



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



VYBRANÉ KAPITOLY Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE

(studijní opory)

učební text / scénáře / testy

**RNDr. Kristina Peřinová
Doc. Ing. Lenka Řeháčková, Ph.D.**

Ostrava 2013

Recenze: doc. Ing. Rostislav Dudek, Ph.D.

Název: Vybrané kapitoly z fyzikální chemie
Autor: Kristina Peřinová, Lenka Řeháčková
Vydání: první, 2013
Počet stran: xx
Náklad: xx

Studijní materiály pro studijní obor Chemické a environmentální inženýrství v rámci studijního programu Procesní inženýrství, FMMI, VŠB-TUO
Jazyková korektura: nebyla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzděláváním pro konkurenceschopnost

Název: ModIn - Modulární inovace bakalářských a navazujících magisterských programů na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - TU Ostrava

Číslo: CZ.1.07/2.2.00/28.0304

Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava

Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Kristina Peřinová, Lenka Řeháčková

© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN xxxx

POKYNY KE STUDIU

Vybrané kapitoly z fyzikální chemie

Pro předmět Vybrané kapitoly z fyzikální chemie zimního semestru studijního oboru Chemické a environmentální inženýrství jste obdrželi studijní balík obsahující integrované skriptum pro prezenční studium obsahující i pokyny ke studiu.

1. Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětu Chemie I, II, Matematika I, II, Fyzika I, II, Fyzikální chemie, Teorie technologických procesů, Základy procesního inženýrství.

2. Cílem předmětu a výstupy z učení

Cílem předmětu je seznámení s fázovými rovnovahami ve vícesložkových soustavách a vlastnostmi roztoků elektrolytů jak v rovnovážném stavu, tak při průchodu elektrického proudu.

Po prostudování předmětu by měl student být schopen:

výstupy znalostí:

- schopnost definovat diferenciální a integrální termodynamické veličiny pro vybrané modelové roztoky,
- schopnost charakterizovat kapalně roztoky neelektrolytů pomocí empirických zákonů a termodynamických veličin,
- schopnost charakterizovat fázovou rovnováhu mezi kapalným roztokem a plynnou fází ve vícesložkových soustavách,
- schopnost popisovat chování binárních soustav, které obsahují omezeně mísitelné a nemísitelné kapaliny (včetně ternární soustavy, ve které se ustavuje rozdělovací rovnováha),
- schopnost definovat elektrochemické pojmy a veličiny,
- schopnost popisovat vlastnosti roztoků slabých a silných elektrolytů,
- schopnost charakterizovat elektrochemické soustavy – elektrody, elektrolyzéry, galvanické články.

výstupy dovedností:

- sledovat fázové rovnováhy ve vícesložkových soustavách a interpretovat vliv teploty, tlaku, charakteru a koncentrace rozpuštěné látky na termodynamický popis těchto soustav,
- objasnit vlastnosti vícesložkových soustav ve fázových diagramech,
- analyzovat chování roztoků elektrolytů jak v rovnovážném stavu, tak při průchodu elektrického proudu,
- aplikovat získané teoretické poznatky při řešení praktických příkladů na cvičeních a dále v podmínkách laboratorní a průmyslové praxe.

Pro koho je předmět určen

Předmět je zařazen do magisterského studia pro obor Chemické a environmentální inženýrství v rámci studijního programu Procesní inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

Studijní opora se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

Na úvod kapitoly je uveden čas potřebný k prostudování látky. Čas je orientační a může vám sloužit jako hrubé vodítko pro rozvržení studia celého předmětu či kapitoly. Někomu se čas může zdát příliš dlouhý, někomu naopak. Jsou studenti, kteří se s touto problematikou ještě nikdy nesešli a naopak takoví, kteří již v tomto oboru mají bohaté zkušenosti.

Způsob komunikace s vyučujícími: studijní program Procesní inženýrství není akreditován pro kombinovanou formu studia.

Podrobnější pokyny a kontakty na příslušné vyučující obdrží studenti na počátku výuky v daném semestru.

Obsah

VYBRANÉ KAPITOLY Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE	1
1. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY VE VÍCESLOŽKOVÝCH SOUSTAVÁCH. 7	7
1.1. Roztoky a jejich klasifikace	7
1.2. Empirické zákony popisující roztoky – Raoultův a Henryho zákon	15
1.3. Reálné roztoky a empirické zákony	30
1.3.1 Vícesložkové soustavy, interakční koeficienty	35
1.4. Termodynamické funkce roztoků	39
1.4.1 Termodynamické modely roztoků	43
1.4.3 Gibbs-Duhemova rovnice	51
1.4.4 Závislost aktivity a aktivního koeficientu na teplotě	52
1.5. Koligativní vlastnosti roztoků	60
1.5.2 Ebulioskopický efekt	61
1.5.3 Kryoskopický efekt	64
1.6. Fázové diagramy binárních kapalných směsí při různé mísitelnosti složek	72
1.6.1 Obecné charakteristiky	72
1.6.2 Fázové diagramy, jsou-li kapaliny dokonale mísitelné	74
1.6.3 Destilace	80
1.6.4 Fázové diagramy, jsou-li kapaliny omezeně mísitelné	82
1.6.5 Fázové diagramy v binárních soustavách s nemísitelnými kapalinami	85
1.7. Ternární soustavy	91
1.7.1 Rozdělovací rovnováhy	91
1.7.2 Fázové diagramy ve třísložkových soustavách	97
2. ELEKTROCHEMIE	104
2.1. Vybrané elektrochemické pojmy, elektrolýza, coulometrie	104
2.1.1 Elektrochemické pojmy	104
2.1.2 Elektrolýza	108
2.1.3 Coulometrie	112
2.2. Převodová čísla iontů a jejich stanovení	116
2.2.1 Převodová čísla iontů	116
2.2.2 Hittorfova aparatura pro stanovení převodových čísel iontů	119
2.2.3 Hittorfova metoda stanovení převodových čísel iontů - produkty elektrolýzy opouštějí prostor elektrolýzy	119
2.2.4 Hittorfova metoda stanovení převodových čísel iontů – produkty elektrolýzy se vrací do elektrolytu	122
2.3. Vodivost roztoků elektrolytů a využití vodivostních měření	126
2.3.1 Vodivost roztoků elektrolytů	126
2.3.2 Teorie iontové vodivosti	130
2.3.3 Využití vodivostních měření	133
2.4. Teorie silných elektrolytů	139
2.4.1 Osmotický koeficient	139
2.4.2 Aktivní koeficient	140

2.4.3	Vodivostní koeficient	147
2.5.	Součin rozpustnosti	151
2.6.	Rovnováhy v roztocích slabých elektrolytů	157
2.6.1	Formulace pojmu kyselina - zásada	157
2.6.2	Autoprotolýza vody	161
2.6.3	Acidobazické indikátory	163
2.6.4	Slabé kyseliny a zásady	166
2.6.5	Hydrolýza solí	171
2.6.6	Pufry	178
2.7.	Elektrody	186
2.7.1	Potenciály v elektrochemii	186
2.7.2	Elektrody a jejich klasifikace	192
2.8.	Galvanické články	208
2.8.1	Základní vlastnosti galvanických článků	208
2.8.2	Klasifikace galvanických článků	211
2.8.3	Termodynamika galvanického článku	219
2.8.4	Teorie kapalinového potenciálu	222
2.8.5	Potenciometrie	225
2.8.6	Polarizace a příbuzné jevy	231
3.	SEZNAM POUŽITÉ A DOPORUČENÉ LITERATURY	250

1. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY VE VÍCESLOŽKOVÝCH SOUSTAVÁCH

1.1. Roztoky a jejich klasifikace



Čas ke studiu: 1 hodina



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popisovat klasifikaci roztoků
- vyjadřovat složení roztoků
- aplikovat souvislosti mezi různými koncentracemi roztoků



Výklad

Roztoky jsou homogenní soustavy, které obsahují minimálně dvě složky. Složka, která je v přebytku, se označuje jako **rozpouštědlo** (složka 1), složka, která vykazuje minoritní zastoupení, je **rozpuštěná látka** (značí se obvykle jako složka 2).

Roztoky vznikají **rozpouštěním** (látka, která se rozpouští je v jiném skupenství než rozpouštědlo) nebo **směšováním** (látka, která se rozpouští je ve stejném skupenství jako rozpouštědlo) – v literatuře se tato zásada vždy nedodržíje.

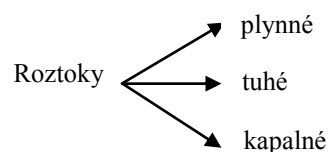
[Roztoky je možné rozdělit do několika skupin podle různých klasifikačních faktorů:](#)

a) charakter částic, kterými je roztok tvořen

Roztoky částic bez náboje - roztoky neelektrolytů - částice, z nichž se roztok skládá, jsou molekuly nebo atomy – podle toho rozlišujeme **roztoky molekulární a atomární**.

Roztoky částic nesoucích náboj – částice, z nichž se roztok skládá, jsou ionty - **iontové roztoky** – roztoky elektrolytů – jsou předmětem výkladu v části elektrochemie.

b) skupenství roztoku



Složení roztoků lze vyjádřit několika způsoby:

	Definice	Další vlastnosti
Hmotnostní zlomek látky i (poměr hmotnosti látky i k celkové hmotnosti směsi)	$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{n_i \cdot M_i}{\sum_i (n_i \cdot M_i)} [-]$	$w_i \cdot 100 = \text{hm.}\%$ $\sum_i w_i = 1$ M_imolární hmotnost složky i m_ihmotnost složky i n_ilátkové množství složky i Používá se pro roztoky tuhé, kapalné a plynné.
Molární zlomek látky i (poměr látkového množství látky i k látkovému množství směsi)	$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{m_i / M_i}{\sum_i (m_i / M_i)} [-]$	$x_i \cdot 100 = \text{mol.}\%$ $\sum_i x_i = 1$ Je-li popisována rovnováha mezi fází kapalnou a plynnou, označuje se molární zlomek složky ve fázi plynné y_i a molární zlomek složky ve fázi kapalné se značí x_i . Používá se pro roztoky tuhé, kapalné a plynné.
Objemový zlomek látky i (poměr parciálního objemu látky i k celkovému objemu směsi)	$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} [-]$	$\varphi_i \cdot 100 = \text{obj.}\%$ $\sum_i \varphi_i = 1$ Používá se hlavně v oblasti plynných roztoků.
Koncentrace látky i (poměr látkového množství látky i k objemu roztoku, molarita – laboratorní značení)	$c_i = \frac{n_i}{V} [\text{mol dm}^{-3}]$	Vobjem roztoku (objem směsi) Používá se pro roztoky kapalné a plynné. Závisí na teplotě.
Molalita rozpuštěné látky i (podíl látkového množství rozpuštěné látky i v roztoku a hmotnosti rozpouštědla)	$c_{M,i} = \frac{n_i}{m_{\text{rozp.}}} [\text{mol kg}^{-1}]$	$m_{\text{rozp.}}$hmotnost rozpouštědla Je definována pouze pro rozpuštěnou látku. Používá se v oblasti kapalných roztoků.
Hmotnostní koncentrace látky i (podíl hmotnosti látky i a objemu směsi)	$\rho_i = \frac{m_i}{V} [\text{g dm}^{-3}]$	Používá se v oblasti kapalných roztoků v rámci technologických aplikací.
Jednotky ppm a ppb	ppm = 10^{-4} hm.%, ppb = 10^{-7} hm.%	Používají se pro vyjádření velmi nízkých obsahů příměsových prvků v základní látce (v roztoku).

Souvislosti mezi jednotlivými způsoby vyjadřování obsahu složky ve směsi, vyplývají z jejich definice.

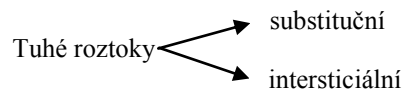
Plynné roztoky - nejjednodušší typ roztoku – plyny se mísí v každém poměru, a proto směs plynů, které chemicky nereagují, se chová vždy jako homogenní soustava = plynný roztok.

Podle chování plynných složek rozlišujeme:

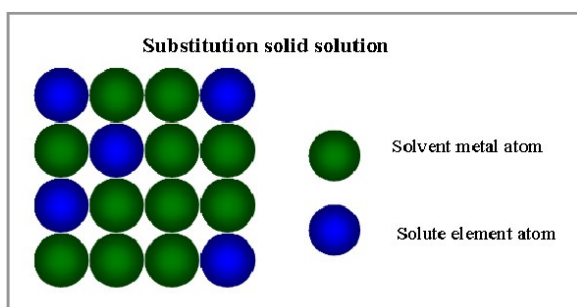
Ideální plynný roztok – pro tento roztok platí zákony pro ideální plyn a ideální plynné směsi (stavová rovnice ideálního plynu, Daltonův a Amagatův zákon).

Reálný plynný roztok – pro tento roztok platí stavové rovnice pro reálný plyn a reálné plynné směsi.

Tuhé roztoky – vznikají, když se plyn, kapalina nebo tuhá látka rozpouští v jiné tuhé látce. Největší význam mají tyto roztoky v metalurgii, aj.. Jedná se hlavně o slitiny kovů. Podle metalurgické terminologie jsou to krystalické fáze, které obsahují atomy **rozpouštědla (atomy základního kovu)** a atomy **rozpuštěné látky (atomy příměsi)**. Tuhý roztok má krystalickou mřížku, která je totožná s krystalickou mřížkou rozpouštědla (základního kovu). Atomy základního kovu jsou vždy umístěny v uzlových bodech krystalické mřížky tuhého roztoku. Podle toho, ve kterých místech jsou atomy rozpuštěné látky, rozlišujeme dvě kategorie tuhých roztoků:



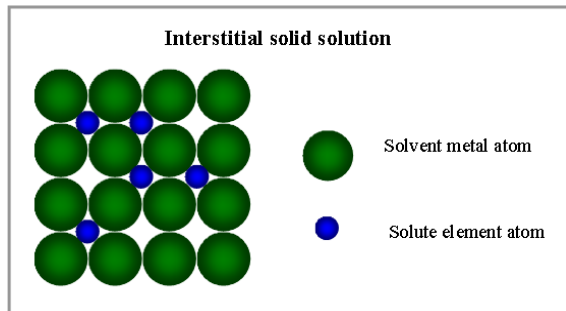
a) **Tuhý roztok substituční** – atomy obou složek, rozpouštědla i rozpuštěné látky jsou umístěny v uzlových bodech krystalické mřížky tuhého roztoku. Podmínkou vzniku tohoto roztoku je geometrická podobnost atomu základního kovu a atomu příměsi (blízké atomové poloměry), podobné chemické vlastnosti, blízká poloha v Mendělejevě tabulce prvků, aj. Schéma substitučního roztoku je na obr. 1.



Obr. 1 Schéma substitučního tuhého roztoku

Struktura substitučního roztoku může být **uspořádaná** (příměs substituuje pravidelně v určitých pozicích) a **neuspořádaná** (příměs substituuje nepravidelně).

- b) **Tuhý roztok intersticiální** – atomy příměsi obsazují intersticiální (vmezežené) polohy ve strukturním uspořádání základního kovu. Tuhé roztoky tohoto typu se vyznačují podstatnými rozdíly v rozměrech částic, jejich chemických vlastnostech, aj. Schéma intersticiálního tuhého roztoku je na obr. 2.



Obr. 2 Schéma intersticiálního tuhého roztoku

Podmínka vzniku tohoto roztoku je udávána v některých literaturách matematickou podmínkou mezi poloměrem atomu příměsi a poloměrem atomu základního kovu

$$\frac{r_{\text{příměsový prvek}}}{r_{\text{základní kov}}} \leq 0,59. \quad (1 - 1)$$

Jako intersticiální příměsi fungují velice často malé atomy nekovových prvků. **Technicky nejdůležitější intersticiální roztoky tvoří C v Fe.**

Kapalné roztoky (neelektrolytů) - vznikají rozpouštěním tuhé, kapalné, nebo plynné látky v jiné kapalné látce. Jsou ve fyzikální chemii vedle plynných roztoků nejdůležitější, a proto další výklad bude zaměřen na kapalné roztoky neelektrolytů (elektrolyty jsou součástí výkladu v elektrochemii).

Mezi plynnými a kapalnými roztoky existuje určitá analogie a určitý rozdíl:

- **Analogie mezi kapalnými a plynnými roztoky** - existuje model ideálního plynu a skutečně existují pouze reálné plyny, existuje model ideálního kapalného roztoku a existují pouze reálné kapalné roztoky.
- **Rozdíl mezi kapalnými a plynnými roztoky** - mezi částicemi ideálního plynného roztoku nepůsobí žádné síly. Mezi částicemi kapalných roztoků působí vždy kohézní síly (přitažlivé síly = soudržné síly = síly vzájemné interakce = síly, které částice poutají k sobě). Těmto silám odpovídají příslušné interakční energie = energie vzájemného působení částic. Interakční energie mezi částicemi i a j značíme ε_{i-j} .

Podle charakteru sil mezi částicemi kapalných roztoků rozlišujeme dvě kategorie kapalných roztoků:

- a) **ideální roztoky** – jsou to modelové roztoky (standardní roztoky), se kterými se prakticky neseťkáváme a se kterými srovnáváme chování skutečných roztoků. Některé skutečné roztoky se mohou ideálním roztokům velmi přibližovat.

Uvažujme **binární roztok** - obsahuje **rozpuštědlo (složka 1)** a **rozpuštěnou látku (složka 2)** – pro tyto roztoky platí: $\varepsilon_{1-1} = \varepsilon_{1-2} = \varepsilon_{2-2} \Rightarrow$ v ideálním roztoku částice na sebe působí stejnými silami bez ohledu na charakter částic. Náhrada jedné částice částicí jinou nevede k energetickým změnám. Interakční energie mezi stejnými a různými druhy částic se sobě rovnají.

Uvažujme **binární roztok, pro který platí**: molární zlomek rozpuštěné látky je velmi malý $\Rightarrow x_2 \ll 1 \Rightarrow x_2 \rightarrow 0 \Rightarrow$ molární zlomek rozpuštědla se blíží jedné $\Rightarrow x_1 \rightarrow 1$. Takový roztok se označuje jako **velmi zředěný roztok (nekonečně zředěný roztok = ideální roztok 2. druhu)** – je to standard, se kterým srovnáváme vlastnosti reálných roztoků - v tomto roztoku se projevují pouze kohézní síly mezi částicemi rozpuštědla a mezi částicemi rozpuštěné látky a rozpuštědla $\varepsilon_{1-1} = \varepsilon_{1-2}$.

- b) **reálné (skutečné) roztoky** $\varepsilon_{1-1} \neq \varepsilon_{1-2} \neq \varepsilon_{2-2} \Rightarrow$ interakční energie mezi stejnými a různými druhy částic se sobě nerovnají (kohézní síly mezi stejnými a různými částicemi nejsou stejné).

Kapalné roztoky můžeme popisovat pomocí empirických zákonů (je to jednoduchý a názorný klasický popis, který se dále nerozvíjí) nebo pomocí termodynamických veličin (termodynamických funkcí, stavových veličin – náročný popis s možností neustálého vývoje).



Řešené úlohy

Příklad 1.1.1

Slitina Pb-Sn obsahuje 20 hm. % Sb a 80 hm.% olova. Vypočtěte molární zlomky kovů ve slitině. Pro molární hmotnosti platí: $M_{Pb} = 207,21 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{Sb} = 121,75 \text{ g mol}^{-1}$

♦ Řešení

$$x_{Pb} = \frac{n_{Pb}}{n_{Pb} + n_{Sb}} = \frac{m_{Pb}/M_{Pb}}{m_{Pb}/M_{Pb} + m_{Sb}/M_{Sb}} = \frac{80/207,21}{80/207,21 + 20/121,75} = 0,701 \Rightarrow 70,1 \text{ mol\% Pb}$$

$$x_{Sb} = 1 - x_{Pb} = 1 - 0,701 = 0,299 \Rightarrow 29,9 \text{ mol\% Sb}$$

Příklad 1.1.2

Vypočítejte hmotnostní zlomky kovů ve slitině Pb – Sn, která obsahuje 20 mol.% cínu. Pro molární hmotnosti platí: $M_{Pb} = 207,21 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{Sn} = 118,69 \text{ g mol}^{-1}$

♦ Řešení

$$w_{Pb} = \frac{m_{Pb}}{m_{Pb} + m_{Sn}} = \frac{n_{Pb} \cdot M_{Pb}}{n_{Pb} \cdot M_{Pb} + n_{Sn} \cdot M_{Sn}} = \frac{x_{Pb} \cdot M_{Pb}}{x_{Pb} \cdot M_{Pb} + x_{Sn} \cdot M_{Sn}}$$

$$w_{Pb} = \frac{0,8 \cdot 207,21}{0,8 \cdot 207,21 + 0,2 \cdot 118,69} = 0,874 \Rightarrow 87,4 \text{ hm.\% Pb}$$

$$w_{Sn} = 1 - w_{Pb} = 1 - 0,874 = 0,126 \Rightarrow 12,6 \text{ hm.\% Sn}$$

Příklad 1.1.3

Hustota vodného roztoku $ZnCl_2$, který obsahuje 350 g $ZnCl_2$ v roztoku o objemu 739,5 ml je rovna $1,352 \text{ g cm}^{-3}$ při teplotě 20°C . Vypočítejte molalitu, molaritu a molární zlomek $ZnCl_2$ v uvedeném roztoku. $M(ZnCl_2) = 136,28 \text{ g mol}^{-1}$, $M(H_2O) = 18,01 \text{ g mol}^{-1}$.

