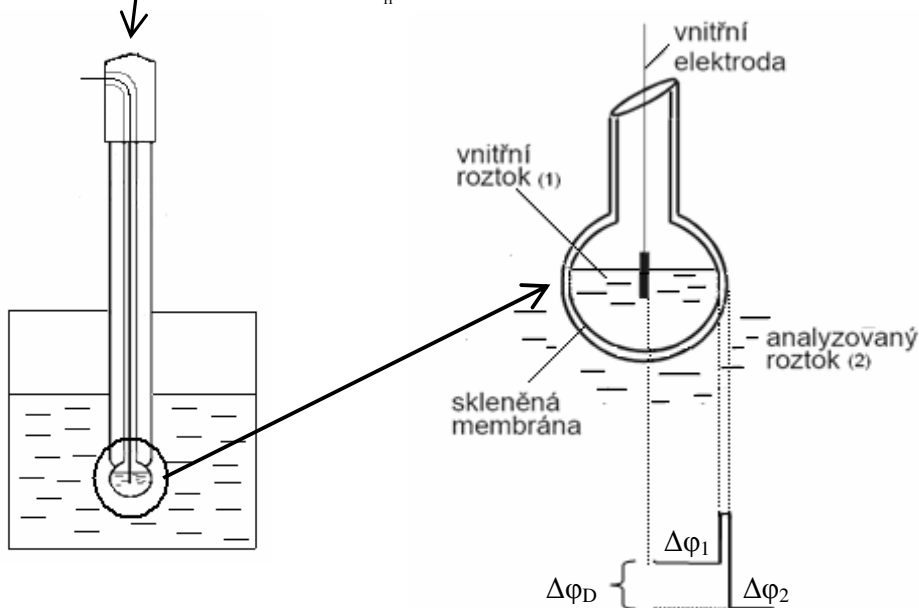
Obr. 6. 19: Eliminace difúzního potenciálu pomocí solného můstku.

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

Obecné schéma ISE:



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



Obr. 6. 20: Skleněná elektroda. Obr. 6. 21: Detailní zvětšení baničky skleněné elektrody [6].

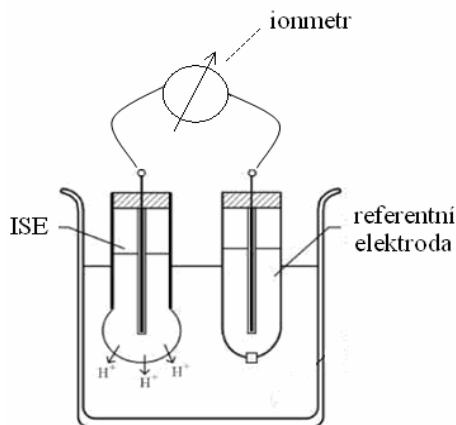
$$\Delta\phi_2 - \Delta\phi_1 = \Delta\phi_D \dots\dots \text{Donnanův potenciál} (= \text{potenciálový rozdíl na membráně}) \quad (6.26)$$

$\Delta\phi_1$ konstantní (membrána i vnitřní roztok jsou dodány z výroby)

$\Delta\phi_2$ závisí na koncentraci (aktivitě) sledovaných iontů v roztoku (2)

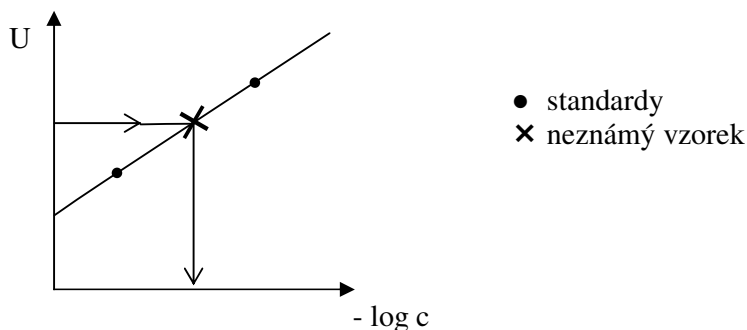
⇒ $\Delta\phi_D$... závisí proto také na koncentraci (aktivitě) sledovaných iontů.