♦ Řešení

$$c_{ZnCl_2} = \frac{n_{ZnCl_2}}{V} = \frac{350/136,28}{739,5} = 0,003473 \text{ mol cm}^{-3} = 3,473 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{M, ZnCl_2} = \frac{n_{ZnCl_2}}{m_{H_2O}} = \frac{350/136,28}{739,5 \cdot 1,352 - 350} = 0,003952 \text{ mol g}^{-1} = 3,952 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$x_{ZnCl_2} = \frac{n_{ZnCl_2}}{n_{ZnCl_2} + n_{H_2O}} = \frac{350/136,28}{350/136,28 + (739,5 \cdot 1,352 - 350)/18,02} = 0,0664$$

Příklad 1.1.4

Vypočítejte, kolik chloridu sodného musíme navážit do 1 odměrné baňky, aby po doplnění vodou ke značce při teplotě 15°C vznikl roztok o molalitě $c_{M, NaCl} = 2 \text{ mol kg}^{-1}$. Jakou bude mít vzniklý roztok molaritu? Hustota roztoku je rovna $1,0775 \text{ g cm}^{-3}$. $M(NaCl) = 58,45 \text{ g mol}^{-1}$, $M(H_2O) = 18,01 \text{ g mol}^{-1}$.

♦ Řešení

Hmotnost roztoku v 1 litrové odměrce..... $m_{\text{roztok}} = 1,0775 \cdot 1000 = 1077,5 \text{ g}$
 (1000+2·58,45) gramů roztoku..... 112,78 g NaCl
 1077,5 g roztoku..... g NaCl

$x = 112,78 \text{ g NaCl} \Rightarrow$ **do 1 litrové odměrky musíme navázat 112,78 g NaCl, abychom připravili roztok o molalitě** $c_{M,NaCl} = 2 \text{ mol kg}^{-1}$.

Výpočet molarity vzniklého roztoku: $c_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{V} = \frac{112,78/58,45}{1} = 1,9295 \text{ mol dm}^{-3}$

Příklad 1.1.5

Vypočítejte, kolik vody a kapalné složky M je třeba k přípravě 1000 g roztoku vody a složky A při teplotě 20°C o složení: $M_A = 32 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{H_2O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$.

- a) $x_A = 0,1$
 b) $\varphi_A = 0,1$
 c) $c_A = 2 \text{ mol dm}^{-3}$

♦ Řešení

a) $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_{H_2O}} = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_{H_2O}/M_{H_2O}}$

$0,1 = \frac{m_A/32}{m_A/32 + (1000 - m_A)/18} \Rightarrow m_A = 165 \text{ g}, m_{H_2O} = 1000 - 165 = 835 \text{ g}$

b) $\varphi_A = \frac{V_A}{V_A + V_{H_2O}} = \frac{m_A/\rho_A}{m_A/\rho_A + m_{H_2O}/\rho_{H_2O}}$

$0,1 = \frac{m_A/0,791}{m_A/0,791 + (1000 - m_A)/0,998} \Rightarrow m_A = 80,94 \text{ g}, m_{H_2O} = 1000 - 81 = 919 \text{ g}$

(objem roztoku je roven součtu objemu čistých složek \Rightarrow **ideální roztok**)

c) $c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A/M_A}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{1000 - m_A}{\rho_{H_2O}}}$

$2 = \frac{m_A/32}{\left(\frac{m_A}{0,791} + \frac{1000 - m_A}{0,998}\right) \cdot 10^{-3}} \Rightarrow m_A = 65,2 \text{ g}, m_{H_2O} = 1000 - 65,2 = 934,8 \text{ g}$

(objem roztoku je roven součtu objemu čistých složek \Rightarrow **ideální roztok**)



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Roztoky jsou homogenní soustavy, které obsahují minimálně dvě složky.

Složení roztoků lze vyjádřit několika způsoby – hmotnostní zlomek, molární zlomek, objemový zlomek, koncentrace látkového množství, molalita

Kapalné roztoky se podle kohézních sil mezi jednotlivými složkami rozdělují na roztoky ideální a reálné.

V ideálním roztoku částice na sebe působí stejnými silami bez ohledu na charakter částic. Náhrada jedné částice částicí jinou nevede k energetickým změnám. Interakční energie mezi stejnými a různými druhy částic se sobě rovnají.



Otázky k probranému učivu

1. Charakterizujte způsoby zastoupení složky v roztoku.
2. Popište klasifikaci roztoků.
3. Definujte rozdílné a analogické vlastnosti kapalných a plyných roztoků.
4. Charakterizujte ideální a reálný kapalný roztok.

1.2. Empirické zákony popisující roztoky – Raoultův a Henryho zákon



Čas ke studiu: 1 hodina



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat Raoultův zákon a jeho souvislosti
- definovat Henryho zákon a jeho souvislosti
- charakterizovat anorganické kapalně roztoky pomocí empirických zákonů



Výklad

a) **RAOULTŮV ZÁKON** je empirický zákon, který je definován na základě vypařování kapalného roztoku. Podle Raoultova zákona platí: **ideální roztok je takový roztok, který přesně splňuje Raoultův zákon.**

Formulace Raoultova zákona - tlak par kterékoliv složky nad ideálním roztokem je přímo úměrný molárnímu zlomku složky v roztoku.

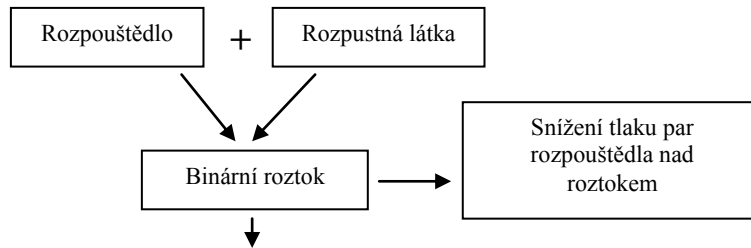
$$p_i = p_i^{\circ} \cdot x_i \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 2)$$

p_iparciální tlak složky i nad roztokem při teplotě T

p_i° tlak nasycených par čisté kapalně složky i při teplotě T – tlak par složky nad čistou kapalnou složkou při teplotě T (rovnovážný tlak par nad kapalinou v uzavřené nádobě při teplotě T)

x_imolární zlomek složky i v roztoku

a) schématické odvození Raoultova zákona



Ustavení fázové rovnováhy - v určitém čase se vypaří právě tolik molekul rozpouštědla (n_1'), kolik jich zkondenzuje (n_1'')

$$n_1' = k' \cdot x_1 \qquad n_1'' = k'' \cdot p_1$$

$$n_1' = n_1''$$

$$p_1 = \frac{k'}{k''} \cdot x_1 = k \cdot x_1 \Rightarrow \text{pro } x_1 = 1 \text{ platí } k = p_1^o \Rightarrow$$

$$\underline{p_1 = p_1^o \cdot x_1}$$

b) termodynamické odvození Raoultova zákona

Podmínka fázové rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází ve vícesložkových soustavách: $(\mu_i)^l = (\mu_i)^g$

Chemický potenciál složky i v ideální plynné směsi $(\mu_i)^g$:

$$(\mu_i)^g = \mu_{m,i}^o + RT \ln \frac{p_i}{p^o} = G_{m,i}^o + RT \ln \frac{y_i \cdot p}{p^o} = G_{m,i}^o + RT \ln \frac{p_i}{p^o}$$

$p_i = y_i \cdot p$ parciální tlak složky i v ideální plynné směsi

$G_{m,i}^o = \mu_{m,i}^o$ molární Gibbsova energie (chemický potenciál) složky i v příslušném standardním stavu - standardní stav představuje čistá složka i ve stavu ideálního plynu při teplotě T a standardním tlaku p^o

Chemický potenciál složky i v ideálním kapalném roztoku $(\mu_i)^l$:

$$(\mu_i)^l = G_{m,i}^* + RT \ln x_i = \mu_{m,i}^* + RT \ln x_i$$

x_i molární zlomek složky i v kapalném roztoku

$G_{m,i}^* = \mu_{m,i}^*$ molární Gibbsova energie (chemický potenciál) složky i v příslušném standardním stavu - standardní stav představuje čistá kapalná složka i při teplotě T a tlaku soustavy p

$$(\mu_i)^g = G_{m,i}^o + RT \ln \frac{p_i}{p^o} = (\mu_i)^l = G_{m,i}^* + RT \ln x_i$$

$$G_{m,i}^* - G_{m,i}^o = RT \ln \frac{p_i}{p^o} - RT \ln x_i$$

Vyjádření rozdílu $(G_{m,i}^o - G_{m,i}^*)$ (rozdíl Gibbsových energií ve standardních stavech)

Podmínka rovnováhy mezi kapalnou a plynnou složkou i při teplotě T a tlaku nasycených par čisté kapalně látky p_i^o

$$G_m^l(T, p_i^o) = G_m^g(T, p_i^o)$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$

Pro kapalnou fází platí:

$$G_m^l(T, p) = G_{m,i}^* = G_m^l(T, p_i^o) + \int_{p_i^o}^p V_m^l dp$$

Pro plynnou fází platí:

$$G_m^g(T, p^o) = G_{m,i}^o = G_m^g(T, p_i^o) + \int_{p_i^o}^{p^o} V_m^g dp = G_m^g(T, p_i^o) + RT \ln \frac{p^o}{p_i^o}$$

$$G_{m,i}^* - G_{m,i}^o = G_m^l(T, p_i^o) + \int_{p_i^o}^p V_m^l dp - G_m^g(T, p_i^o) - \int_{p_i^o}^{p^o} V_m^g dp \cong -RT \int_{p_i^o}^{p^o} V_m^g dp = RT \ln \frac{p_i^o}{p^o}$$

Molární objem kapalně fáze je mnohem menší než molární objem fáze plynné $\Rightarrow V_m^l \ll V_m^g$

$$G_{m,i}^* - G_{m,i}^o = RT \ln \frac{p_i}{p^o} - RT \ln x_i = RT \ln \frac{p_i}{p^o}$$

$$RT \ln \frac{p_i}{p^o} - RT \ln x_i = RT \ln \frac{p_i}{p^o} \Rightarrow p_i = x_i \cdot p_i^o$$

Binární roztok:

- podle Raoultova zákona platí:

$$p_1 = p_1^o \cdot x_1 = p_1^o \cdot (1 - x_2) = p_1^o - p_1^o \cdot x_2 \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 3)$$

$$x_2 = \frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} \quad (1 - 4)$$

⇒ **relativní snížení tlaku par rozpouštědla nad ideálním roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky.** Toto vyjádření lze rovněž považovat za definici ideálního roztoku podle Raoultova zákona.

Raoultův zákon popisuje fázovou rovnováhu kapalným roztok - pára za předpokladu, že plynná fáze je stavově ideální a kapalná fáze se chová jako ideální roztok ⇒ můžeme vyjádřit celkový tlak nad roztokem podle Daltonova zákona ⇒ **společné uplatnění Raoultova a Daltonova zákona při popisu ideálního roztoku:**

1. souvislost mezi složením kapalného roztoku a celkovým tlakem nad roztokem

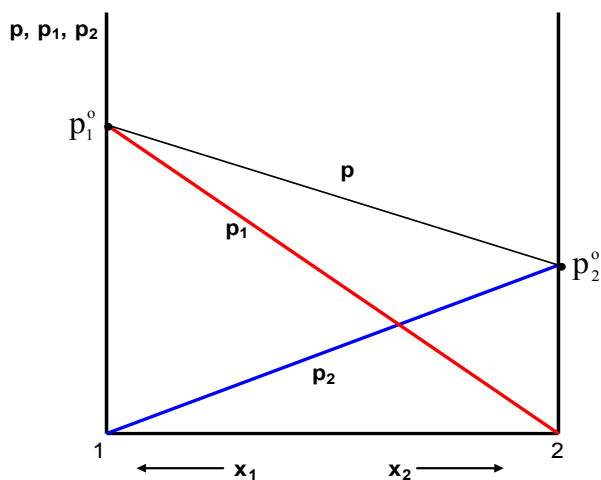
$$p = p_1 + p_2 \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 5)$$

$$p = x_1 \cdot p_1^o + x_2 \cdot p_2^o = x_1 \cdot p_1^o + (1 - x_1) p_2^o = x_1 \cdot p_1^o + p_2^o - x_1 \cdot p_2^o = (p_1^o - p_2^o) \cdot x_1 + p_2^o$$

$$p = x_1 \cdot p_1^o + x_2 \cdot p_2^o = (p_2^o - p_1^o) \cdot x_2 + p_1^o \quad (1 - 6)$$

⇒ **jak parciální tlaky obou složek, tak i jejich součet jsou lineárními funkcemi jednoho z obou molárních zlomků**

Z uvedených vztahů vyplývá tzv. grafické znázornění RZ – viz obr. 3.



Obr. 3 Grafické znázornění Raoultova zákona

2. souvislost mezi složením plynné a kapalně fáze

y_1, y_2, \dots molární zlomky složek v plynné fázi

$$p_1 = y_1 \cdot p \quad T = \text{konst.} \quad (1-7)$$

$$p = x_1 \cdot p_1^o + x_2 \cdot p_2^o = x_1 \cdot p_1^o + (1 - x_1) \cdot p_2^o = (p_1^o - p_2^o) \cdot x_1 + p_2^o \quad (1-8)$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 \cdot p_1^o}{(p_1^o - p_2^o) \cdot x_1 + p_2^o} \quad (1-9)$$

$$p = x_1 \cdot p_1^o + x_2 \cdot p_2^o = (1 - x_2) \cdot p_1^o + x_2 \cdot p_2^o = (p_2^o - p_1^o) \cdot x_2 + p_1^o \quad (1-10)$$

Spojením rovnice dostaneme:

$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{x_2 \cdot p_2^o}{(p_2^o - p_1^o) \cdot x_2 + p_1^o} \quad (1-11)$$

\Rightarrow **funkční závislosti $y_1 = f(x_1)$, $y_2 = f(x_2)$ nepředstavují lineární závislost, zobrazují se křivkou \Rightarrow z této poslední rovnice je patrné, že vztah mezi složením plynné fáze a složením fáze kapalně není lineární – tyto závislosti mají význam pro destilační diagramy.**

3. souvislost mezi celkovým tlakem a složením plynné fáze $p = f(y_1)$, $p = f(y_2)$

$$p = x_1 \cdot p_1^o + x_2 \cdot p_2^o = x_1 \cdot p_1^o + (1 - x_1) p_2^o = x_1 \cdot p_1^o + p_2^o - x_1 \cdot p_2^o \quad T = \text{konst.} \quad (1-12)$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 \cdot p_1^o}{p} \quad (1-13)$$

$$p = x_1 \cdot p_1^o + p_2^o - \frac{y_1 \cdot p}{p_1^o} \cdot p_2^o = y_1 \cdot p + p_2^o - \frac{y_1 \cdot p}{p_1^o} \cdot p_2^o \quad (1-14)$$

$$p - y_1 \cdot p + \frac{y_1 \cdot p}{p_1^o} \cdot p_2^o = p_2^o \quad (1-15)$$

$$p \cdot (1 - y_1 + \frac{y_1}{p_1^o} \cdot p_2^o) = p_2^o \quad (1-16)$$

$$p = \frac{p_2^o}{(1 - y_1 + \frac{y_1}{p_1^o} \cdot p_2^o)} = \frac{p_1^o \cdot p_2^o}{(p_1^o - y_1 \cdot p_1^o + y_1 \cdot p_2^o)} = \frac{p_1^o \cdot p_2^o}{p_1^o - y_1 \cdot (p_1^o - p_2^o)} \quad (1-17)$$

Obdobně lze odvodit funkční závislost $p = f(y_2)$

$$p = \frac{p_1^o}{(1 - y_2 + \frac{y_2}{p_2^o} \cdot p_1^o)} = \frac{p_1^o \cdot p_2^o}{(p_2^o - y_2 \cdot p_2^o + y_2 \cdot p_1^o)} = \frac{p_1^o \cdot p_2^o}{p_2^o - y_2 \cdot (p_2^o - p_1^o)} \quad (1-18)$$

\Rightarrow **funkční závislosti $p = f(y_1)$, $p = f(y_2)$ nepředstavují lineární závislost \Rightarrow z této poslední rovnice je patrné, že vztah mezi celkovým tlakem a složením plynné fáze není lineární – tyto závislosti mají význam pro destilační diagramy.**

4. souvislost mezi složením plynné a kapalně fáze mezi dvěma složkami

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{p_1}{p \cdot x_1} = \frac{x_1 \cdot p_1^o}{p \cdot x_1} = \frac{p_1^o}{p} = \alpha_{1,2} \quad (1-19)$$

$$\frac{y_2}{x_2} = \frac{p_2}{p \cdot x_2} = \frac{x_2 \cdot p_2^o}{p \cdot x_2} = \frac{p_2^o}{p} = \alpha_{1,2}$$

$\alpha_{1,2}$ relativní těkavost (separační faktor) – v ideálních soustavách za stálé teploty je konstantní

b) **HENRYHO ZÁKON** – empirický zákon, byl odvozen na základě sledování rozpustnosti plynů v kapalinách. Soustava složená z kapaliny a plynu, který s ní chemicky nereaguje, avšak se v ní rozpouští, má dvě složky a dvě fáze \Rightarrow podle Gibbsova fázového zákona má dva stupně volnosti \Rightarrow je-li daný tlak a teplota plynu, je tím určené rovnovážné složení kapalně fáze, které udává rozpustnost plynu v kapalině.

- formulace Henryho zákona - **rozpustnost plynné látky, která je stavově ideální, je za dané teploty přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem.**

- používají se různé formy zápisu

$$x_i = K_{H,i} \cdot p_i, \quad (1-20)$$

$$x_i = \frac{1}{k_i} \cdot p_i, \quad (1-21)$$

$$c_i = k_i' \cdot p_i \quad T = \text{konst.} \quad (1-22)$$

p_iparciální tlak plynu nad roztokem

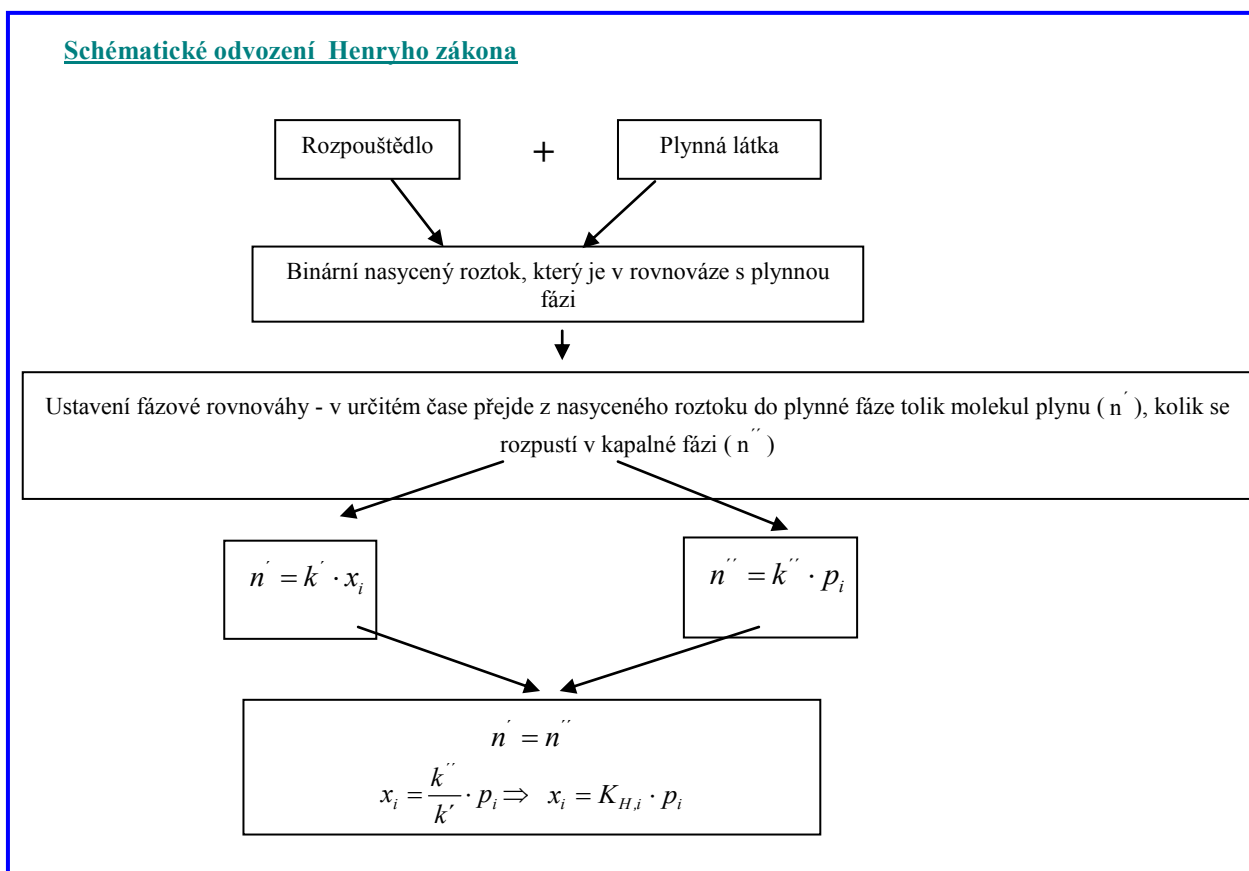
x_imolární zlomek složky i v roztoku

c_imolární koncentrace látky i v roztoku

$K_{H,i}$, k_i , k_i' Henryho konstanta - v podstatě udává informaci o rozpustnosti plynu v kapalině.

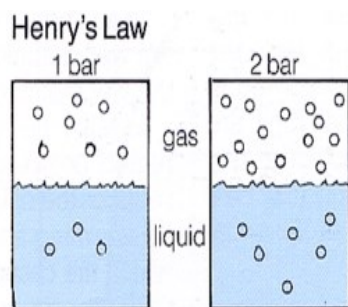
Henryho konstanta závisí na charakteru plynu, rozpouštědla, na teplotě, zanedbatelně závisí na tlaku. Henryho konstanta je pro uvažovanou soustavu a danou teplotu konstanta.

Jednotlivé Henryho konstanty mají stejné vlastnosti ale jiný rozměr.



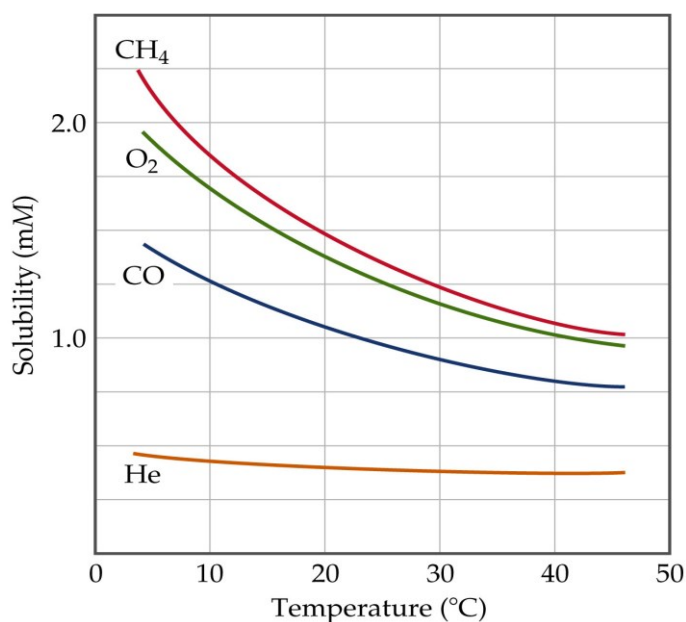
Závislost rozpustnosti plynné látky na vybraných činitelích:

- **vliv tlaku na rozpustnost plynu** - tlak má dominantní vliv - s rostoucím tlakem roste rozpustnost plynu – viz obr. 4. Lineární závislost mezi koncentrací rozpuštěného plynu a parciálním tlakem plynu platí pouze **v oblasti nízkých a středních tlaků, při vysokých tlacích je nutno přihlédnout k neideálnímu chování plynné fáze.**



Obr. 4 Vliv tlaku na rozpustnost plynné látky

- **vliv teploty na rozpustnost** – **rozpustnost plynů se s teplotou značně mění** – vliv rozpustnosti na teplotě je dán závislostí Henryho konstanty na teplotě - závislost rozpustnosti na teplotě závisí na tom, zda rozpouštění je exotermickým nebo endotermickým jevem. Ve většině případů je rozpouštění plynů v kapalinách exotermickým dějem, proto rozpustnost s rostoucí teplotou klesá (např. CO_2 , nebo CH_4 ve vodě) – viz obr. 5.



Obr. 5 Vliv teploty na rozpustnost plynné látky ve vodě

- **rozpustnost plynné látky závisí na charakteru plynu** – závislost na charakteru plynu je dána změnou Henryho konstanty,
- **rozpustnost plynné látky v závislosti na přítomnosti dalších plynných složek** \Rightarrow pokud se plynná fáze chová ideálně (nízké a střední tlaky), pak platí všeobecná forma Henryho zákona \Rightarrow **Henryho zákon platí v určitém zjednodušení pro každou složku nezávisle na přítomnosti ostatních složek,**
- **závislost rozpustnosti na charakteru kapalné látky** – je dána změnou Henryho konstanty,
- **rozpustnost plynné látky závisí na koncentraci solí** ve vodném roztoku – ve většině případů přítomnost soli snižuje rozpustnost plynné látky ve vodě \Rightarrow **vysolovací efekt** – této skutečnosti se využívá při přípravě uzavíracích roztoků pro plynoměrné byrety

- přítomnost soli může i zvyšovat rozpustnost plynné látky ve vodě \Rightarrow **vsolovací efekt**.

Další možnosti vyjádření rozpustnosti plynu v kapalině:

- kromě Henryho konstanty lze rozpustnost plynu vyjádřit **jako objem plynu, který se rozpustil v jednotkovém objemu rozpouštědla**.
- podle způsobu, jakým je definován objem rozpuštěného plynu, se definují 2 absorpční koeficienty.

Bunsenův absorpční koeficient α

$$\alpha = \frac{V_{i,273,15}}{V_{rozp.}}, \quad (1 - 23)$$

$$V_{i,273,15} = \frac{n_i \cdot RT_o}{p_i}. \quad (1 - 24)$$

$V_{i,273,15}$objem rozpuštěného plynu, který je přepočten na normální teplotu 273,15 K a parciální tlak plynu p_i při rozpouštění

$V_{rozp.}$ objem rozpouštědla za dané teploty

n_ilátkové množství rozpuštěného plynu

T_onormální teplota

p_iparciální tlak plynu

Ostwaldův absorpční koeficient β

$$\beta = V_i/V_{rozp.}, \quad (1 - 25)$$

$$V_i = \frac{n_i \cdot RT}{p_i}. \quad (1 - 26)$$

V_i objem plynu vyjádřený při teplotě T a tlaku rozpouštění

$V_{rozp.}$objem rozpouštědla za dané teploty

Pro vzájemnou souvislost mezi absorpčními koeficienty platí:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{T_0}{T} = \frac{273,15}{T}. \quad (1 - 27)$$

Souvislost mezi Henryho konstantou a absorpčními koeficienty:

a) pro Ostwaldův absorpční koeficient

$$p_i = k_i \cdot x_i = k_i \cdot \frac{n_i}{n_i + n_1} \cong k_i \cdot \frac{n_i}{n_1}, \quad (1 - 28)$$

n_ilátkové množství rozpuštěného plynu

n_llátkové množství kapalného rozpouštědla

$$\beta = \frac{V_i}{V_{rozp.}} = n_i \cdot \frac{RT}{p_i \cdot V_{rozp.}} \Rightarrow n_i = \frac{\beta \cdot p_i \cdot V_{rozp.}}{R \cdot T}, \quad (1 - 29)$$

$$n_l = \frac{V_{rozp.}}{V_1^o}, \quad (1 - 30)$$

V_1^o molární objem kapalného rozpouštědla

$$p_i = k_i \cdot \frac{n_i}{n_l} = k_i \cdot \frac{\beta \cdot p_i \cdot V_{rozp.}}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{\frac{V_{rozp.}}{V_1^o}} = k_i \cdot \frac{\beta \cdot p_i \cdot V_1^o}{R \cdot T} \Rightarrow k_i \cdot \beta = \frac{R \cdot T}{V_1^o}. \quad (1 - 31)$$

b) Bunsenův absorpční koeficient

$$k_i \cdot \alpha = \frac{R \cdot T_o}{V_1^o}. \quad (1 - 32)$$

Význam Henryho zákona v termodynamice roztoků:

- v termodynamice roztoků je upřednostňována tato formulace - parciální tlak plynné látky nad kapalným roztokem je úměrný molárnímu zlomku plynu rozpuštěného v kapalné fázi.

$$p_i = k_i \cdot x_i \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 33)$$

⇒ Henryho zákon platí nejen pro soustavu plyn – kapalina, ale popisuje chování rozpuštěných látek ve velmi zředěných roztocích. Je limitním zákonem, kterým se řídí všechny rozpuštěné látky při velkých zředěních – ve velmi zředěných roztocích (nekonečně zředěných roztocích).

Vlastnosti rozpuštěné látky ve velmi zředěných roztocích popisujeme pomocí Henryho zákona – proto je označován jako zákon pro rozpuštěné látky.

Vlastnosti rozpouštědla v nekonečně zředěných roztocích popisujeme zákonem Raoultovým – je označován jako zákon pro rozpouštědlo.



Řešené úlohy

Příklad 1.2.1

Směs 70 hm. % benzenu a 30 hm. % toluenu kondenzuje při teplotě 95 °C. Vypočítejte celkový tlak, molární a hmotnostní zlomky složek v kapalné fázi. Tlak nasycené páry benzenu za uvedené teploty je 156 kPa a tlak nasycené páry toluenu je 63 kPa. Směs benzen-toluen se chová jako ideální roztok a plynná fáze nad roztokem je stavově ideální.

♦ Řešení

Benzen C_6H_6 ($M(C_6H_6) = 78,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).....dále označeno indexem 1

Toluen C_7H_8 ($M(C_7H_8) = 94,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).....dále označeno indexem 2

$$w_1(g) = 0,7$$

$$w_2(g) = 0,3$$

$$p_1^0 = 156 \text{ kPa} = 156000 \text{ Pa}$$

$$p_2^0 = 63 \text{ kPa} = 63000 \text{ Pa}$$

$$p = ?$$

$$w_1(l) = ?$$

$$w_2(l) = ?$$

$$x_1 = ?$$

$$x_2 = ?$$

1. Přepočítáme složení obou složek v plynné fázi z hmotnostních zlomků na zlomky molární:

$$y_1 = \frac{\frac{w_1}{M_1}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} = \frac{\frac{0,7}{78,11}}{\frac{0,7}{78,11} + \frac{0,3}{94,11}} = 0,738$$

$$y_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} = \frac{\frac{0,3}{94,11}}{\frac{0,7}{78,11} + \frac{0,3}{94,11}} = 0,262$$

2. Vyjádříme Raoultův zákon pro obě složky:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = 156000 \cdot x_1$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_2 = 63000 \cdot x_2$$

3. Vyjádříme Daltonův zákon pro obě složky:

$$p_1 = p \cdot y_1 = p \cdot 0,738$$

$$p_2 = p \cdot y_2 = p \cdot 0,262$$

4. Spojíme Raoultův a Daltonův zákon:

$$p_1^0 \cdot x_1 = p \cdot y_1$$

$$p_2^0 \cdot x_2 = p \cdot y_2$$

po dosazení:

$$156000 \cdot x_1 = p \cdot 0,738$$

$$63000 \cdot x_2 = p \cdot 0,262$$

Obě rovnice vydělíme – zbavíme se tak neznámé hodnoty celkového tlaku p a dále využijeme vztahu

$x_1 + x_2 = 1$. Pak:

$$\frac{156000 \cdot x_1}{63000 \cdot x_2} = \frac{0,738}{0,262}$$

$$\frac{156000 \cdot (1 - x_2)}{63000 \cdot x_2} = \frac{0,738}{0,262}$$

$$x_2 = 0,468$$

$$x_1 = 0,532$$

5. Přepočítáme složení obou složek v kapalně fázi z molárních zlomků na zlomky hmotnostní:

$$w_1(l) = \frac{x_1 \cdot M_1}{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2} = \frac{0,532 \cdot 78,11}{0,532 \cdot 78,11 + 0,468 \cdot 94,11} = 0,485$$

$$w_2(l) = \frac{x_2 \cdot M_2}{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2} = \frac{0,468 \cdot 94,11}{0,532 \cdot 78,11 + 0,468 \cdot 94,11} = 0,515$$

6. Pomocí Raoultova zákona vypočítáme parciální tlaky obou složek:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = 156000 \cdot 0,532 = 82992 \text{ Pa}$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_2 = 63000 \cdot 0,468 = 29484 \text{ Pa}$$

7. Pomocí Daltonova zákona vypočítáme celkový tlak, který je dán jako součet jednotlivých parciálních tlaků:

$$p = p_1 + p_2 = 82992 + 29484 = 112476 \text{ Pa}$$

Příklad 1.2.2

Vypočítejte složení kapalně a parní fáze, které jsou v rovnováze u systému acetonitril – nitromethan při 60 °C za tlaku 33,5 kPa. Tenze par čistého acetonitrilu je za uvedené teploty 49,1 kPa a čistého nitromethanu 23,8 kPa. Předpokládejte platnost Raoultova a Daltonova zákona.

♦ Řešení

Acetonitril CH_3CN ($M(\text{CH}_3\text{CN}) = 41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).....dále označeno indexem 1

Nitromethan CH_3NO_2 ($M(\text{CH}_3\text{NO}_2) = 61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).....dále označeno indexem 2

$$p_1^0 = 49,1 \text{ kPa} = 49100 \text{ Pa}$$

$$p_2^0 = 23,8 \text{ kPa} = 23800 \text{ Pa}$$

$$p = 33,5 \text{ kPa} = 33500 \text{ Pa}$$

$$x_1 = ?$$

$$x_2 = ?$$

$$y_1 = ?$$

$$y_2 = ?$$

1. Vyjádříme Raoultův zákon pro obě složky:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = 49100 \cdot x_1$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_2 = 23800 \cdot x_2$$

2. Využijeme znalosti, že celkový tlak je dán součtem jednotlivých parciálních tlaků (Daltonův zákon) a dále použijeme vztah $x_1 + x_2 = 1$ k eliminaci proměnných. Pak:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot (1 - x_1)$$

po dosazení:

$$33500 = 49100 \cdot x_1 + 23800 \cdot (1 - x_1)$$

$$x_1 = 0,383$$

$$x_2 = 0,617$$

3. Pomocí Raoultova zákona vypočítáme parciální tlaky obou složek:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = 49100 \cdot 0,383 = 18805,3 \text{ Pa}$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_2 = 23800 \cdot 0,617 = 14684,6 \text{ Pa}$$

4. Pomocí Daltonova zákona vypočítáme složení plynné fáze:

$$p_1 = p \cdot y_1$$

$$p_2 = p \cdot y_2$$

po vyjádření a dosazení pak:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{18805,3}{33500} = 0,562$$

$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{14684,6}{33500} = 0,438$$

Příklad 1.2.3

Kolik gramů oxidu uhličitého je rozpuštěno v 1 dm³ sodovky při teplotě 20 °C v případě, že parciální tlak CO₂ nad sodovkou je 100 kPa. Jaký objem by tento rozpuštěný CO₂ zaujímal při teplotě 15 °C a tlaku 100 kPa? Henryho konstanta oxidu uhličitého při teplotě 20 °C je 144 MPa a hustota vody při teplotě 20 °C je 998,22 kg/m³.

♦ **Řešení**

Oxid uhličitý CO₂ (M(CO₂) = 44 g.mol⁻¹)

Voda H₂O (M(H₂O) = 18 g.mol⁻¹)

V_{H₂O} = 1 dm³ = 0,001 m³

T = 15 °C = 288,15 K

P_{CO₂} = 100 kPa = 100000 Pa

p = 100 kPa = 100000 Pa

K_H(CO₂) = 144 MPa = 144.10⁶ Pa

ρ_{H₂O} = 998,22 kg/m³

m_{CO₂} = ?

1. Pomocí Henryho zákona vypočítáme molární zlomek oxidu uhličitého v kapalně fázi:

$$p_{CO_2} = K_H(CO_2) \cdot x_{CO_2}$$

$$x_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{K_H(CO_2)} = \frac{100000}{144 \cdot 10^6} = 6,94 \cdot 10^{-4}$$

2. Z definice molárního zlomku vypočítáme hmotnost oxidu uhličitého:

$$x_{CO_2} = \frac{\frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}}{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}} = \frac{\frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}}{\frac{\rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}{M_{H_2O}}}$$

po úpravě a dosazení:

$$m_{CO_2} = \frac{M_{CO_2} \cdot \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O} \cdot x_{CO_2}}{M_{H_2O}} = \frac{44 \cdot 10^{-3} \cdot 998,22 \cdot 0,001 \cdot 6,94 \cdot 10^{-4}}{18 \cdot 10^{-3}} = 0,001693 \text{ kg} = 1,693 \text{ g}$$

3. Hmotnost oxidu uhličitého nyní přepočítáme na objem pomocí stavové rovnice ideálního plynu:

$$p \cdot V_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot R \cdot T$$

po úpravě a dosazení:

$$V_{CO_2} = \frac{\frac{m_{CO_2} \cdot R \cdot T}{M_{CO_2}}}{p} = \frac{\frac{1,698 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 288,15}{44 \cdot 10^{-3}}}{100000} = 0,0009218 \text{ m}^3 = 921,8 \text{ cm}^3$$

Příklad 1.2.4

V jednodlitrové sifonové láhvi je 0,75 dm³ vody o teplotě 20 °C, parní prostor má objem 0,25 dm³. Vypočítejte hmotnost CO₂ v gramech, která se rozpustí ve vodě při přípravě sodovky. Předpokládejte, že z bombičky přejde do sifonové láhve 5 g CO₂. Určete rovněž tlak v sifonové láhvi. Henryho konstanta pro rozpustnost CO₂ ve vodě při 20 °C je 144 MPa. K výpočtu p-V-T chování oxidu uhličitého v parní fázi použijte stavovou rovnici ideálního plynu.