Zapojení obvodu s ISE:



Obr. 6. 22: Schéma obvodu s ISE.

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



Obr. 6. 23: Stanovení koncentrace pomocí ISE metodou kalibrace.

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

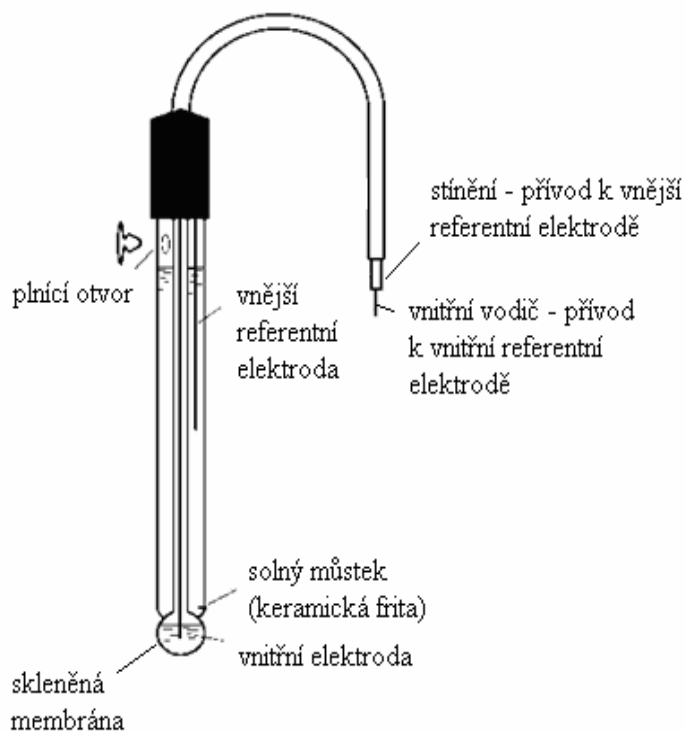
ISE dávají odezvu především na stanovené ionty (např. skleněná elektroda na H^+), ale současně také slabou odezvu na některé jiné ionty podobných vlastností (tzv. rušící ionty) \Rightarrow stanovení je pak nepřesné.

Např. skleněná ISE:

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

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

Pozn. Pro pohodlnou práci se dnes většinou ISE spojují s referenční elektrodou do společného plastového úchytu. Kombinovaná elektroda vypadá velmi podobně jako samostatná ISE, liší se však konektorem (na dva póly měřicího přístroje) a především propojením měřicích částí obou elektrod do zkoumaného roztoku (fritou k vnější referenční elektrodě – Obr. 6. 24).

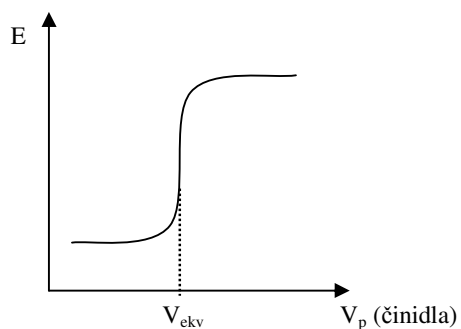


Obr. 6. 24: Kombinovaná skleněná ISE [6].
(= spojená skleněná ISE + referenční elektroda)

6.7 Potenciometrie

= metoda využívající měření potenciálového rozdílu mezi referenční a indikační elektrodou.

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



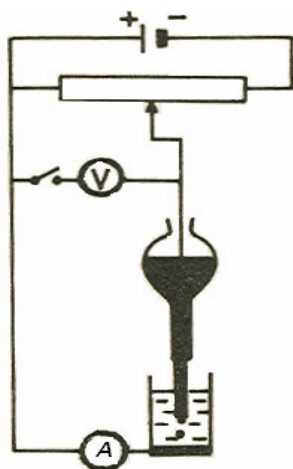
Obr. 6. 25: Potenciometrická titrace.