♦ **Řešení**

Oxid uhličitý CO₂ (M(CO₂) = 44 g.mol⁻¹)

Voda H₂O (M(H₂O) = 18 g.mol⁻¹)

V_{H₂O} = 0,75 dm³ = 0,00075 m³

T = 20 °C = 293,15 K

$$\begin{aligned}
 V_{(g)} &= 0,25 \text{ dm}^3 = 0,00025 \text{ m}^3 \\
 m_{\text{CO}_2} (\text{bombička} \rightarrow \text{láhev}) &= 5 \text{ g} \\
 K_H(\text{CO}_2) &= 144 \text{ MPa} = 144 \cdot 10^6 \text{ Pa} \\
 \rho_{\text{H}_2\text{O}} &= 998,22 \text{ kg/m}^3 \\
 p &= ? \\
 m_{\text{CO}_2} &= ?
 \end{aligned}$$

1. Objem sifonové láhve V zaujímá kapalná fáze o objemu $V(l)$ a parní fáze o objemu $V(g)$. Oxid uhličitý se rozdělí do obou fází. Pro celkové látkové množství oxidu uhličitého v sifonové láhvi platí:

$$n_{\text{CO}_2}(\text{celk.}) = n_{\text{CO}_2}(g) + n_{\text{CO}_2}(l)$$

2. Oxid uhličitý přítomný v parní fázi bude vykazovat parciální tlak:

$$p_{\text{CO}_2}(g) = \frac{n_{\text{CO}_2}(g) \cdot R \cdot T}{V(g)}$$

3. Oxid uhličitý přítomný v kapalně fázi bude vykazovat parciální tlak:

$$p_{\text{CO}_2}(l) = x_{\text{CO}_2} \cdot K_H(\text{CO}_2) = K_H(\text{CO}_2) \frac{n_{\text{CO}_2}(l)}{n_{\text{CO}_2}(l) + n_{\text{H}_2\text{O}}} = K_H(\text{CO}_2) \frac{n_{\text{CO}_2}(l)}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

4. Po dosažení rovnováhy musí být parciální tlak oxidu uhličitého v parní fázi roven parciálnímu tlaku oxidu uhličitého v kapalně fázi:

$$p_{\text{CO}_2}(g) = p_{\text{CO}_2}(l)$$

$$\frac{n_{\text{CO}_2}(g) \cdot R \cdot T}{V(g)} = K_H(\text{CO}_2) \frac{n_{\text{CO}_2}(l)}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Spojíme-li tento vztah se vztahem pro celkové látkové množství oxidu uhličitého, pak pro látkové množství oxidu uhličitého v kapalně fázi platí:

$$n_{\text{CO}_2}(l) = \frac{\frac{n_{\text{CO}_2}(\text{celk.}) \cdot R \cdot T}{V - V(l)}}{\frac{R \cdot T}{V - V(l)} + \frac{K_H(\text{CO}_2)}{n_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

Pro hmotnost oxidu uhličitého v kapalně fázi pak z definice látkového množství plyne:

$$m_{\text{CO}_2}(l) = M_{\text{CO}_2} \frac{\frac{n_{\text{CO}_2}(\text{celk.}) \cdot R \cdot T}{V - V(l)}}{\frac{R \cdot T}{V - V(l)} + \frac{K_H(\text{CO}_2)}{n_{\text{H}_2\text{O}}}} = 44 \cdot 10^{-3} \frac{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{44 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,314 \cdot 293,15}{0,001 - 0,00075}}{\frac{8,314 \cdot 293,15}{0,001 - 0,00075} + \frac{144 \cdot 10^6}{\frac{998,22 \cdot 0,00075}{18 \cdot 10^{-3}}}} = 0,00369 \text{ kg} = 3,69 \text{ g}$$

4. Pro parciální tlak oxidu uhličitého v láhvi platí:

$$p_{\text{CO}_2}(g) = \frac{n_{\text{CO}_2}(g) \cdot R \cdot T}{V(g)} = (n_{\text{CO}_2}(\text{celk.}) - n_{\text{CO}_2}(l)) \frac{R \cdot T}{V(g)} = \left(\frac{m_{\text{CO}_2}(\text{celk.}) - m_{\text{CO}_2}(l)}{M_{\text{CO}_2}} \right) \frac{R \cdot T}{V(g)}$$

po dosazení pak:

$$p_{\text{CO}_2}(g) = \left(\frac{5 \cdot 10^{-3} - 3,69 \cdot 10^{-3}}{44 \cdot 10^{-3}} \right) \frac{8,314 \cdot 293,15}{0,00025} = 290254,21 \text{ Pa} = 290,3 \text{ kPa}$$

5. Pro celkový tlak v láhvi platí:

$$p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{vzduch}} = 290254,21 + 101325 = 391579,21 \text{ Pa} = 391,6 \text{ kPa}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Raoultův zákon je empirický zákon, podle kterého platí: parciální tlak par složky nad ideálním roztokem je přímo úměrný molárnímu zlomku složky v roztoku. **Spojení Raoultova a Daltonova zákona.**

Henryho zákon je empirický zákon, podle kterého platí: rozpustnost plynné látky, která je stavově ideální, je přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem. **Henryho konstanta**, rozpustnost plynů a její závislost na vybraných činitelích. Absorpční koeficienty. Empirické zákony a roztoky.



Otázky k probranému učivu

1. Formulujte definici Raoultova a Henryho zákona.
2. Charakterizujte spojení Raoultova a Daltonova zákona.
3. Charakterizujte význam Raoultova a Henryho zákona v souvislosti s termodynamikou roztoků.
4. Definiujte Bunsenův a Ostvaldův absorpční koeficient, popište jeho souvislost s Henryho konstantou.

1.3. Reálné roztoky a empirické zákony



Čas ke studiu: 2 hodiny



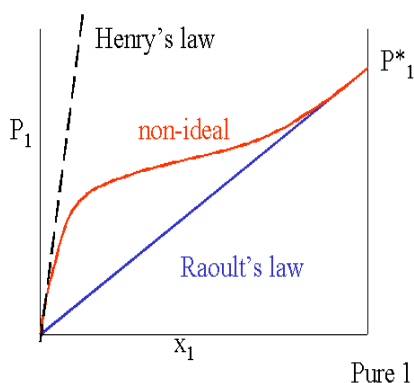
Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- vyjádřit odchylky reálných roztoků od roztoků modelových
- popsat kvantitativně velikost odchylek složek v reálném roztoku
- definovat aktivitu složky vzhledem k různým standardním stavům
- charakterizovat interakční koeficienty ve vícesložkových soustavách



Výklad

- reálné (skutečné roztoky) vykazují kladné nebo záporné odchylky jak od Raoultova tak od Henryho zákona
- odchylky, které skutečné roztoky vykazují, mohou být kladné nebo záporné, kladná odchylka od Raoultova zákona odpovídá záporné odchylce od Henryho zákona - viz obr. 6.



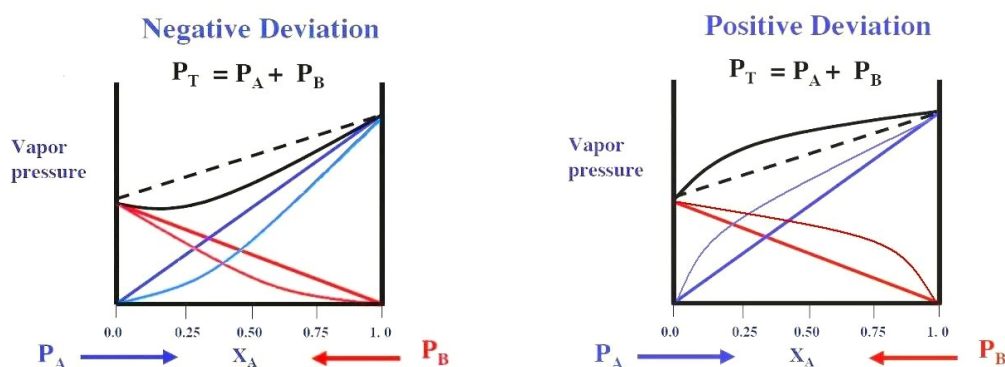
Obr. 6 Reálný roztok, Raoultův a Henryho zákon – roztok s kladnou odchylkou od Raoultova zákona a zápornou odchylkou od Henryho zákona

- některé skutečné roztoky jsou ideálním roztokům velmi blízké, vznikají smíšením chemicky podobných látek (benzen – toluen, hexan – oktan, aj.)

A) roztoky se zápornými odchylkami od Raoultova zákona – přímky odpovídají Raoultovu zákonu. Skutečné parciální tlaky složek a celkový tlak jsou menší, než odpovídá Raoultovu zákonu a závislosti nejsou přímkové. Záporné odchylky souvisí s menší těkavostí složek a tím

větší rozpustností složek v porovnání s ideálním roztokem. Tyto roztoky vznikají, jestliže interakce mezi různými částicemi jsou větší než interakce mezi stejnými částicemi $\Rightarrow \varepsilon_{1-2} > \varepsilon_{2-2}, \varepsilon_{1-1}$. Vznik tohoto roztoku představuje exotermickou reakci.

B) roztoky s kladnými odchylkami od Raoultova zákona – přímky odpovídají Raoultovu zákonu. Skutečné parciální tlaky složek a celkový tlak jsou vyšší, než odpovídá Raoultovu zákonu a závislosti nejsou přímkové. Kladné odchylky souvisí s větší těkavostí složek a tím menší rozpustností složek v porovnání s ideálním roztokem. Tyto roztoky vznikají, jestliže interakce mezi různými částicemi jsou menší než interakce mezi stejnými částicemi $\Rightarrow \varepsilon_{1-2} < \varepsilon_{2-2}, \varepsilon_{1-1}$. Vznik tohoto roztoku představuje endotermickou reakci.



Obr. 7 Roztoky se zápornými a kladnými odchylkami od Raoultova zákona

Pro kvantitativní vyjádření velikosti odchylek složek v reálných roztocích od Raoultova a Henryho zákona a pro matematický popis těchto roztoků se zavádí veličiny – **aktivita a aktivitní koeficient**

- **aktivita složky i v roztoku** – termodynamická veličina, která umožňuje popis chování složek v reálných soustavách. V **reálných roztocích** se projevuje silné vzájemné ovlivňování složek, které způsobí, že účinky, kterými se složky projevují při stanovení určité fyzikálně-chemické vlastnosti, neodpovídají zastoupení složky \Rightarrow „skutečné“ zastoupení složky v reálných roztocích udává **aktivita složky** = relativní korigovaná koncentrace, která zahrnuje vzájemné působení mezi částicemi reálného roztoku = představuje efektivní koncentraci, tedy vyjadřuje skutečný podíl částic, které nejsou v roztoku vázány, mohou se podílet na chemických a fyzikálně chemických reakcích. Zastoupení složek v ideálních roztocích udávají různé formy koncentrace.

- **aktivita složky** je mírou rozdílu chemických potenciálů složky v uvažovaném a ve standardním stavu:

Pro parciální molární Gibbsovou energii složky i ve vícesložkové ideální směsi platí:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i. \quad (1 - 34)$$

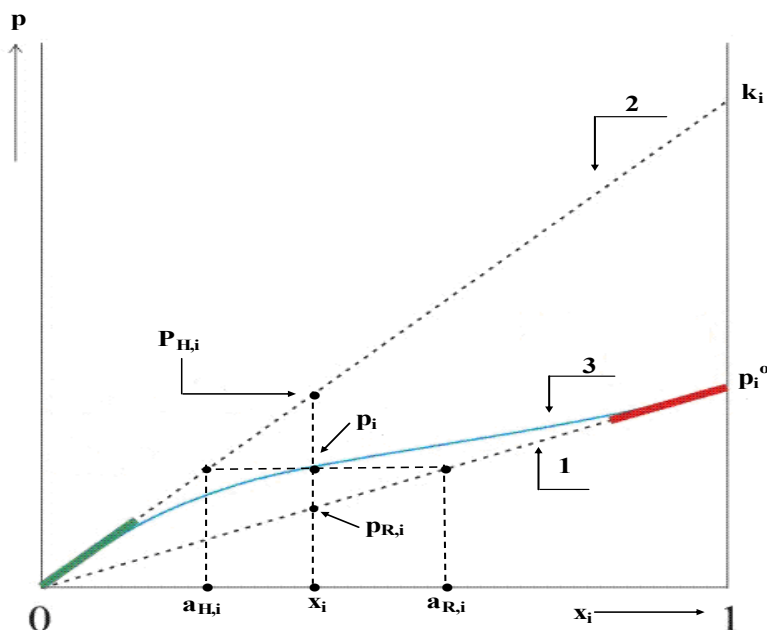
Pro parciální molární Gibbsovou energii složky i ve vícesložkové reálné směsi platí:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i. \quad (1 - 35)$$

Aktivita je bezrozměrná veličina a její číselná hodnota závisí na volbě standardního stavu – při dané volbě standardního stavu závisí na teplotě a koncentraci (vliv tlaku se u kondenzovaných fází zanedbává). Volba standardního stavu může být libovolná - volí se standardní stav, který je pro řešení daného problému nejvhodnější.

⇒ Definice aktivit v kapalných roztocích vzhledem k různé volbě standardního stavu:

- sledujeme chování jedné složky i v binárním roztoku s kladnou odchylkou od Raoultova zákona v koncentrační oblasti, kde není splněn ani Raoultův ani Henryho zákon – viz obr. 8, na kterém je uvedena závislost tlaku par složky i na její koncentraci v roztoku. Složka i může být jak rozpouštědlo, tak rozpuštěná látka.



Obr. 8 Grafické znázornění aktivit a aktivitních koeficientů

Uvažujme koncentraci složky rovnou právě x_i .

x_imolární zlomek složky i v reálném roztoku

p_iparciální tlak složky i nad reálným roztokem

$p_{R,i}$tlak par složky podle Raoultova zákona

$p_{H,i}$tlak par složky podle Henryho zákona

závislost 1 – funkční závislost $p_i = f(x_i)$ podle Raoultova zákona

závislost 2 – funkční závislost $p_i = f(x_i)$ podle Henryho zákona

závislost 3 – funkční závislost $p_i = f(a_i)$ pro reálný roztok

V oblasti kapalných roztoků se volí nejčastěji tyto typy standardních stavů:

a) Aktivita složky vzhledem k Raoultovu zákonu – standardní stav představuje čistá kapalná látka při teplotě a tlaku soustavy – tzv. Raoultovský standardní stav

Odvození na základě grafické závislosti - pro tlak složky nad reálným roztokem p_i vzhledem k Raoultovu zákonu platí (viz obr. 8, vodorovná osa je jednotková):

$$p_i = a_{R,i} \cdot p_i^o \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 36)$$

Pro aktivitu vzhledem k Raoultovu zákonu $a_{R,i}$:

$$a_{R,i} = \frac{p_i}{p_i^o} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 37)$$

Dále je definován aktivitní koeficient vzhledem k Raoultovu zákonu - je to bezrozměrná intenzitní veličina, která vyjadřuje míru odchylky složky v daném reálném roztoku ve srovnání s jejím chováním v ideálním roztoku.

$$\gamma_i = \frac{a_{R,i}}{x_i} = \frac{p_i}{p_i^o \cdot x_i} = \frac{p_i}{p_{R,i}} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 38)$$

γ_iaktivitní koeficient vzhledem k Raoultovu zákonu

$\gamma_i > 1$kladná odchylka od RZ $\Rightarrow a_{R,i} > x_i$

$\gamma_i < 1$záporná odchylka od RZ $\Rightarrow a_{R,i} < x_i$

$\gamma_i \cong 1 \Rightarrow a_{R,i} \cong x_i \Rightarrow$ roztok se chová téměř ideálně

Raoultův zákon pro reálné dvousložkové soustavy – plynná fáze nad roztokem je stavově ideální:

$$p_1 = \gamma_1 \cdot p = a_{R,1} \cdot p_1^o = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot p_1^o \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 39)$$

$$p_2 = \gamma_2 \cdot p = a_{R,2} \cdot p_2^o = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot p_2^o \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 40)$$

Aktivita a aktivitní koeficient závisí na teplotě a složení soustavy.

$$a_{Ri} = f(T, x_i), \quad \gamma_{Ri} = f(T, x_i)$$

Rozbor obsáhlého experimentálního sledování ukazuje, že všechny reálné roztoky se při velmi velkých koncentracích složky přimykají k Raoultovu zákonu – viz obr. 6, 7, 8 \Rightarrow **Raoultův zákon představuje směrnicí tečny ke křivce reálného roztoku v oblasti vysokých koncentrací.**

b) Aktivita složky vzhledem k Henryho zákonu – standardní stav představuje čistá kapalná látka, která se chová jako ve velmi zředěném roztoku (je to hypotetický standardní stav) - jedná se o standardní stav nekonečného zředění.

Odvození na základě grafické závislosti - pro tlak složky nad reálným roztokem p_i vzhledem k Henrymu zákonu platí (viz obr. 8, vodorovná osa je jednotková):

$$p_i = a_{Hi} \cdot k_i \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 41)$$

Pro aktivitu složky vzhledem k Henryho zákonu a_{Hi} pak platí :

$$a_{Hi} = \frac{p_i}{k_i} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 42)$$

Dále je definován aktivitní koeficient vzhledem k Henryho zákonu:

$$f_i = \frac{a_{Hi}}{x_i} = \frac{p_i}{k_i \cdot x_i} = \frac{p_i}{p_{Hi}} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 43)$$

p_i tlak par složky nad reálným roztokem

k_i Henryho konstanta

p_{Hi} tlak par složky nad roztokem podle Henryho zákona

f_i aktivitní koeficient vzhledem k Henryho zákonu

$f_i > 1$ kladná odchylka od HZ $\Rightarrow a_{Hi} > x_i$

$f_i < 1$ záporná odchylka od HZ $\Rightarrow a_{Hi} < x_i$

$f_i \cong 1 \Rightarrow a_{Hi} \cong x_i \Rightarrow$ roztok se chová téměř ideálně

Jak aktivita, tak aktivitní koeficient závisí na složení soustavy.

$$a_{Hi} = f(T, x_i), \quad f_i = f(T, x_i)$$

Existuje jednoduchý vztah mezi aktivitními koeficienty γ_i a f_i .

$$\frac{a_{Ri}}{a_{Hi}} = \frac{x_i \cdot \gamma_i}{x_i \cdot f_i} = \frac{p_i / p_i^o}{p_i / k_i} = \frac{\gamma_i}{f_i} = \frac{k_i}{p_i^o} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 44)$$

Analýza obsáhlého experimentálního materiálu ukazuje, že všechny reálné roztoky se při velmi malých koncentracích svým chováním přibližují k Henryho zákonu, což je zřejmé z obr. 6, 7, 8 \Rightarrow **Henryho zákon tedy představuje směrnicí tečny ke křivce reálného roztoku v oblasti velmi malých koncentrací.**

b) Aktivita složky vzhledem k Henryho zákonu – standardní stav představuje zředěný roztok, který obsahuje 1 hm.% rozpuštěné látky. Tento standardní stav se používá v metalurgii. Aktivita složky vzhledem k uvedenému standardnímu stavu se značí obvykle

$$a_{H,i}^*$$

$$a_{H,i}^* = \frac{p_i}{p_{1\%i}} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 45)$$

Pro aktivitní koeficient vzhledem k uvedenému standardnímu stavu platí:

$$f_i^* = \frac{a_{H,i}^*}{[\% i]} \quad (1 - 46)$$

$[\% i]$ hmotnostní procenta rozpuštěné látky i

$p_{1\%i}$ tlak par složky i nad roztokem, který obsahuje 1 hm. % složky i

Je zřejmé, že obecně lze volit nekonečný počet standardních stavů. Aktivitní koeficienty se určují experimentálně různými metodami (měření tlaku par, pomocí Gibbs-Duhemovy rovnice, měřením elektromotorického napětí galvanických článků, na základě rovnováhy mezi plynnou směsí a taveninou, na základě rovnovážných diagramů, aj.).

1.3.1 Vícesložkové soustavy, interakční koeficienty

Předcházející část **Reálné roztoky a empirické zákony** se vztahovala k binárním soustavám. Podmínkou pro určení aktivit v binárních soustavách byla znalost aktivitních koeficientů složek a koncentrací složek. Tato podmínka platí ve stejné míře i pro vícesložkové soustavy. Významným technologickým příkladem těchto soustav jsou např. taveniny legovaných ocelí, které představují zředěné roztoky. Metodami výpočtu aktivitních koeficientů v těchto soustavách se zabývali C. Wagner, J. Chipman, E. T. Turkdokan, aj., kteří odvodili poměrně jednoduché způsoby jejich výpočtu.

Popis základních myšlenkových pochodů:

Je uvažována vícesložková soustava A, B, C, D, E.

A.....rozpouštědlo. Bude sledována aktivita vzhledem k Henryho zákonu (standardní stav představuje roztok, který obsahuje 1 hm.% rozpuštěné látky.).

Aktivita libovolného prvku B ve zředěném vícesložkovém roztoku se základním rozpouštědlem A závisí výrazně na přítomnosti ostatních prvků v roztoku. Pro aktivitu prvku B platí:

$$a_{H,B}^* = a_B^{A...E} = f_B^{A...E} \cdot [\%B]^{A...E} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 47)$$

$a_{H,B}^*$ aktivita složky B vzhledem k Henryho zákonu, představuje-li standardní stav zředěný roztok, který obsahuje 1 hm.% rozpuštěné látky.

Pro aktivní koeficient složky B ve zředěném vícesložkovém roztoku se základním rozpouštědlem A platí:

$$f_B^{A...E} = f_B^* \cdot f_B^C \cdot f_B^D \cdot f_B^E \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 48)$$

f_B^* aktivní koeficient složky B v binární soustavě A-B

f_B^C, f_B^D, f_B^E aktivní koeficienty vyjadřující vliv rozpuštěných prvků C, D, E na aktivitu prvku B v odpovídajících ternárních soustavách A-C-B, A-D-B, A-E-B.

Spojením rovnic pro aktivitu složky B dostáváme:

$$a_B^{A...E} = f_B^* \cdot f_B^C \cdot f_B^D \cdot f_B^E \cdot [\%B]^{A...E} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 49)$$

$[\%B]^{A...E}$ koncentrace složky B v uvažované vícesložkové soustavě, vyjádřená v hm.% složky B

Logaritmováním dostáváme:

$$\log a_B^{A...E} = \log f_B^* + \log f_B^C + \log f_B^D + \log f_B^E + \log [\%B]^{A...E} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 50)$$

Pro zředěné roztoky ternárních soustav (např. A-C-B) je definován interakční součinitel vztahem:

$$e_B^C = \left(\frac{\partial \log f_B^C}{\partial [\%C]} \right)_T \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 51)$$

e_B^C interakční součinitel, který vyjadřuje vliv prvku C na aktivní koeficient prvku B v ternární soustavě A-B-C.

Integrací dostáváme:

$$\log f_B^C = e_B^C \cdot [\%C] \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 52)$$

Obdobné výrazy lze definovat i pro další aktivní koeficienty a interakční součinitele.

Spojením rovnic (1 - 51) a (1 - 52) dostáváme:

$$\log a_B^{A\dots E} = \log f_B^* + e_B^C \cdot [\%C] + e_B^D \cdot [\%D] + e_B^E \cdot [\%E] + \log[\%B]^{A\dots E} \quad (1 - 53)$$

Dále platí:

$$e_B^C = \frac{M_B}{M_C} \cdot e_C^B \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 54)$$

Interakční koeficienty prvků v roztaveném železe jsou tabelovány. Výhodou uvedeného postupu je, že lze poměrně snadno určit aktivitní a interakční koeficienty v jednoduchých ternárních soustavách, které pak můžeme aplikovat na složité vícesložkové soustavy (taveniny Fe s příměsovými prvky).



Řešené úlohy

Příklad 1.3.1

Vypočítejte aktivitu a aktivitní koeficient Zn vzhledem k Raoultovu zákonu při teplotě 1065°C v tavenině Cu-Zn, kde koncentrace Zn vyjádřená molárním zlomkem je rovna 0,46 a standardní stav představuje čistý roztavený zinek. Parciální tlak par zinku nad taveninou při uvedené teplotě je roven 131722 Pa a tlak nasycených par čistého zinku je roven $p_{\text{Zn}}^{\circ} = 131722 \text{ Pa}$.

♦ Řešení

$$a_{\text{Zn}} = \frac{p_{\text{Zn}}}{p_{\text{Zn}}^{\circ}} = \frac{131722}{405300} = 0,325 \quad \gamma_{\text{Zn}} = \frac{a_{\text{Zn}}}{x_{\text{Zn}}} = \frac{0,325}{0,46} = 0,706$$

$a_{\text{Zn}} < x_{\text{Zn}}$, $\gamma_{\text{Zn}} < 1 \Rightarrow$ tavenina (roztok) vykazuje zápornou odchylku od Raoultova zákona.

Příklad 1.3.2

Azeotropická směs etanolu (1) a benzenu (2) má normální teplotu varu 68,24°C. Při uvedené teplotě tlak nasycených par etanolu je roven $p_{\text{ethanol}}^{\circ} = 67,06 \text{ kPa}$ a benzenu $p_{\text{benzen}}^{\circ} = 69,29 \text{ kPa}$. Vypočítejte aktivitní koeficienty ethanolu a benzenu v kapalně fázi pro uvažovanou azeotropickou soustavu za předpokladu, že plynná fáze je stavově ideální.

♦ Řešení

$$a_{R,i} = \frac{p_i}{p_i^{\circ}}, \quad \gamma_i = \frac{a_{R,i}}{x_i} \Rightarrow \gamma_1 = \frac{a_{R,1}}{x_1} = \frac{p_1}{p_1^{\circ} \cdot x_1} = \frac{y_1 \cdot p}{p_1^{\circ} \cdot x_1}$$

Složení plynné fáze azeotropické soustavy se rovná složení kapalného roztoku \Rightarrow

$$y_1 = x_1 \Rightarrow \gamma_1 = \frac{y_1 \cdot p}{p_1^{\circ} \cdot x_1} = \frac{p}{p_1^{\circ}} = \frac{101325}{67060} = 1,511 \Rightarrow \gamma_2 = \frac{y_2 \cdot p}{p_2^{\circ} \cdot x_2} = \frac{p}{p_2^{\circ}} = \frac{101325}{69290} = 1,462$$

Příklad 1.3.3

Vypočítejte aktivitu a aktivitní koeficient Cd v tavenině Cd-Sn, která obsahuje 60 hm.% Cd při teplotě 682°C. Standardní stav představuje roztok s 1 hm.% Cd v Sn při teplotě a tlaku soustavy. Tlak par kadmia nad roztokem Cd-Sn s 1 hm.% Cd byl 798 Pa, tlak par Cd nad zájmovým roztokem se 60 hm.% Cd za daných podmínek byl 30659 Pa.

♦ Řešení

Vzhledem k dané volbě standardního stavu platí:

$$a_{H,i}^* = \frac{P_i}{P_{1\%i}}$$

$$a_{H,Cd}^* = \frac{30659}{798} = 38,3$$

$$f_i^* = \frac{a_{H,i}^*}{[\% i]}$$

$$f_{Cd}^* = \frac{a_{H,Cd}^*}{[\% Cd]} = \frac{38,3}{60} = 0,64$$

**Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)**

Záporné a kladné odchylky od Raoultova a Henryho zákona. Kvantitativní vyjádření velikosti odchylek - aktivita složky ve směsi. Formy aktivit vzhledem k různým standardním stavům. Aktivitní koeficienty. Interakční koeficienty ve vícesložkových soustavách.

**Otázky k probranému učivu**

1. Definujte aktivitu a aktivitní koeficienty pro složky reálného roztoku.
2. Porovnejte aktivitu vzhledem k různým standardním stavům.
3. Popište možnosti vyjádření aktivity složky ve vícesložkových soustavách.

1.4. Termodynamické funkce roztoků



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat diferenciální a integrální veličiny složek v roztoku
- popisovat roztoky pomocí termodynamických funkcí
- definovat termodynamické modely roztoků
- stanovit parciální molární veličiny
- aplikovat Gibbs-Duhemovou rovnici
- vyjádřit závislost aktivity a aktivitního koeficientu na teplotě



Výklad

- roztoky můžeme popisovat jak pomocí empirických zákonů tak, pomocí termodynamických veličin (jako synonyma k pojmu termodynamická veličina se používají tyto pojmy - termodynamická funkce, termodynamická proměnná, stavová veličina, stavová funkce, stavová proměnná).
- **termodynamické funkce umožňují popis termodynamických vlastností roztoků pomocí parciálních molárních veličin pro jednotlivé složky roztoku.**
- zavedení parciálních molárních veličin do termodynamiky reálných roztoků umožňuje vyjádřit jejich vlastnosti jednoduchými matematickými vztahy analogickými jako při popisu roztoků ideálních. Většina roztoků se nachází při konstantním tlaku, proto nejpoužívanější termodynamické funkce pro kapalně roztoky jsou entalpie, Gibbsova energie, entropie, případně objem.

Vybrané základní charakteristiky parciálních molárních veličin

Parciální molární veličiny se používají k **vyjadřování termodynamických vlastností vícesložkových soustav** – mají zásadní význam pro termodynamiku roztoků, chemické a fázové rovnováhy, aj.

- uvažujme vícesložkovou homogenní soustavu

X obecná termodynamická extenzivní veličina vícesložkové homogenní soustavy (veličina G, H, A, S, H, U, V). Tato veličina závisí na teplotě T , tlaku p a složení vyjádřeném látkovým množstvím jednotlivých složek n_1, n_2 až n_k .

$$X = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Pro totální diferenciál extenzivní termodynamické veličiny platí:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} \cdot dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} \cdot dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} \cdot dn_i \quad (1 - 55)$$

Parciální molární veličiny jsou definovány vztahem: $\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i}$ (1 - 56)

Parciální molární veličina složky i \bar{X}_i je parciální derivace systémové extenzivní veličiny X podle látkového množství složky i za stálého tlaku p , termodynamické teploty T a látkového množství ostatních složek systému $n_j \neq n_i$.

Parciální molární veličiny jsou intenzivní veličiny, závisí na teplotě, tlaku a složení soustavy. Parciální molární veličiny jsou vztaženy na 1 mol látky, pro jednoduchost se však vynechává spodní index m .

Jiná slovní formulace: Parciální molární veličina i -té složky je rovna změně příslušné stavové veličiny, která je způsobena přidáním jednoho molu i -té složky za konstantního tlaku a za konstantní teploty do tak velkého množství roztoku, že se tím jeho složení nezmění.

Dále platí pro konstantní teplotu a konstantní tlak:

$$dX = \sum_{i=1}^k \bar{X}_i \cdot dn_i \quad p, T = \text{konst.} \quad (1 - 57)$$

Parciální molární veličiny umožňují vyjádření termodynamických vlastností roztoku dvojitým způsobem:

- **ve formě extenzivní termodynamické veličiny**

$$X = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{X}_i = n_A \bar{X}_A + n_B \bar{X}_B. \quad (1 - 58)$$

Tomuto vztahu se říká **Eulerova věta – hodnota extenzivní stavové veličiny vícesložkové soustavy (směsi) se rovná součtu součinu příslušné parciální molární veličiny a látkového množství každé složky tvořící směs.**

- **ve formě molární (intenzivní) termodynamické veličiny**

$$X_m = \sum_{i=1}^k x_i \cdot \bar{X}_i = x_A \bar{X}_A + x_B \bar{X}_B. \quad (1 - 59)$$

X ...extenzivní termodynamická veličina – charakterizuje celý roztok

X_mmolární (intenzivní) termodynamická veličina – charakterizuje 1 mol roztoku

Klasifikace termodynamických veličin pro popis kapalného roztoku:

Termodynamické vlastnosti roztoků vyjadřujeme pomocí veličin, které rozdělujeme do dvou skupin:

Diferenciální termodynamické veličiny – charakterizují jednotlivé složky roztoku

Integrální termodynamické veličiny – popisují celý roztok

a) **Diferenciální termodynamické veličiny** se dále rozdělují:

1. parciální molární směšovací veličiny $\Delta\bar{X}_i$

$$\Delta\bar{X}_i = \bar{X}_i - X_i^o, \quad (1-60)$$

X_i^o molární termodynamická veličina čisté složky

\bar{X}_i parciální molární termodynamická veličina složky **i** v daném roztoku

$\Delta\bar{X}_i$ parciální směšovací molární veličina složky **i** v daném roztoku

2. dodatkové (excesivní) parciální směšovací molární veličiny nebo dodatkové parciální molární veličiny:

Vyjadřují odchylky složek ve skutečném roztoku od roztoku ideálního, jejich velikost je mírou neideálního chování.

$$\Delta\bar{X}_i^E = \Delta\bar{X}_i - \Delta\bar{X}_{i, \text{ideální roztok}} = (\bar{X}_i - X_i^o) - (\bar{X}_{i, \text{ideální roztok}} - X_i^o) = \bar{X}_i^E = \bar{X}_i - \bar{X}_{i, \text{ideální roztok}} \quad (1-61)$$

$\Delta\bar{X}_i^E$ dodatková parciální směšovací molární veličina

\bar{X}_i^E dodatková parciální molární veličina

$\Delta\bar{X}_i$ parciální směšovací molární veličina složky **i** v daném roztoku

$\Delta\bar{X}_{i, \text{ideální roztok}}$ parciální molární směšovací veličina složky **i** v roztoku ideálním

\bar{X}_i parciální molární veličina složky **i** v daném roztoku

$\bar{X}_{i, \text{ideální roztok}}$ parciální molární veličina složky **i** v ideálním roztoku

⇒ z uvedeného vztahu vyplývá, že **parciální směšovací dodatková veličina je rovna parciální dodatkové veličině – v literatuře je označováno a používáno různě, není to jednoznačné.**

Konkrétní aplikace parciální směšovacích veličin ve formě diferenciálních molárních rozpouštěcích a zředovacích tepel:

Diferenciální molární rozpouštěcí (směšovací) teplo $\bar{L}_{m,i}$ se definuje pro rozpuštěnou látku **i**.

$$\bar{L}_{m,i} = \bar{H}_i - H_i^o = \Delta\bar{H}_i, \quad (1-62)$$

$\Delta\bar{H}_i$ parciální molární směšovací entalpie složky **i** je rovna diferenciálnímu rozpouštěcí teplo (diferenciální směšovací teplo)

Diferenciální molární rozpouštěcí tepla, stejně jako parciální molární veličiny závisí na teplotě, tlaku a složení roztoku. Při dané teplotě a daném tlaku existuje nekonečně velký počet diferenciálních rozpouštěcích tepel – záleží na tom, zda se látka rozpouští v čistém rozpouštědle, nebo v koncentrovanějším roztoku.

První diferenciální molární rozpouštěcí teplo odpovídá rozpouštění látky v čistém rozpouštědle.

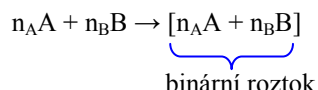
Poslední diferenciální molární rozpouštěcí teplo odpovídá rozpouštění látky v téměř nasyceném roztoku.

Diferenciální molární zředňovací teplo je název používaný pro parciální molární směšovací entalpii rozpouštědla.

$$\Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1 - H_1^0 \quad (1 - 63)$$

b) integrální termodynamické veličiny, charakterizují celý roztok a rozdělují se na několik kategorií.

Je uvažován vznik roztoku z čistých složek A a B, který probíhá při konstantní teplotě a tlaku



1. Směšovací veličiny

$\Delta X_{m,sm}$ = molární směšovací termodynamická veličina (změna molární termodynamické veličiny X_m , která doprovází vznik 1 molu roztoku z čistých látek

ΔX_{sm} = směšovací termodynamická veličina = změna termodynamické veličiny X , která doprovází vznik n molů roztoku z čistých látek

$$n = n_A + n_B \quad (1 - 64)$$

$$\Delta X_{sm} = n_A \cdot \Delta \bar{X}_A + n_B \cdot \Delta \bar{X}_B = n_A \cdot (\bar{X}_A - X_A^o) + n_B \cdot (\bar{X}_B - X_B^o) \quad (1 - 65)$$

$$\Delta X_{sm} = n_A \cdot \bar{X}_A + n_B \cdot \bar{X}_B - (n_A \cdot X_A^o + n_B \cdot X_B^o) = X - (n_A \cdot X_A^o + n_B \cdot X_B^o) \quad (1 - 66)$$

$$\Delta X_{m,sm} = \frac{\Delta X_{sm}}{n} = x_A \cdot \Delta \bar{X}_A + x_B \cdot \Delta \bar{X}_B = x_A \cdot \bar{X}_A + x_B \cdot \bar{X}_B - (x_A \cdot X_A^o + x_B \cdot X_B^o) \quad (1 - 67)$$

$$\Delta X_{m,sm} = X_m - (x_A \cdot X_A^o + x_B \cdot X_B^o) \quad (1 - 68)$$

Xextenzitní termodynamická veličina

X_mmolární tedy intenzitní termodynamická veličina

2. Dodatkové (excesivní) směšovací veličiny a dodatkové veličiny

Srovnávají vlastnosti daného roztoku s ideálním roztokem.

$$\Delta X_{m,sm}^E = \Delta X_{m,sm} - \Delta X_{m,sm, \text{ideální roztok}} = \quad (1 - 69)$$

$$= X_m - (x_A X_A^o + x_B X_B^o) - (X_{m, \text{ideální roztok}} - (x_A X_A^o + x_B X_B^o)) = X_m - X_{m, \text{ideální roztok}} = X_{m,sm}^E$$

$\Delta X_{m,sm}^E$ dodatková směšovací molární termodynamická veličina

$X_{m,sm}^E$ dodatková molární termodynamická veličina

X_mmolární termodynamická veličina daného roztoku

$X_{m, \text{ideální roztok}}$ molární termodynamická veličina ideálního roztoku

3. Integrální rozpouštěcí teplo

Rozpouštěcí teplo je definováno vztahem

$$\Delta H_{i,rozp} = \frac{Q}{n_i} \quad p, T = \text{konst.} \quad (1 - 70)$$

n_i počet molů rozpuštěné látky

Q je teplo vyměněné s okolím, které doprovází rozpouštění n_i molů látky i v n_r molech rozpouštědla za dané teploty a tlaku. Integrální rozpouštěcí teplo závisí na teplotě T , tlaku

p a složení vzniklé směsi. Závislost integrálního rozpouštěcího tepla na složení se vyjadřuje několika způsoby - např. pomocí relativního množství rozpouštědla n_{rel} .

$n_{rel} = \frac{n_r}{n_i} \Rightarrow$ integrální rozpouštěcí teplo $\Delta H_{i,rozp}$ představuje teplo, které doprovází rozpuštění 1 molu látky v látkovém množství rozpouštědla, které se číselně rovná n_{rel} .

1.4.1 Termodynamické modely roztoků

A) TERMODYNAMICKÝ MODEL IDEÁLNÍHO ROZTOKU

Je uvažován binární roztok, který obsahuje n_A molů látky A a n_B molů látky B

Objem ideálního roztoku

$$V = n_A \cdot V_A^o + n_B \cdot V_B^o \quad p, T = \text{konst.} \quad (1 - 71)$$

$$n = n_A + n_B \quad (1 - 72)$$

V_A^o, V_B^o molární objemy čistých látek

$$V_m = x_A \cdot V_A^o + x_B \cdot V_B^o \quad (1 - 73)$$

V_m molární objem ideálního roztoku

\Rightarrow objem ideálního roztoku se rovná součtu objemů jednotlivých složek.

\Rightarrow podle definice parciálních molárních veličin pak platí při konstantní teplotě a tlaku

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} = V_A^o = \bar{V}_A \quad (1 - 74)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} = V_B^o = \bar{V}_B \quad (1 - 75)$$

\Rightarrow parciální molární objem libovolné složky i v ideálním roztoku je roven molárnímu objemu čisté složky $\Rightarrow \bar{V}_i = V_i^o$

Pro soustavu s libovolným počtem složek platí:

$$\Delta \bar{V}_i = \bar{V}_i - V_i^o = 0 \quad (1 - 76)$$

\Rightarrow vznik ideálního roztoku není spojen s objemovou kontrakcí ani s objemovou dilatací

Entalpie ideálního roztoku.:

$$H = n_A \cdot H_A^o + n_B \cdot H_B^o \quad p, T = \text{konst.} \quad (1 - 77)$$

$$H_m = \frac{H}{n}, \quad (1 - 78)$$

kde pro n platí vztah (1 - 72)

H_m molární entalpie ideálního roztoku

$$H_m = x_A \cdot H_A^o + x_B \cdot H_B^o \quad (1 - 79)$$

H_A^o, H_B^o molární entalpie čistých složek

\Rightarrow podle definice parciálních molárních veličin pak platí při konstantní teplotě a tlaku

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} = H_A^o = \bar{H}_A \quad (1-80)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} = H_B^o = \bar{H}_B \quad (1-81)$$

⇒ **parciální molární entalpie libovolné složky i v ideálním roztoku je rovna molární entalpii čisté složky**

⇒ pro soustavu s libovolným počtem složek lze psát

$$\underline{\Delta \bar{H}_i = \bar{H}_i - H_i^o = H_i^o - H_i^o = 0} \quad (1-82)$$

⇒ **parciální molární směšovací entalpie složky ideálního roztoku je nulová ⇒ vznik ideálního roztoku není spojen s uvolněním ani se spotřebou tepla.**

Entropie ideálního roztoku

$$S = n_A \cdot S_A^o + n_B \cdot S_B^o + \Delta \bar{S}_{AB} \quad (1-83)$$

S_A^o, S_B^o molární entropie čistých složek

$\Delta \bar{S}_{AB}$ **konfigurační změna entropie** - souvisí se změnou uspořádání soustavy (odpovídá změně entropie při mísení čistých složek).