6.8 Polarografie (k nastudování literatura [2])

= elektrochemická metoda, při které sledujeme proud procházející roztokem mezi **kapkovou rtuťovou elektrodou** a pomocnou elektrodou v závislosti na měnícím se napětí.



Obr. 6. 26: Jaroslav Heyrovský, 1959 Nobelova cena [8] (jediná česká Nobelova cena za chemii).



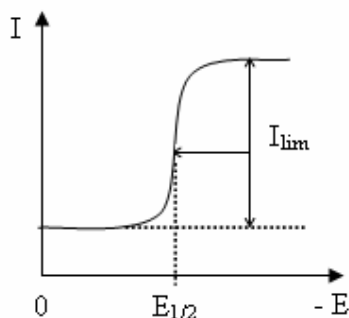
Čím má elektroda větší povrch, tím nesnadněji se mění její potenciál, je méně polarizovatelná.

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

Při změně napětí v obvodu se změní potenciál jen kapkové elektrody (má malý povrch), potenciál rtuťového dna je konstantní (má velký povrch). Kapková rtuťová elektroda je stále čistá (odkapává, nová kapička se tvoří z nové, čisté rtuťi), neprobíhá na ní elektrolýza vody při používaném napětí (vodík má na rtuťi větší přepětí než kationty kovů – viz str. 27).

Obr. 6. 27: Schéma uspořádání při polarografii [7].

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



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

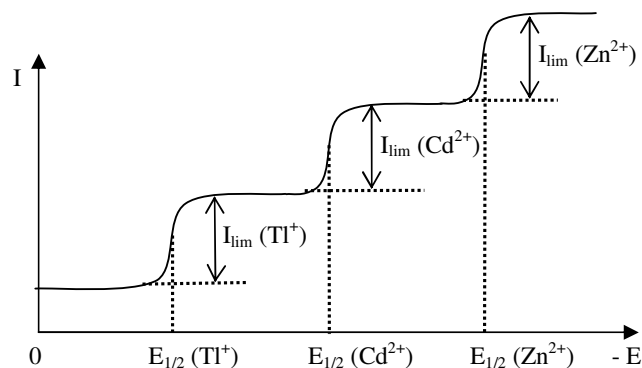
$$\boxed{I_{lim,i} = k_i c_i} \quad \text{Ilkovičova rovnice} \quad (6.27)$$

i označení druhu iontů
 \Rightarrow **kvantitativní analýza** (nutná kalibrace)

Obr. 6. 28: Polarografická vlna.

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

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



Obr. 6. 29: Příklad polarografického spektra.

Základní elektrolyt - při polarografii je v roztoku nutná přítomnost nadbytku indiferentního (tzv. **základního**) **elektrolytu**. Důvod je ten, že pro zdárný průběh měření je nutné zajistit dostatečnou elektrickou vodivost vzorku. Protože koncentrace stanovované látky ve vzorku bývá nízká, dosahujeme vodivosti roztoku přidáním jiné iontové látky o velmi vysoké koncentraci (= základní elektrolyt).

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

6.9 Koroze kovů

= degradace kovů vlivem vnějšího prostředí

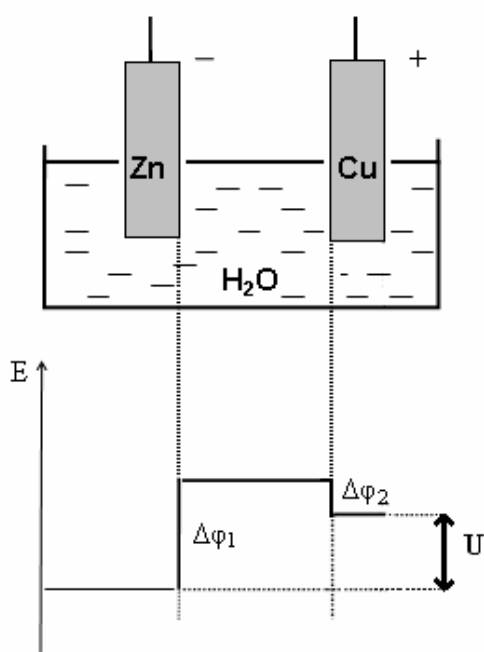
Typy koroze

- chemická (např. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$)
- elektrochemická (viz dále):