Konfigurační změna entropie se dá odvodit na základě statistického výkladu entropie.

Podle statistické termodynamiky lze entropii definovat Boltzmannovým vztahem:

$$S = k_B \cdot \ln W, \quad (1-84)$$

kde W je tzv. termodynamická pravděpodobnost soustavy, k_B je Boltzmannova konstanta:

$$k_B = \frac{R}{N_a} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1-85)$$

R molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

N_a Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

⇒ termodynamická pravděpodobnost je funkcí stavu a udává nám počet rozlišitelných mikrostavů, jimiž může být realizován daný **makrostav** soustavy - tj. udává počet způsobů, jak může být celková energie soustavy rozdělena mezi jednotlivé částice soustavy.

Mikrostav je způsob rozdělení energie mezi jednotlivé částice soustavy.

Makrostav soustavy může být definován značným počtem mikrostavů ⇒ $W \gg \gg 1$

⇒ **entropie roste s pravděpodobností stavu.**

Termodynamická pravděpodobnost jednosložkové soustavy, která obsahuje n_i molů složky i je dána rovnicí $W_i = (N_a \cdot n_i)! = (N_i)!$, (1-86)

kde N_i počet částic složky i v soustavě.

Termodynamická pravděpodobnost kombinované soustavy, která se skládá ze dvou oddělených soustav s termodynamickými pravděpodobnostmi W_i a W_j je dána rovnicí:

$$W_{i-j} = W_i \cdot W_j. \quad (1 - 87)$$

Termodynamická pravděpodobnost binární soustavy A+B (binárního roztoku) je dána rovnicí $W = N_A \cdot (n_A + n_B)! = (N_A + N_B)!$, (1 - 89)

kde N_A, N_B počet částic složky A a složky B v daném roztoku.

Změna entropie při přechodu z počátečního stavu do konečného stavu je dána rovnicí:

$$\Delta S = k_B \cdot \ln \frac{W_2}{W_1}, \quad (1 - 90)$$

kde W_1 je termodynamická pravděpodobnost počátečního stavu, W_2 termodynamická pravděpodobnost konečného stavu.

⇒ Pro konfigurační entropii platí:

$$\Delta \bar{S}_{AB} = k_B \cdot \ln W = k_B \cdot \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1 - 91)$$

Použitím Stirlingova vztahu platí:

$$\ln z! = z \cdot \ln z - z. \quad (1 - 92)$$

Úpravou podle Stirlingova vztahu lze odvodit rovnici (1 - 93):

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{AB} &= k_B \cdot \ln \left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right) = k_B \cdot [(\ln(N_A + N_B)!) - (\ln N_A!) - (\ln N_B)!] = \\ &= k_B \cdot [(N_A + N_B) \cdot \ln(N_A + N_B) - N_A - N_B - N_A \cdot \ln N_A + N_A - N_B \cdot \ln N_B + N_B] = \\ &= k_B \cdot [(N_A + N_B) \cdot \ln(N_A + N_B) - N_A \cdot \ln N_A - N_B \cdot \ln N_B] = \\ &= k_B \cdot [N_A \cdot \ln(N_A + N_B) + N_B \cdot \ln(N_A + N_B) - N_A \cdot \ln N_A - N_B \cdot \ln N_B] = \\ &= -k_B \cdot \left[N_A \cdot \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \cdot \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right] = -R \cdot [n_A \cdot \ln x_A + n_B \cdot \ln x_B] \end{aligned}$$

$$\Delta \bar{S}_{AB} = -R \cdot (n_A \cdot \ln x_A + n_B \cdot \ln x_B). \quad (1 - 93)$$

Úpravou získáme pro parciální molární entropii složky:

$$S = n_A \cdot S_A^\circ + n_B \cdot S_B^\circ + \Delta \bar{S}_{AB} = n_A \cdot S_A^\circ + n_B \cdot S_B^\circ - R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = n_A \cdot \bar{S}_A + n_B \cdot \bar{S}_B \quad (1 - 94)$$

$$\bar{S}_A = S_A^\circ - R \cdot \ln x_A \quad (1 - 95)$$

$$\bar{S}_B = S_B^\circ - R \cdot \ln x_B \quad (1 - 96)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \cdot \ln x_i \quad (1 - 97)$$

⇒ vznik ideálního roztoku je spojen se vzrůstem entropie každé složky, nebo také entropie libovolné složky ideálního roztoku při mísení roste.

$$\bar{S}_i = S_i^\circ - R \cdot \ln x_i. \quad (1 - 98)$$

Gibbsova energie binárního ideálního roztoku

Chemická termodynamika definuje změnu Gibbsovy energie rovnicí:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (1 - 99)$$

Obdobný vztah platí pro parciální veličiny:

$$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^\circ = \Delta \bar{H}_i - T \cdot \Delta \bar{S}_i = 0 - T(-R \cdot \ln x_i) = RT \cdot \ln x_i \quad (1 - 100)$$

⇒ vznik ideálního roztoku je doprovázen poklesem Gibbsovy energie každé složky. Pokles Gibbsovy energie při vzniku ideálního roztoku je způsoben vzrůstem entropie systému po smísení původně oddělených čistých látek.

B) TERMODYNAMICKÝ MODEL REÁLNÉHO ROZTOKU

Pro reálný roztok se zavádějí obdobné termodynamické funkce, pro které platí:

$$\Delta \bar{H}_i = (\bar{H}_i - H_i^\circ) \neq 0 \quad (1 - 101)$$

$$\Delta \bar{H}_i = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i + T \cdot \Delta \bar{S}_i^E \quad (1 - 102)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \cdot \ln x_i + \Delta \bar{S}_i^E, \quad (1 - 103)$$

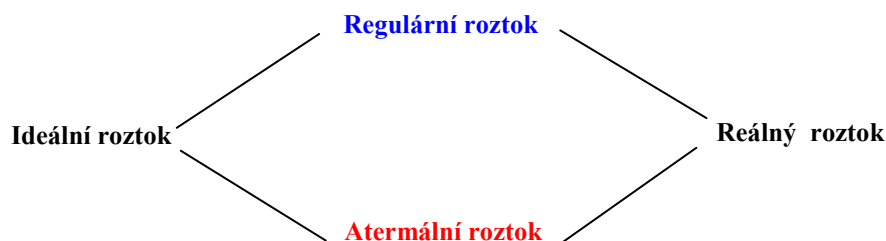
kde $\Delta \bar{S}_i^E$ představuje tzv. parciální směšovací dodatkovou entropii, kterou v principu nelze teoreticky určit - **vyjadřuje změnu entropie vlivem vzájemného působení mezi částicemi jednotlivých složek**. Pro její označení se používá rovněž symbol $\Delta \bar{S}_i^*$.

Parciální molární Gibbsova energie složky reálného roztoku:

$$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^\circ = RT \cdot \ln a_i = RT \ln(x_i \cdot \gamma_i), \quad (1 - 104)$$

kde a_i aktivita složky reálného roztoku.

Mezi ideálním a reálným roztokem existuje značný rozdíl. Pro překonání tohoto rozdílu se v termodynamice roztoků zavádějí přechodové modely - roztok **regulární a atermální**, které spolu s roztokem ideálním a reálným vytvářejí základní termodynamické modely roztoků.



Společné a rozdílné vlastnosti atermálního a regulárního modelu s roztokem ideálním a reálným lze vyjádřit přehledem termodynamických funkcí uvedených typů roztoků:

ROZTOKY			
ideální	reálný	atermální	regulární
$\Delta \bar{H}_i = 0$	$\Delta \bar{H}_i = R.T.\ln \gamma_i + T.\Delta \bar{S}_i^E$	$\Delta \bar{H}_i = 0$	$\Delta \bar{H}_i = R.T.\ln \gamma_i$
$\Delta \bar{S}_i = -R.\ln x_i$	$\Delta \bar{S}_i = -R.\ln x_i + \Delta \bar{S}_i^E$	$\Delta \bar{S}_i = -R.\ln x_i + \Delta \bar{S}_i^E$	$\Delta \bar{S}_i = -R.\ln x_i$
$\Delta \bar{G}_i = R.T.\ln x_i$	$\Delta \bar{G}_i = R.T.\ln a_i$	$\Delta \bar{G}_i = R.T.\ln a_i$	$\Delta \bar{G}_i = R.T.\ln a_i$

Model regulárního roztoku se používá v oblasti roztavených kovů a strusek, **model atermálního roztoku** se používá pro roztoky organických polymerů. **Regulární roztok** přiřazuje tepelnému efektu, který vznik roztoku doprovází, hlavní roli a nezabývá se jeho vlivem na změnu entropie. Používá se především u zředěných metalurgických roztoků.

Výhody regulárního roztoku:

$$\Delta \bar{H}_i^E = \Delta \bar{H}_{i, \text{regulární roztok}} - \Delta \bar{H}_{i, \text{ideální roztok}} = RT \ln \gamma_i - 0 = RT \ln \gamma_i \quad (1 - 105)$$

⇒ hodnotu aktivního koeficientu můžeme určit přímo z tepelného efektu.

$\Delta \bar{H}_i^E$ parciální dodatková směšovací entalpie složky **i**,

$\Delta \bar{H}_{i, \text{regulární roztok}}$ parciální směšovací molární entalpie složky **i** v regulárním roztoku,

$\Delta \bar{H}_{i, \text{ideální roztok}}$ parciální směšovací molární entalpie složky **i** v ideálním roztoku.

1.4.2 Experimentální určení parciálních molárních veličin

Pro určení parciálních molárních veličin máme několik možností:

1. vycházíme z definičního vztahu pro parciální molární veličinu

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (1 - 106)$$

Parciální molární veličina i -té složky je rovna změně příslušné stavové veličiny, která je způsobena přidáním jednoho molu této složky za konstantního tlaku a za konstantní teploty do tak velkého množství roztoku, že se tím jeho složení nezmění.

\Rightarrow přídavek n_i molů látky i do velkého množství roztoku vyvolal změnu termodynamické veličiny $\Delta X \Rightarrow \bar{X}_i = \frac{\Delta X}{\Delta n_i} \quad p, T = \text{konst.}$ (1 - 107)

2. vycházíme ze závislosti molárních termodynamických veličin X_m na složení

Základem určení je experiment, ve kterém sledujeme závislost molární termodynamické veličiny X_m na molárním zlomku složky. Uvažujme binární roztok:

A) Výpočetní postup:

Pro velmi malou změnu (totální diferenciál) molární termodynamické veličiny v binárním roztoku platí:

$$dX_m = \bar{X}_A \cdot dx_A + \bar{X}_B \cdot dx_B \quad p, T = \text{konst.} \quad (1 - 108)$$

$$x_A + x_B = 1 \quad (1 - 109)$$

$$\Rightarrow dx_A = -dx_B.$$

Po dosazení do rovnice (1 - 108) pak platí:

$$dX_m = \bar{X}_A \cdot (-dx_B) + \bar{X}_B \cdot dx_B$$

$$dX_m = (\bar{X}_B - \bar{X}_A) \cdot dx_B \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{p, T} \bar{X}_B - \bar{X}_A \Rightarrow \text{hodnotu této derivace získáme}$$

pomocí experimentální závislosti $X_m = f(x_B)$.

Dále platí:

$$X_m = x_A \cdot \bar{X}_A + x_B \cdot \bar{X}_B = (1 - x_B) \cdot \bar{X}_A + x_B \cdot \bar{X}_B = \bar{X}_A - x_B \cdot \bar{X}_A + x_B \cdot \bar{X}_B =$$

$$= \bar{X}_A + x_B (\bar{X}_B - \bar{X}_A) = \bar{X}_A + x_B \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{p, T}$$

$$\bar{X}_A = X_m - x_B \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{p, T} \quad (1 - 110)$$

$$X_m = x_A \cdot \bar{X}_A + x_B \cdot \bar{X}_B = x_A \cdot \bar{X}_A + (1 - x_A) \cdot \bar{X}_B = \bar{X}_B - x_A \cdot (\bar{X}_B - \bar{X}_A)$$

$$\bar{X}_B = X_m + x_A \cdot (\bar{X}_B - \bar{X}_A) = X_m + x_A \cdot \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{p,T} . \quad (1-111)$$

Dále můžeme sledovat experimentální závislost $X_m = f(x_A)$. Dosadíme-li do rovnice (1-108) pak platí:

$$dX_m = \bar{X}_A \cdot dx_A + \bar{X}_B \cdot dx_B$$

$$dX_m = \bar{X}_A \cdot dx_A + \bar{X}_B \cdot (-dx_A)$$

$$dX_m = (\bar{X}_A - \bar{X}_B) \cdot dx_A \Rightarrow \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_A} \right)_{p,T} = \bar{X}_A - \bar{X}_B \Rightarrow \text{hodnotu této derivace získáme pomocí}$$

experimentální závislosti $X_m = f(x_A)$.

$$X_m = \bar{X}_A \cdot x_A + \bar{X}_B \cdot x_B = \bar{X}_A \cdot (1 - x_B) + \bar{X}_B \cdot x_B = \bar{X}_A - x_B \cdot \bar{X}_A + \bar{X}_B \cdot x_B =$$

$$= \bar{X}_A - x_B \cdot (\bar{X}_A - \bar{X}_B) = \bar{X}_A - x_B \cdot \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_A} \right)_{p,T}$$

$$\bar{X}_A = X_m + x_B \cdot \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_A} \right)_{p,T} \quad (1-112)$$

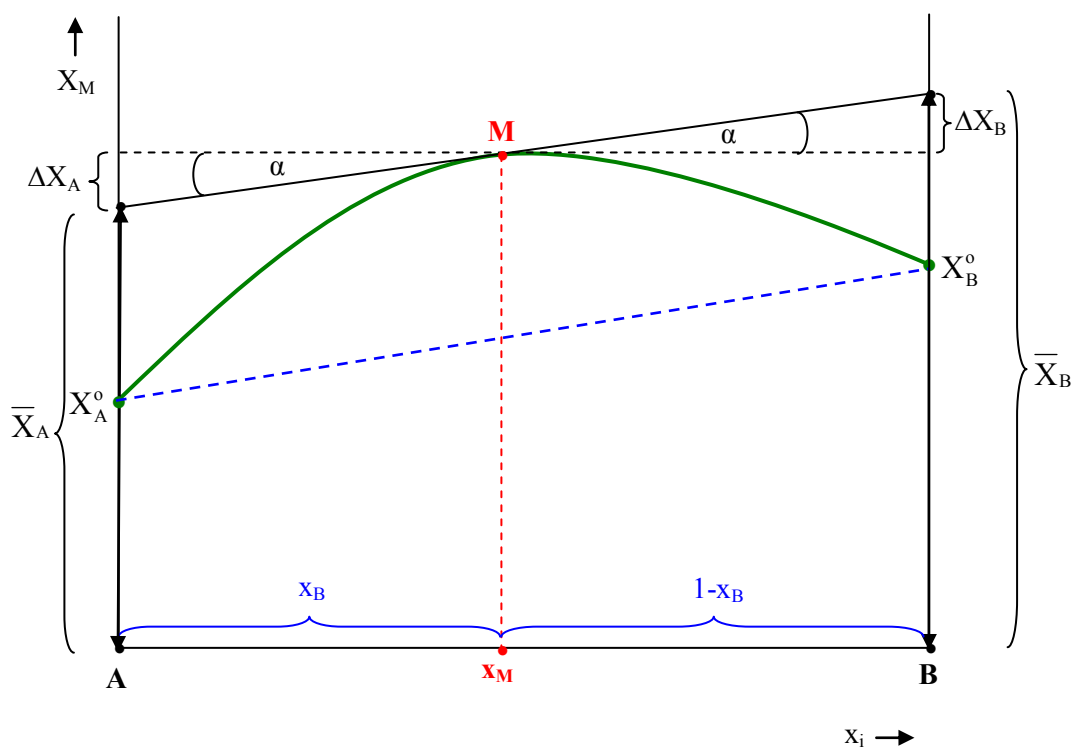
$$X_m = \bar{X}_A \cdot x_A + \bar{X}_B \cdot x_B = \bar{X}_A \cdot x_A + \bar{X}_B \cdot (1 - x_A) = \bar{X}_B + x_A \cdot (\bar{X}_A - \bar{X}_B)$$

$$\bar{X}_B = X_m - x_A \cdot (\bar{X}_A - \bar{X}_B) = X_m - x_A \cdot \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_A} \right)_{p,T} . \quad (1-113)$$

B) Grafické vyhodnocení - často označované jako metoda úseků (binární roztok, složka

A a B - viz obr. 9:

- vyneseme závislost molární termodynamické veličiny X_m na složení
- spojovací úsečka $X_A^o X_B^o$ odpovídá ideálnímu průběhu
- křivka $X_A^o M X_B^o$ odpovídá reálnému průběhu.
- uvažujme stav soustavy daný bodem **M**
- hodnota molární termodynamické veličiny v bodě M necht' je právě X_m a udává ji úsečka $x_M - M$
- chceme určit parciální molární veličinu pro roztok, jehož složení je dáno bodem **M** na křivce \Rightarrow jeho složení necht' je $x_B = x_M$
- bodem **M** vedeme tečnu ke křivce, tečna vytíná na svislé ose parciální molární veličiny složek pro dané složení roztoku \Rightarrow **proto označení metoda úseků** \Rightarrow při jiné koncentraci jiná tečna, tudíž jiná parciální molární veličina



Obr. 9 Určení parciálních molárních veličin metodou úseků

Jak to odvodíme??

$$\bar{X}_A = X_m - \Delta X_A \quad \bar{X}_B = X_m + \Delta X_B$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta X_B}{1 - x_B} = \frac{\Delta X_A}{x_B} = \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{p,T} \Rightarrow \text{směrnice tečny}$$

$$\Rightarrow \bar{X}_A = X_m - \Delta X_A = X_m - x_B \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{p,T}$$

$$\Rightarrow \bar{X}_B = X_m + \Delta X_B = X_m + (1 - x_B) \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{p,T}$$

Získané vztahy jsou identické s výpočetním postupem (viz. rovnice (1 – 110) a (1 – 111)).

1.4.3 Gibbs-Duhemova rovnice

- diferenciální vztah mezi parciálními molárními veličinami a složením soustavy.

Odvození:

- pro dvousložkovou soustavu při $p, T = \text{konst.}$ platí:

$$dX = \bar{X}_A \cdot dn_A + \bar{X}_B \cdot dn_B. \quad (1 - 114)$$

Parciální molární veličiny \bar{X}_A, \bar{X}_B závisí na složení roztoku, proto při integraci za konstantního p a T musíme:

- znát koncentrační závislost obou těchto veličin,
- nebo provést integraci za konstantního složení roztoku.

Pro integraci za konstantního složení platí:

$$\int_0^X dX = X = \int_0^{n_A} \bar{X}_A \cdot dn_A + \int_0^{n_B} \bar{X}_B \cdot dn_B = \bar{X}_A \cdot n_A + \bar{X}_B \cdot n_B \quad p, T = \text{konst.} \quad (1 - 115)$$

Integraci za konst. složení můžeme ilustrovat tímto příkladem:

- do prázdné kádinky vypouštíme současně ze dvou byret kapalné složky A a B a vznikající roztok důkladně promícháváme,
- pokud rychlosti vypouštění složek z byret jsou konstantní a pokud při tom platí $dn_A/dn_B = n_A/n_B$, představuje celý děj integraci za konstantního složení,
- dn_A a dn_B jsou rychlosti přírůstku látkových množství obou složek ve vznikajícím roztoku, n_A a n_B látková množství v konečném roztoku.

Předpokládejme, že složení roztoku se nepatrně změní

$$dX = \bar{X}_A \cdot dn_A + \bar{X}_B \cdot dn_B + n_A \cdot d\bar{X}_A + n_B \cdot d\bar{X}_B \quad (1 - 116)$$

Srovnáním rovnic dostaneme:

$$n_A \cdot d\bar{X}_A + n_B \cdot d\bar{X}_B = 0 \quad (1 - 117)$$

$$x_A \cdot d\bar{X}_A + x_B \cdot d\bar{X}_B = 0 \quad (1 - 118)$$

Gibbs-Duhemovy rovnice
pro binární soustavu

Odvozené rovnice **Gibbs - Duhemovy** lze rozšířit na libovolný počet složek v roztoku \Rightarrow
Gibbsova - Duhemova rovnice pro vícesložkovou soustavu

$$\sum_{x=1}^k n_i \cdot d\bar{X}_i = 0 \quad (1 - 119)$$

$$\sum_{x=1}^k x_i \cdot d\bar{X}_i = 0 \quad (1 - 120)$$

Pomocí uvedených vztahů lze nalézt závislost parciální molární veličiny jedné složky na koncentraci, je-li tato koncentrační závislost známa pro druhou složku.

Nechť $X=G \Rightarrow$ pro dvousložkovou soustavu při $p, T = \text{konst.}$ platí:

$$x_1 \cdot d\bar{G}_1 + x_2 \cdot d\bar{G}_2 = 0 \Rightarrow d\bar{G}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{G}_2 \quad (1 - 121)$$

\Rightarrow integrací této rovnice ($p, T = \text{konst.}$) lze stanovit \bar{G}_1 v závislosti na koncentraci, je-li známa koncentrační závislost pro \bar{G}_2 .

\Rightarrow Gibbs-Duhemovy rovnice platí pro jakýkoliv diferenciál Gibbsovy energie \Rightarrow platí i pro diferenciál parciální směšovací dodatkové Gibbsovy energie

$$\Rightarrow \underline{\Delta\bar{G}_i^E = \Delta\bar{G}_i - \Delta\bar{G}_{i,\text{ideální}} = RT \cdot \ln a_i - RT \cdot \ln x_i = RT \cdot \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E} \Rightarrow d\bar{G}_i^E = RT \cdot d \ln \gamma_i \quad (1 - 122)$$

$$x_1 \cdot d\bar{G}_1^E + x_2 \cdot d\bar{G}_2^E = 0 \quad (1 - 123)$$

\Rightarrow **Gibbs-Duhemova rovnice pro parciální dodatkovou Gibbsovou energii**

$$x_1 \cdot RT \cdot d \ln \gamma_1 + x_2 \cdot RT \cdot d \ln \gamma_2 = 0 \Rightarrow x_1 \cdot d \ln \gamma_1 + x_2 \cdot d \ln \gamma_2 = 0 \quad (1 - 124)$$

\Rightarrow **Gibbs-Duhemova rovnice pro aktivitní koeficient**

$$\Rightarrow d \ln \gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot d \ln \gamma_2 \Rightarrow \text{integrací lze vypočít } \gamma_1, \text{ známe-li koncentrační závislost pro } \gamma_2$$

Dále platí:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{G}_i &= RT \cdot \ln a_i & \Rightarrow & \quad d\Delta\bar{G}_i = RT \cdot d \ln a_i & \Rightarrow & \quad x_1 \cdot d\bar{G}_1 + x_2 \cdot d\bar{G}_2 = 0 & \Rightarrow \\ x_1 \cdot d \ln a_1 + x_2 \cdot d \ln a_2 &= 0 & & & & & (1 - 125) \end{aligned}$$

\Rightarrow **Gibbs-Duhemova rovnice pro aktivitu**

$$d \ln a_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot d \ln a_2 \Rightarrow \text{integrací lze numericky určit aktivitu jedné složky v závislosti na koncentraci, známe-li koncentrační závislost pro aktivitu druhé složky.}$$

1.4.4 Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na teplotě

Parciální směšovací dodatková Gibbsova energie je dána vztahem:

$$\Delta\bar{G}_i^E = RT \cdot \ln \gamma_i, \quad (1 - 126)$$

$$\text{po úpravě rovnice (1 - 126) pak platí } \Rightarrow \Delta\bar{G}_i^E / T = R \cdot \ln \gamma_i. \quad (1 - 127)$$

Derivací rovnice (1 - 127) podle teploty za konst. složení lze získat:

$$\frac{d\left(\frac{\bar{G}_i^E}{T}\right)}{dT} = R \cdot \frac{d \ln \gamma_i}{dT}. \quad (1 - 128)$$

Gibbs - Helmholtzova rovnice v integrabilní formě:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta \bar{G}_i^E}{T} \right) = -\frac{\Delta \bar{H}_i^E}{T^2} \quad (1 - 129)$$

Spojením rovnic (1 – 128) a (1 – 129) lze získat $\Rightarrow \frac{d \ln \gamma_i}{dT} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^E}{RT^2}$.

Parciální dodatková směšovací entalpie složky **i** je rovna parciální směšovací entalpii složky **i**
 $\Rightarrow \Delta \bar{H}_i^E = \Delta \bar{H}_i$ (1 – 130)

$$\Delta \bar{H}_i^E = \Delta \bar{H}_i - \Delta \bar{H}_{i, \text{ideální roztok}} = RT \cdot \ln \gamma_i + T \cdot \Delta \bar{S}_i^E - 0 \quad (1 - 131)$$

$$\Delta \bar{H}_i = RT \ln \gamma_i + T \cdot \Delta \bar{S}_i^E \quad (1 - 132)$$

$$\frac{d \ln \gamma_i}{dT} = -\frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2} \quad (1 - 133)$$

Integrujeme obdobně jako reakční izobaru za předpokladu, že $\Delta \bar{H}_i = \text{konst.}$ při konstantním tlaku a složení:

$$\ln \left(\frac{\gamma_i(T_2)}{\gamma_i(T_1)} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1 - 134)$$

\Rightarrow **pro určení teplotní závislosti aktivitního koeficientu složky i stačí znalost parciální směšovací entalpie složky i a hodnota aktivitního koeficientu při jedné teplotě.**

Obdobný vztah platí i pro aktivitu složky i:

$$\Delta \bar{G}_i = RT \cdot \ln a_i \quad (1 - 135)$$

po úpravě rovnice (1 – 135) pak platí $\Rightarrow \frac{\Delta \bar{G}_i}{T} = R \cdot \ln a_i$. (1 – 136)

Derivací rovnice (1 – 136) podle teploty za konst. tlaku a složení lze získat:

$$\frac{d \left(\frac{\Delta \bar{G}_i}{T} \right)}{dT} = R \cdot \frac{d \ln a_i}{dT} \quad (1 - 137)$$

Spojením rovnic (1 – 129) a (1 – 137) lze získat:

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = -\frac{\Delta \bar{H}_i}{R \cdot T^2} \quad (1 - 138)$$

Integrujeme obdobně jako reakční izobaru za předpokladu, že $\Delta \bar{H}_i = \text{konst.}$ při konstantním tlaku a složení:

$$\ln \left(\frac{a_{i,T_2}}{a_{i,T_1}} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1 - 139)$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln \gamma_i}{dT} = \frac{d \ln a_i}{dT} \Rightarrow \text{aktivitní koeficient a aktivita závisí na teplotě stejným vztahem}$$



Řešené úlohy

Příklad 1.4.1

Složky **A** a **B** tvoří reálný roztok. Určete aktivitní koeficienty prvků **A** a **B** při teplotě 720 K, je-li koncentrace složky **A** v roztoku 16 hm. % a dále je dáno:

$$\Delta H_{m, \text{směs}} = 9000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S_{m, \text{směs}} = 18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta \bar{S}_A = 12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta \bar{H}_A = 7000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, M_A = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_B = 110 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

♦ Řešení

$$w_A = 0,16$$

$$T = 720 \text{ K}$$

$$\Delta H_{m, \text{směs}} = 9000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m, \text{směs}} = 18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{S}_A = 12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_A = 7000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_A = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_B = 110 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\gamma_A = ?$$

$$\gamma_B = ?$$

1. Parciální molární Gibbsovou energii složky A můžeme vyjádřit pomocí rovnic:

$$\Delta \bar{G}_A = R \cdot T \cdot \ln a_A$$

$$\Delta \bar{G}_A = \Delta \bar{H}_A - T \cdot \Delta \bar{S}_A$$

Spojením těchto rovnic získáme vztah pro výpočet aktivity složky A:

$$a_A = \exp \left(\frac{\Delta \bar{H}_A - T \cdot \Delta \bar{S}_A}{R \cdot T} \right) = \exp \left(\frac{7000 - 720 \cdot 12}{8,314 \cdot 720} \right) = 0,760$$

2. Hmotnostní zlomek složky A v roztoku přepočítáme na zlomek molární:

$$x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{\frac{0,16}{60}}{\frac{0,16}{60} + \frac{0,84}{110}} = 0,259$$

3. Aktivitní koeficient složky A vyjádříme z definice aktivity:

$$a_A = x_A \cdot \gamma_A$$

pak:

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,760}{0,259} = 2,934$$

4. Parciální molární entropii složky B můžeme vyjádřit na základě definice pro integrální molární entropii směsi:

$$\Delta S_{m,směs} = x_A \cdot \Delta \overline{S}_A + x_B \cdot \Delta \overline{S}_B$$

odtud:

$$\Delta \overline{S}_B = \frac{\Delta S_{m,směs} - x_A \Delta \overline{S}_A}{x_B} = \frac{18 - 0,259 \cdot 12}{0,741} = 20,097 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Parciální molární entalpii složky B můžeme vyjádřit na základě definice pro integrální molární entalpii směsi:

$$\Delta H_{m,směs} = x_A \cdot \Delta \overline{H}_A + x_B \cdot \Delta \overline{H}_B$$

odtud:

$$\Delta \overline{H}_B = \frac{\Delta H_{m,směs} - x_A \Delta \overline{H}_A}{x_B} = \frac{9000 - 0,259 \cdot 7000}{0,741} = 9699,06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. Parciální molární Gibbsovou energii složky B můžeme vypočítat pomocí vztahu:

$$\Delta \overline{G}_B = \Delta \overline{H}_B - T \cdot \Delta \overline{S}_B = 9699,06 - 720 \cdot 20,097 = -4770,78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. Aktivitu složky B vypočítáme z rovnice:

$$\Delta \overline{G}_B = R \cdot T \cdot \ln a_B$$

odtud:

$$a_B = \exp\left(\frac{\Delta \overline{G}_B}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-4770,78}{8,314 \cdot 720}\right) = 0,451$$

7. Aktivitní koeficient složky B pak vypočítáme z definice aktivity:

$$a_B = x_B \cdot \gamma_B$$

pak:

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0,451}{0,741} = 0,609$$

Příklad 1.4.2

Za teploty 1727 °C tvoří složky A a B regulární roztok. Vypočítejte parciální molární veličiny pro jednotlivé složky, jestliže při této teplotě $\gamma_A = 1,1$; $\gamma_B = 1,09$ a $x_A = 0,351$.

$$x_A = 0,351$$

$$T = 1727 \text{ °C} = 2000,15 \text{ K}$$

$$\gamma_A = 1,1$$

$$\gamma_B = 1,09$$

$$\Delta \overline{H}_A = ?$$

$$\Delta \overline{H}_B = ?$$

$$\Delta \overline{S}_A = ?$$

$$\Delta \overline{S}_B = ?$$

$$\Delta \overline{G}_A = ?$$

$$\Delta \overline{G}_B = ?$$

♦ Řešení

1. Parciální molární entropie složky A pro regulární roztok je definována vztahem:

$$\Delta \overline{S}_A = -R \cdot \ln x_A = -8,314 \cdot \ln(0,351) = 8,705 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Parciální molární entropie složky B pro regulární roztok je definována vztahem:

$$\Delta \overline{S}_B = -R \cdot \ln x_B = -8,314 \cdot \ln(0,649) = 3,594 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Parciální molární Gibbsova energie složky A pro regulární roztok je definována vztahem:

$$\Delta \overline{G}_A = R \cdot T \cdot \ln a_A = R \cdot T \cdot \ln(x_A \cdot \gamma_A) = 8,314 \cdot 2000,15 \cdot \ln(0,351 \cdot 1,1) = -15825,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Parciální molární Gibbsova energie složky B pro regulární roztok je definována vztahem:

$$\Delta \overline{G}_B = R \cdot T \cdot \ln a_B = R \cdot T \cdot \ln(x_B \cdot \gamma_B) = 8,314 \cdot 2000,15 \cdot \ln(0,649 \cdot 1,09) = -5756,13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. Parciální molární entalpii složky A pro regulární roztok vypočítáme pomocí vztahu:

$$\Delta \overline{H}_A = \Delta \overline{G}_A + T \cdot \Delta \overline{S}_A = -15825,4 + 2000,15 \cdot 8,705 = 1585,91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. Parciální molární entalpii složky B pro regulární roztok vypočítáme pomocí vztahu:

$$\Delta \overline{H}_B = \Delta \overline{G}_B + T \cdot \Delta \overline{S}_B = -5756,13 + 2000,15 \cdot 3,594 = 1432,41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Příklad 1.4.3

Molární objem roztoku voda (1) - složka A (2) je dán funkční závislostí

$$V_m = 58,36 \cdot x_1 - 42,98 \cdot (x_1)^2 + 58,77 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Vypočítejte závislost parciálních molárních objemů na složení ve tvaru

$$\overline{V}_1 = f(x_1), \quad \overline{V}_2 = f(x_2).$$

Dále vypočítejte ΔV_{sm} při izotermicko – izobarickém smíšení 2molů vody a 1 molu složky A.

♦ Řešení

Pro parciální molární objemy složek platí:

$$\overline{X}_1 = X_m + x_2 \cdot \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_1} \right)_{p,T} \Rightarrow \overline{V}_1 = V_m + x_2 \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T}$$

$$\overline{X}_2 = X_m - x_1 \cdot \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_1} \right)_{p,T} \Rightarrow \overline{V}_2 = V_m - x_1 \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T}$$

Výpočet derivace $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T}$:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial (58,36 \cdot x_1 - 42,98 \cdot (x_1)^2 + 58,77 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1))}{\partial x_1} \right)$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T} = 58,36 - 2 \cdot 42,98 \cdot x_1 + 58,77 - 2 \cdot 58,77 \cdot x_1$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{p,T} = 117,13 - 203,5 \cdot x_1$$

Výpočet \bar{V}_1 :

$$\begin{aligned}\bar{V}_1 &= 58,36 \cdot x_1 - 42,98 \cdot (x_1)^2 + 58,77 \cdot x_1 \cdot x_2 + x_2 \cdot (117,13 - 203,5 \cdot x_1) = \\ &= 58,36 \cdot x_1 - 42,98 \cdot (x_1)^2 + 58,77 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1) + (1 - x_1) \cdot (117,13 - 203,5 \cdot x_1)\end{aligned}$$

$$\bar{V}_1 = 117,13 - 203,56 \cdot x_1 + 101,75 \cdot (x_1)^2 \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Výpočet \bar{V}_2 :

$$\begin{aligned}\bar{V}_2 &= 58,36 \cdot x_1 - 42,98 \cdot (x_1)^2 + 58,77 \cdot x_1 \cdot x_2 - x_1 \cdot (117,13 - 203,5 \cdot x_1) = \\ &= 58,36 \cdot x_1 - 42,98 \cdot (x_1)^2 + 58,77 \cdot x_1 \cdot x_2 - x_1 \cdot 117,13 + 203,5 \cdot (x_1)^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{V}_2 &= 58,36 \cdot x_1 - 42,98 \cdot (x_1)^2 + 58,77 \cdot x_1 - 58,77 \cdot (x_1)^2 - 117,13 \cdot x_1 + 203,5 \cdot (x_1)^2 = \\ &= 101,75 \cdot (x_1)^2\end{aligned}$$

$$\bar{V}_2 = 101,75 - 203,5 \cdot x_2 + 101,75 \cdot (x_1)^2 \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Příklad 1.4.4

Závislost celkového objemu soustavy H_2O (složka 1) - CH_3COOH (složka 2) při 25°C a tlaku 101325Pa na koncentraci složky 2 se dá vyjádřit rovnicí

$$V = 1,0029 + 0,0518 \cdot n_2 + 0,00014 \cdot (n_2)^2 \quad [\text{dm}^3]$$

V je objem roztoku, který obsahuje 1 kg H_2O a n_2 molů kyseliny octové $\Rightarrow n_2$ je numericky rovno $c_{M,2}$.
Vypočítejte:

a) závislost parciálních molárních objemů \bar{V}_1 a \bar{V}_2 na molalitě kyseliny octové

b) změnu objemu (hodnotu směšovacího objemu) při izotermicko-izobarickém smíšení 4 molů CH_3COOH a 2 kg vody při teplotě 25°C .

$$\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,0437 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \quad M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

♦ Řešení

$$\text{a) } V = 1,0029 + 0,0518 \cdot c_{M,2} + 0,00014 \cdot (c_{M,2})^2 \quad [\text{dm}^3]$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}$$

Molalita udává látkové množství složky rozpuštěné v 1 kg H_2O $\Rightarrow n_1 = \text{konst.}$ \Rightarrow parciální molární objem kyseliny octové určíme z definiční rovnice:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial c_{M,2}} \right)_{p, T}$$

$$\bar{V}_2 = \frac{d(1,0029 + 0,0518 \cdot c_{M,2} + 0,00014 \cdot (c_{M,2})^2)}{dc_{M,2}}$$

$$\bar{V}_2 = 0,0518 + 0,00028 \cdot c_{M,2} \quad [\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}]$$

Parciální molární objem vody se vypočte:

1. pomocí vztahu pro celkový objem

$$V = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2 = n_1 \cdot \bar{V}_1 + c_{M,2} \cdot \bar{V}_2$$

$$n_1 = \frac{1000}{18,02} = 55,49 \text{ mol } H_2O$$

$$\bar{V}_1 = \frac{V - c_{M,2} \cdot \bar{V}_2}{n_1}$$

$$\bar{V}_1 = \frac{1,0029 + 0,0518 \cdot c_{M,2} + 0,00014 \cdot (c_{M,2})^2 - c_{M,2} \cdot (0,0518 + 0,00028 \cdot c_{M,2})}{55,49}$$

$$\bar{V}_1 = 0,01807 - 2,52 \cdot 10^{-6} (c_{M,2})^2 \text{ [dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

2. pomocí Gibbs-Duhemovy rovnice

$$n_1 \cdot d\bar{V}_1 + n_2 \cdot d\bar{V}_2 = 0$$

$$d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} \cdot d\bar{V}_2$$

$$\bar{V}_2 = 0,0518 + 0,00028 \cdot c_{M,2} \Rightarrow d\bar{V}_2 = 0,00028 dc_{M,2}$$

 Integrace - meze: $V_1^o \rightarrow \bar{V}_1$ a $0 \rightarrow c_{M,2}$

Dosazení a integrace:

$$\int_{V_1^o}^{\bar{V}_1} d\bar{V}_1 = \bar{V}_1 - V_1^o = \int_0^{c_{M,2}} -\frac{c_{M,2}}{n_1} \cdot 0,00028 dc_{M,2}$$

$$n_1 = \frac{1000}{18,02} = 55,49 \text{ mol } H_2O$$

$$\bar{V}_1 - V_1^o = \left[-\frac{0,00028 \cdot (c_{M,2})^2}{2 \cdot 55,49} \right]_0^{c_{M,2}} = -2,52 \cdot 10^{-6} \cdot (c_{M,2})^2$$

$$V_1^o = \frac{1,0029 \text{ dm}^3}{1000 \text{ g} / 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01807 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_1 = 0,01807 - 2,52 \cdot 10^{-6} \cdot (c_{M,2})^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

b) vztah pro výpočet směšovacího objemu

$$\Delta V_{sm.} = n_1 \cdot \Delta \bar{X}_1 + n_2 \cdot \Delta \bar{X}_2 = n_1 \cdot (\bar{V}_1 - V_1^o) + n_2 \cdot (\bar{V}_2 - V_2^o) = V - (n_1 \cdot V_1^o + n_2 \cdot V_2^o)$$

$$\text{Molalita složky v roztoku : } c_{M,2} = \frac{4}{2} = 2 \text{ mol kg}^{-1}$$

 Výpočet celkového objemu roztoku, který obsahuje 2000 g vody a má molalitu 2 mol·kg⁻¹:

$$V = 2 \cdot [1,0029 + 0,0518 \cdot c_{M,2} + 0,00014 \cdot (c_{M,2})^2] = 2 \cdot [1,0029 + 0,0518 \cdot 2 + 0,00014 \cdot (2)^2]$$

$$V = 2,2142 \text{ dm}^3$$

Výpočet objemu čistých složek:

$$n_1 \cdot V_1^o = 2 \cdot 1,0029 = 2,0058 \text{ dm}^3$$

$$n_2 \cdot V_2^o = n_2 \cdot \frac{M_2}{\rho_2} = 4 \cdot \frac{60,05}{1,0437} = 230,143 \text{ cm}^3 = 0,23014 \text{ dm}^3$$

Výpočet směšovacího objemu:

$$\Delta V_{\text{sm}} = V - (n_1 \cdot V_1^o + n_2 \cdot V_2^o) = 2,2142 - (2,0058 + 0,23014) = -0,02182 \text{ dm}^3$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Parciální molární veličiny. Diferenciální a termodynamické funkce roztoků. Veličiny směšovací a dodatkové. Termodynamické modely roztoků. Určení parciálních molárních veličin – metody výpočtové a grafické. Gibbs-Duhemova rovnice. Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na teplotě.