Příčiny elektrochemické koroze

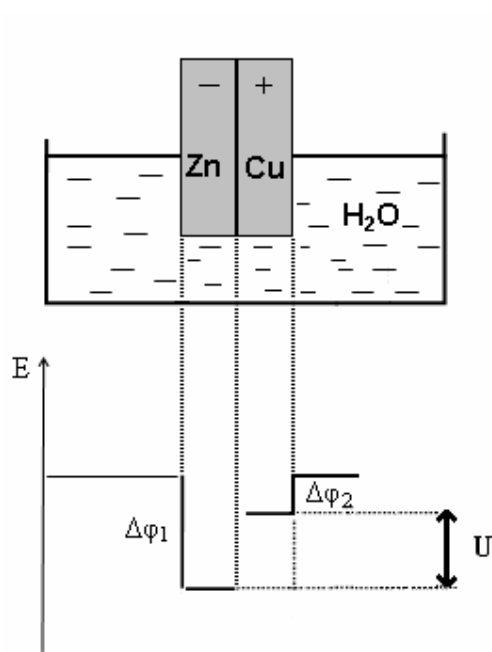
Srovnej

1) galvanický článek



Obr. 6. 30: Galvanický článek.

2) galvanický článek spojený nakrátko



Obr. 6. 31: Galvanický článek spojený nakrátko.

U elektromotorické napětí článku

$\Delta\phi$ potenciálový rozdíl na fázovém rozhraní

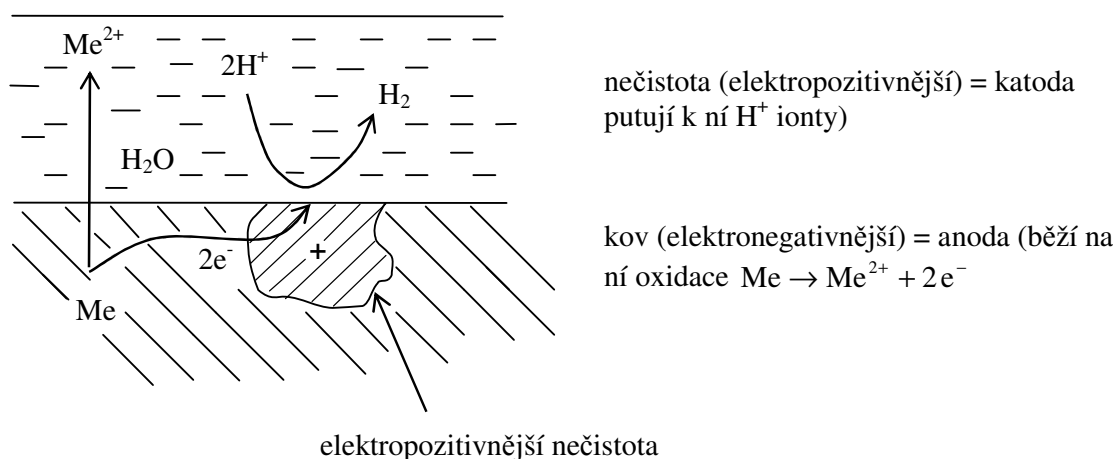
Zn elektroda: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (anoda): Zn se rozpouští (= **koroduje**)

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

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

Elektrochemická koroze kovů

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

Schématické znázornění elektrochemické koroze:

Obr. 6. 32: Elektrochemická koroze.

Ochrana proti korozi

- a) pomocí laků nebo smaltů
- b) pokovením
 - α) ušlechtilějším kovem
(Cr, Ni nanesený na povrch Fe)
Povrch musí být dokonalý, jinak je ochrana neúčinná (povlak = elektropozitivní nečistota \Rightarrow posílení koroze).
 - β) méně ušlechtilým kovem
(Zn nanesený na povrch Fe)
Povrch nemusí být dokonalý.
Rozpouští se Zn, zatímco Fe je chráněno.
- c) vytvářením ochranných povrchových vrstev = pasivace

Př.: odrezovač: Odstraní se stará rez. Pak reakcí $Fe + H_3PO_4$ (= podstatná součást odrezovače) vzniká na povrchu nerozpustný fosforečnan (stabilní, dále nereaguje \Rightarrow nekoroduje).
- d) elektrochemicky (aplikací vnějšího napětí) – chráněný kov je katodou, proto se nerozpouští.

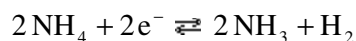
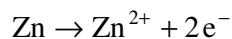
6.10 Chemické zdroje elektrického proudu v praxi

Galvanické články

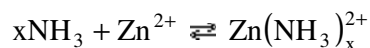
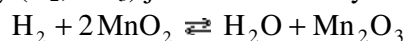
- primární

(při vybití znehodnoceny)

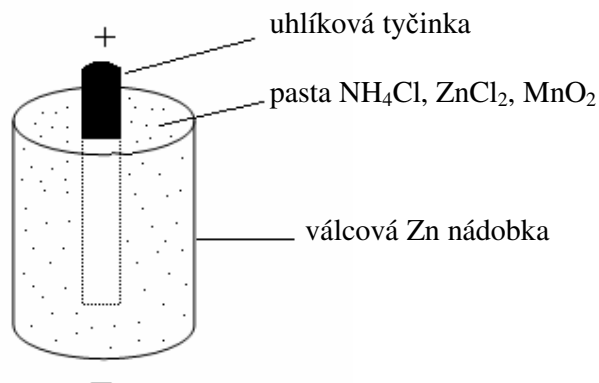
Př.: Leclancheův článek: $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 \mid \text{MnO}_2 \mid \text{C}$



Produkty (H_2 , NH_3) jsou odstraňovány reakcemi:



Uspořádání:



Obr. 6. 33: Leclancheův článek.

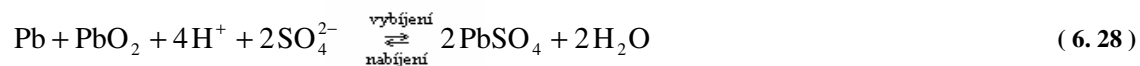
Použití: nejobvyklejší 1,5 V baterie (do baterky)

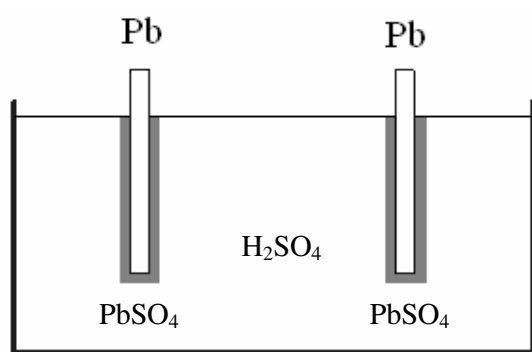
- sekundární

= akumulátory

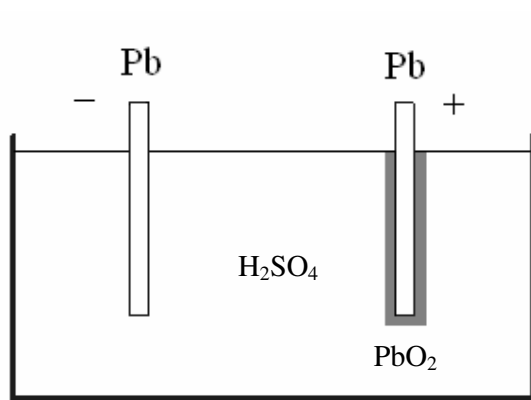
Př.: Olověný akumulátor

$\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 20 - 30\% } \mid \text{PbO}_2 \mid \text{Pb}$





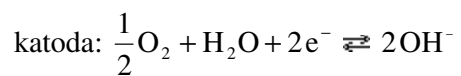
Obr. 6. 34: Vybitý olověný akumulátor - obě elektrody jsou obaleny PbSO₄ [9].



Obr. 6. 35: Nabitý olověný akumulátor - katoda je čisté olovo, anoda je pokryta PbO₂ [9].

- palivové

Př.: kyslíkovodíkový



Výhoda: vznikají ekologicky neškodné produkty

Nevýhoda: manipulace s H₂.

Seznam konstant

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

Seznam obrázků

Obr. 5. 1: Izomerace <i>cis</i> -stilbenu na <i>trans</i> -stilben.	6
Obr. 5. 2: Závislost koncentrace reaktantu na čase u reakce nultého řádu.	8
Obr. 5. 3: Závislost koncentrace reaktantu na čase u reakce prvního řádu.	9
Obr. 5. 4: Závislost koncentrace reaktantu na čase u homogenní simultánní reakce – vratné reakce.	11
Obr. 5. 5: Závislost koncentrace reaktantu na čase u homogenní simultánní reakce – následné reakce.	12
Obr. 5. 6: Příklad komplexních reakcí (citrátový cyklus).	12
Obr. 5. 7: Příklad zvyšování počtu radikálů u rozvětvené řetězové reakce.	14
Obr. 5. 8: Princip vyvolávání při černobílém fotografického procesu.	15
Obr. 5. 9: Vliv geometrie srážky na uskutečnitelnost chemické reakce.	16
Obr. 5. 10: Reakční mechanismus izolované reakce podle teorie aktivovaného komplexu.	17
Obr. 5. 11: Reakční koordináta: izolovaná reakce.	17
Obr. 5. 12: Reakční koordináta: srovnání pro nekatalyzovanou a katalyzovanou reakci.	18
Obr. 5. 13: Ilustrace teorie zámku a klíče a uskutečnitelnosti enzymové reakce.	19
Obr. 6. 1: Schéma coulometru na stříbro.	21
Obr. 6. 2: Schéma elektrolyzéry se rtuťovou katodou.	22
Obr. 6. 3: Schéma silového působení iontů v roztoku.	24
Obr. 6. 4: Migrace iontů v roztoku.	24
Obr. 6. 5: Působení náboje na kulové ploše se středem v centrálním iontu.	24
Obr. 6. 6: Konduktometrická nádoba.	27
Obr. 6. 7: Závislost proudu na napětí u vodičů 1. a 2. druhu, přepětí.	27
Obr. 6. 8: Konduktometrická titrační křivka.	29
Obr. 6. 9: Určení koncentrace roztoků elektrolytů metodou kalibrační křivky.	29
Obr. 6. 10: Schéma Daniellova článku.	30
Obr. 6. 11: Výběr z Bekeťovovy řady napětí kovů.	31
Obr. 6. 12: Standardní vodíková elektroda.	33
Obr. 6. 13: Příklad kationtové elektrody 1. druhu.	34
Obr. 6. 14: Kalomelová elektroda.	35
Obr. 6. 15: Argentchloridová elektroda.	35
Obr. 6. 16: Galvanický článek obsahující referenční elektrodu.	36
Obr. 6. 17: Příklad redoxní elektrody.	36
Obr. 6. 18: Vznik difúzního potenciálu.	37
Obr. 6. 19: Eliminace difúzního potenciálu pomocí solného můstku.	38
Obr. 6. 20: Skleněná elektroda.	38
Obr. 6. 21: Detailní zvětšení baničky skleněné elektrody.	38
Obr. 6. 22: Schéma obvodu s ISE.	39
Obr. 6. 23: Stanovení koncentrace pomocí ISE metodou kalibrace.	39
Obr. 6. 24: Kombinovaná skleněná ISE.	40
Obr. 6. 25: Potenciometrická titrace.	40
Obr. 6. 26: Jaroslav Heyrovský, 1959 Nobelova cena.	41

Obr. 6. 27: Schéma uspořádání při polarografii.....	41
Obr. 6. 28: Polarografická vlna.	41
Obr. 6. 29: Příklad polarografického spektra.	42
Obr. 6. 30: Galvanický člunek.	43
Obr. 6. 31: Galvanický člunek spojený nakrátko.	43
Obr. 6. 32: Elektrochemická koroze.....	44
Obr. 6. 33: Leclancheův člunek.....	45
Obr. 6. 34: Vybitý olověný akumulátor - obě elektrody jsou obaleny PbSO_4	46
Obr. 6. 35: Nabitý olověný akumulátor - katoda je čisté olovo, anoda je pokryta PbO_2	46

Seznam tabulek

Tab. 5. 1: Klasifikace simultánních reakcí.	4
Tab. 5. 2: Srovnání užívaných vzorců v chemické a jaderné chemii.	9

Použité informační zdroje

- [1] CÍDLOVÁ, H. *Rukopis přednášek z fyzikální chemie*.
- [2] CÍDLOVÁ, H. *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. Pedagogická fakulta MU, Brno 2003, str. 101 – 104. ISBN 80-210-3300-2.
- [3] TROJKOVÁ, J. *Fyzika II pro studenty kombinovaného bakalářského studia na FEI - elektrodynamika* [online]. [cit. 2008-1-15]. Dostupné z World Wide Web: <<http://if.vsb.cz/Kontakt/Trojkovala/elektrodyn.doc>>.
- [4] ŠMEJKAL, P. *Přednáška elektrodové rovnováhy – obecná chemie pro 1. ročník* [online]. [cit. 2008-2-15]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.natur.cuni.cz/~psmejkal/eldy/ELDY.ppt#274,19,Standardní vodíková elektroda>>.
- [5] ŠMEJKAL, P. *Přednáška elektrodové rovnováhy – obecná chemie pro 1. ročník* [online]. [cit. 2008-2-15]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.natur.cuni.cz/~psmejkal/eldy/ELDY.ppt#287,32,Elektrody druhého druhu>>.
- [6] JIROVSKÝ, D. *Výuka – elektroanalytické metody* [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://aix-lin.upol.cz/~jirovsky/Potenciometrie.pdf>>.
- [7] SYNEK, V. *Statistika - materiály pro předměty Chemie životního prostředí, Statistika, Základy analytické chemie* [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://fzp.ujep.cz/~synek/analytika/texty/5Polarografie.doc>>.
- [8] Otevřená věda AV ČR [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.otevrena-veda.cz/ov/users/File/ufch/J%20Heyrovsky.pdf>>.
- [9] TICHÝ, M. *Elektrina a magnetismus – zápisy do sešitů (11. pokračování)* [online]. [cit. 2008-2-16]. Dostupné z World Wide Web: <<http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/sesit/sesit12.html>>.
- [10] KLOUDA, P. *Fyzikální chemie - studijní text pro SPŠCH*. 2. vyd. Ostrava: nakladatelství Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.
- [11] MOKRÁ, Z. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie II: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [12] VALOVÁ, B. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie I: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [13] BENEŠ, P., PUMPR, V., BANÝR, J. *Základy chemie 2 pro 2. stupeň základní školy, nižší ročníky víceletých gymnázií a střední školy*. 3. vyd., dotisk. Praha: Fortuna, 2003. ISBN 80-7168-748-0.

- [14] DOUBRAVA, J., KOŠTÍŘ, J., POSPÍŠIL, J. *Základy biochemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1984. Publikace č. 66-00-18/1