Otázky k probranému učivu

1. Definujte parciální molární veličiny, diferenciální a integrální veličiny, směšovací a dodatkové veličiny.
2. Popište termodynamické modely roztoků pomocí termodynamických funkcí.
3. Definujte Gibbs-Duhemovou rovnici a uveďte možnosti jejího uplatnění.
4. Vysvětlete princip stanovení parciálních molárních veličin.
5. Popište závislost aktivity a aktivitního koeficientu na teplotě.

1.5. Koligativní vlastnosti roztoků



Čas ke studiu: 1 hodina



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat koligativní vlastnosti roztoků
- sledovat ebullioskopický a kryoskopický efekt a osmózu
- kvantitativně vyjádřit míru koligativních vlastností



Výklad

- jsou to vlastnosti, které nezávisí na chemickém charakteru rozpuštěné látky, závisí pouze na její koncentraci.

Charakteristika roztoků, které vykazují koligativní vlastnosti:

- jedná se o binární zředěné roztoky netěkavých látek – většinou tuhých látek v kapalném rozpouštědle,
- rozpouštědlo je ve velkém přebytku $\Rightarrow x_1 \rightarrow 1 \Rightarrow$ chování rozpouštědla popisuje Raoultův zákon,
- koncentrace rozpuštěné látky je relativně malá $\Rightarrow x_2 \rightarrow 0 \Rightarrow$ chování rozpuštěné látky popisuje Henryho zákon,
- rozpuštěná látka je neelektrolyt a je prakticky netěkavá \Rightarrow její tlak je zanedbatelný vzhledem k tlaku rozpouštědla $\Rightarrow p_2 \ll p_1$,
- společnou příčinou těchto jevů je snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem netěkavé látky.

K nejdůležitějším koligativním vlastnostem patří:

1.5.1 Snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem netěkavé látky

- je sledována binární soustava, která obsahuje netěkavou rozpuštěnou látku (2) a rozpouštědlo (1),
- rozpouštědlo je ve velkém přebytku, proto chování rozpouštědla popisuje Raoultův zákon. Po dosazení do rovnice (1 – 2) lze získat:

$$p_1 = p_1^o \cdot x_1 \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 140)$$

p_1tlak par rozpouštědla nad roztokem

Rozpuštěná látka je netěkavá proto platí:

$$p_2 \ll p_1 \Rightarrow p_2^o \ll p_1^o \Rightarrow p \cong p_1$$

$$p = p_1 = p_1^o \cdot x_1 = p_1^o \cdot (1 - x_2) \quad (1 - 141)$$

ptlak par nad roztokem netěkavé látky

$$x_2 = \frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = \frac{p_1^o - p}{p_1^o} = \frac{\Delta p}{p_1^o} \quad (1 - 142)$$

\Rightarrow relativní snížení tlaku par nad roztokem netěkavé látky je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky (jedna z forem Raoultova zákona).

$\Rightarrow \Delta p = p_1^o \cdot x_2 \Rightarrow$ snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem netěkavé látky nezávisí na chemickém charakteru rozpuštěné látky, závisí pouze na koncentraci rozpuštěné látky \Rightarrow **snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem netěkavé látky je koligativní vlastnost.**

Dále lze upravit:

$$n_1 \gg n_2 \Rightarrow \Delta p = p_1^o \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong p_1^o \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_2}{m_1} \Rightarrow \Delta p = p_1^o \cdot \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1 \cdot M_2} \Rightarrow M_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1} \cdot \frac{p_1^o}{\Delta p}$$

\Rightarrow měřením Δp lze určit molární hmotnost rozpuštěné látky – měření poklesu tlaku par je však experimentálně značně náročné, proto se používají metody jiné – např. ebullioskopie, kryoskopie, aj.

1.5.2 Ebullioskopický efekt

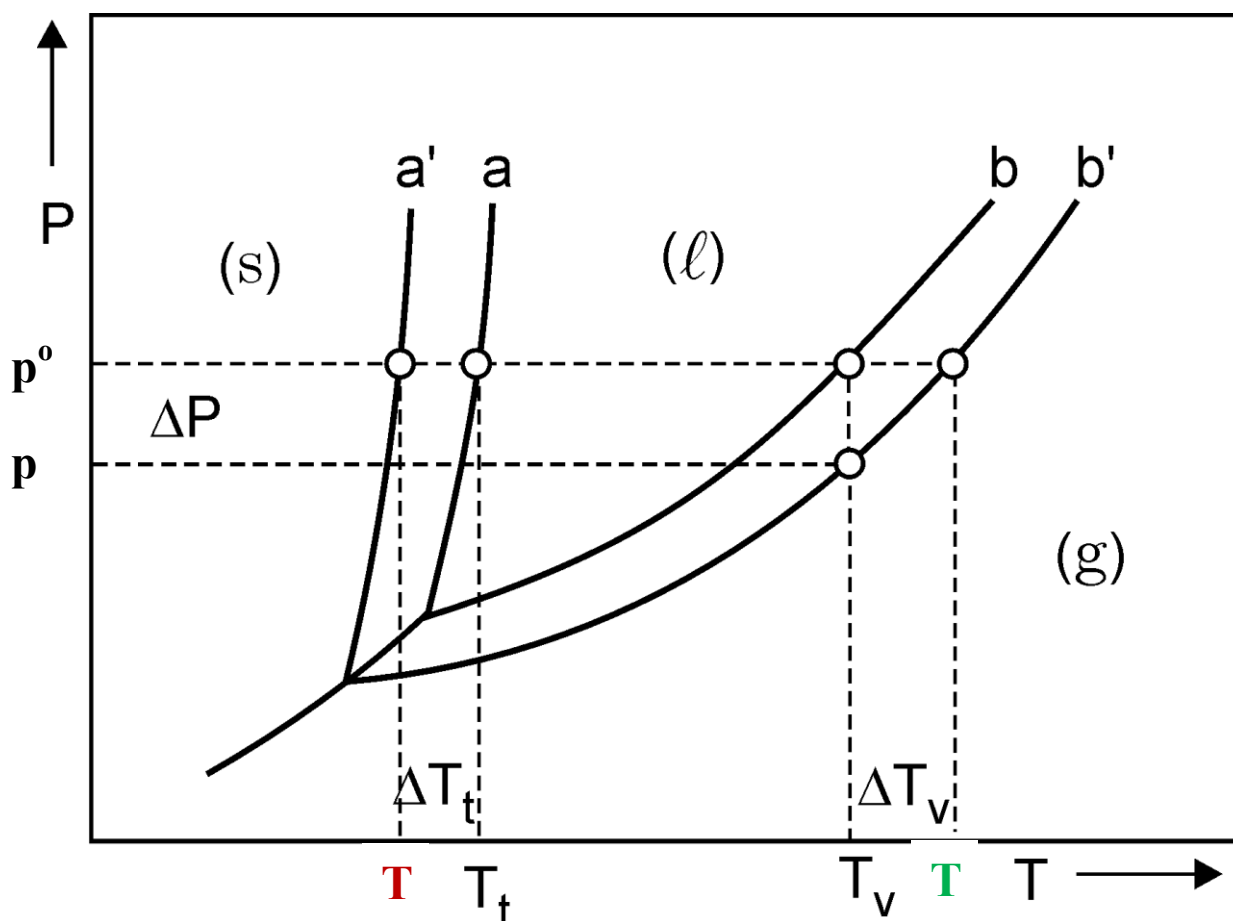
- představuje zvýšení teploty varu roztoků v porovnání s čistým rozpouštědlem,
- je přímým důsledkem snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem netěkavé látky,
- **ebullioskopie** – fyzikálně-chemická metoda, která sleduje teplotu varu roztoků.

Ebullioskopický efekt lze sledovat pomocí schématického znázornění na obr. 10, kde je znázorněna závislost rovnovážného tlaku na teplotě:

- křivka **b** - tlak par rozpouštědla nad rozpouštědlem v závislosti na teplotě,
- křivka **b'** - tlak par rozpouštědla nad roztokem v závislosti na teplotě,
- p^0 – poloha standardního tlaku, **T – teplota varu roztoku**, T_v – teplota varu čistého rozpouštědla,
- z diagramu je zřejmé, že tlak par rozpouštědla nad čistým rozpouštědlem se vyrovná tlaku p^0 při teplotě T_v ,
- tlak par rozpouštědla nad roztokem dosáhne vnějšího standardního tlaku při teplotě **T (teplota varu roztoku)**.

$T > T_v \Rightarrow$ teplota varu roztoku je vyšší než teplota varu rozpouštědla

$\Delta T_v = T - T_v \Rightarrow$ ebullioskopické zvýšení teploty varu



Obr. 10 Schématické znázornění ebullioskopického a kryoskopického efektu

Odvození kvantitativního vztahu pro ebullioskopické zvýšení teploty varu:

- výchozí bod představuje Clausius – Clapeyronova rovnice (v diferenciální formě) pro fázovou rovnováhu l-g:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m,výp.}}{R \cdot T^2} \quad (1 - 143)$$

p....tlak par rozpouštědla nad roztokem při teplotě T_v

p^otlak par rozpouštědla nad roztokem při teplotě T

Integrací rovnice (1 – 143) lze získat:

$$\int_p^{p^o} d \ln p = \frac{\Delta H_{m,výp.}}{R} \int_{T_v}^T \frac{1}{T^2} dT \quad \Delta H_{m,výp.} = konst.$$

$$\ln \frac{p^o}{p} = -\frac{\Delta H_{m,výp.}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) = -\frac{\Delta H_{m,výp.}}{R} \cdot \left(\frac{T_v - T}{T \cdot T_v} \right) \Rightarrow \ln \frac{p}{p^o} = \ln x_1 = \frac{\Delta H_{m,výp.}}{R} \cdot \left(\frac{-\Delta T_v}{T \cdot T_v} \right)$$

$$\Delta T_v = -\frac{R}{\Delta H_{m,výp.}} \cdot T \cdot T_v \cdot \ln x_1 \quad (1 - 144)$$

Pro zředěné roztoky je rozdíl mezi teplotami T a T_v poměrně malý $\Rightarrow T \approx T_v \Rightarrow$

$$T_v \cdot T \cong T_v^2$$

$$\Delta T_v = -\frac{R}{\Delta H_{m,výp.}} \cdot (T_v)^2 \cdot \ln x_1 \quad (1 - 145)$$

$$\Delta T_v = -\frac{R}{\Delta H_{m,výp.}} \cdot (T_v)^2 \cdot \ln(1 - x_2) \quad (1 - 146)$$

Molární zlomek rozpuštěné látky je velmi malý $\Rightarrow -\ln(1 - x_2) \cong x_2$

$$\Delta T_v = \frac{R \cdot (T_v)^2}{\Delta H_{m,výp.}} \cdot x_2 = K_E' \cdot x_2 \quad (1 - 147)$$

Další úpravou rovnice (1 – 147) lze získat rovnice pro výpočet ebullioskopických konstant:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{m_1/M_1} = c_{M,2} \cdot M_1$$

$$\Delta T_v = \frac{R \cdot (T_v)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,výp.}} \cdot c_{M,2} = K_E \cdot c_{M,2} \cong K_E' \cdot x_2$$

$$K_E = \frac{R \cdot (T_v)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,výp.}} \quad (1 - 148)$$

$$K'_E = \frac{R \cdot (T_v)^2}{\Delta H_{m,výparná}} \quad (1 - 149)$$

K_E, K'_Eebulioskopické konstanty, liší se rozměrem

K_E je rozšířenější než K'_E , K_E udává zvýšení teploty varu roztoku s jednotkovou molalitou - např. pro H_2O má hodnotu $0,52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$ jednomolální vodné roztoky, pokud se chovají ideálně, mají teplotu varu $100,52^\circ\text{C}$ při p° .

K_Ejsou uvedeny v FCH tabulkách

Použití ebulioskopie – určení molární hmotnosti rozpuštěné látky, určení osmotického koeficientu, aktivitního koeficientu, aj.

1.5.3 Kryoskopický efekt

- představuje snížení teploty tuhnutí roztoku v porovnání s čistým rozpouštědlem,
- je přímým důsledkem snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem netěkavé látky,
- **kryoskopie** – fyzikálně chemická metoda, která sleduje teploty tuhnutí roztoků.

Kryoskopický efekt lze sledovat pomocí schématického znázornění na obr.10, kde je znázorněna závislost rovnovážného tlaku na teplotě:

- křivka **a** udává závislost rovnovážného tlaku na teplotě tuhnutí rozpouštědla, při tlaku p° má rozpouštědlo teplotu tuhnutí T_t .
- křivka **a'** udává závislost rovnovážného tlaku na teplotě tuhnutí roztoku **T**
- teplota, při níž jsou při tlaku p° v rovnováze tuhá a kapalná fáze je u roztoku nižší než u rozpouštědla.

$T < T_t \Rightarrow$ teplota tuhnutí roztoku je nižší než teplota tuhnutí rozpouštědla

$\Delta T_t = T_t - T \Rightarrow$ kryoskopické snížení teploty tuhnutí

$$\Delta T_t = K_K \cdot c_{M,2} = K'_K \cdot x_2 \quad (1 - 150)$$

$$\Delta T_t = \frac{R \cdot (T_t)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,tání}} \cdot c_{M,2} = K_K \cdot c_{M,2} \cong K'_K \cdot x_2 \quad (1 - 151)$$

$$K'_K = \frac{R \cdot (T_t)^2}{\Delta H_{m,tání}} \quad (1 - 152)$$

K_K, K'_Kkryoskopické konstanty, liší se rozměrem

K_K je rozšířenější než K'_K , K_K udává snížení teploty tuhnutí jednomolárního roztoku - např. pro H_2O má hodnotu $K_K = 1,86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \Rightarrow$ jednomolární vodné roztoky, pokud se chovají ideálně, mají teplotu tuhnutí $-1,86^\circ\text{C}$ při tlaku p^o (např. vodný roztok chloridu sodného tuhne při mnohem nižší teplotě než čistá voda. Tohoto jevu se využívá při ochraně vozovek proti náledí).

Využití kryoskopie – stanovení molární hmotnosti, stanovení aktivitních koeficientů. aj. Při stanovení molární hmotnosti se dává přednost kryoskopii před ebullioskopií.

Výhody kryoskopie:

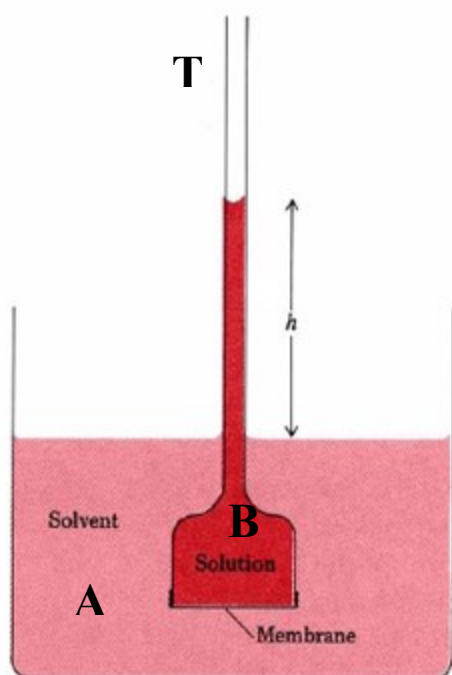
1. kryoskopie představuje citlivější metodu než ebullioskopie, co je dáno těmito souvislostmi $\Delta H_{m,tání} \ll \Delta H_{m,výparná} \Rightarrow K_K \gg K_E$,
2. při kryoskopickém sledování nehrozí nebezpečí tepelného rozkladu látky,
3. teplota tuhnutí prakticky nezávisí na vnějším tlaku, teplota varu závisí na tlaku výrazně.

1.5.4 Osmotický tlak

- je tlak nutný pro zastavení **osmózy** – je to tlak, který způsobuje tok rozpouštědla přes semipermeabilní membránu do roztoku.

Osmóza představuje:

1. samovolný průchod rozpouštědla z rozpouštědla přes **semipermeabilní membránu** do roztoku,
 2. samovolný průchod rozpouštědla ze zředěnějšího roztoku přes **semipermeabilní membránu** do roztoku koncentrovanějšího.
- **semipermeabilní membrána** – polopropustná membrána – propouští pouze molekuly rozpouštědla nikoliv částice rozpuštěné látky,
 - osmóza vede ke zředění roztoku,
 - chceme-li osmózu potlačit, je nutno na straně roztoku zvýšit tlak, musíme ze strany roztoku působit osmotickým tlakem π ,
 - π je tlak na straně roztoku, který zamezí průchodu rozpouštědla do roztoku - viz. obr. 11,
 - **osmometr** - dvě cely oddělené membránou - jedna pro čisté rozpouštědlo, druhá pro měřený roztok. Rozdíl tlaků se měří výškou hladiny ve svislé kapiláře, připojené k cele s roztokem ($\pi = h \cdot \rho \cdot g$).



Obr. 11 Schématické znázornění osmózy

- oddělení A - čisté rozpouštědlo, oddělení B - roztok, který obsahuje rozpuštěný neelektrolyt o určité koncentraci c_2 ,
- trubice T, která je spojená s oddělením B je tenká, takže její objem je zanedbatelný proti objemu A a B,
- tato dvě oddělení jsou spojena semipermeabilní membránou, která umožňuje výhradně průchod molekul rozpouštědla, nikoliv však rozpuštěné látky,
- po nalití rozpouštědla do oddělení A a roztoku do oddělení B, rozpouštědlo z oddělení A proniká do oddělení B, až hladina v trubici T vystoupí do určité výše,
- v oddělení B se tak zvýší hydrostatický tlak, který zabraňuje dalšímu průchodu rozpouštědla z A do B,
- celý jev vypadá tak, jakoby v roztoku existoval jakýsi negativní tlak - podtlak, který způsobí nasávání molekul rozpouštědla z čistého rozpouštědla do roztoku.

Osmotický tlak si můžeme představit jako hydrostatický tlak zvýšeného sloupce kapaliny na straně roztoku $\Rightarrow \pi = h \cdot \rho \cdot g$. Osmotický tlak se měří opačně naměřeným vnějším tlakem, který je třeba vynaložit, aby se zabránilo pronikání rozpouštědla do roztoku.

Pro velikost osmotického tlaku platí Van't Hoffův vztah:

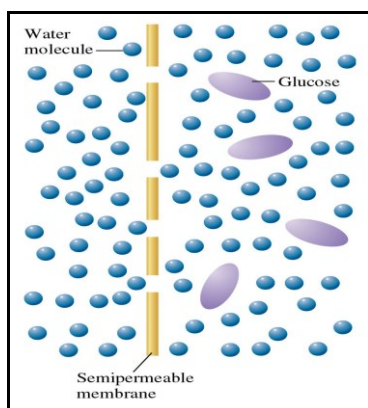
$$\pi = 1000 \cdot c_2 \cdot R \cdot T, \quad (1 - 153)$$

kde c_2molární koncentrace rozpuštěné látky

⇒ osmotický tlak roztoku je roven tlaku, jaký by měla rozpuštěná látka, kdyby za stejné teploty byla v plynném stavu a měla týž objem jako roztok.

Využití a význam osmózy a osmotického tlaku:

1. Stanovení molární hmotnosti látek. Přesnost stanovení však závisí na kvalitě použité membrány, membrána musí být skutečně semipermeabilní, musí propouštět pouze rozpouštědlo, nikoliv rozpuštěnou látku. Tento požadavek lze snadněji realizovat, jestliže molekuly rozpuštěné látky a rozpouštědla se významně liší ve své velikosti – proto se měření osmotického tlaku používá hlavně pro stanovení molární hmotnosti vysokomolekulárních látek – viz obr. 12.



Obr. 12 Znárodnění velikosti částic při osmóze

2. Stanovení osmotického a aktivitního koeficientu.

3. Význam osmotického tlaku pro živé soustavy (biologické soustavy):

- význam pro metabolismus buněk, protože buněčné stěny se chovají jako polopropustné membrány,

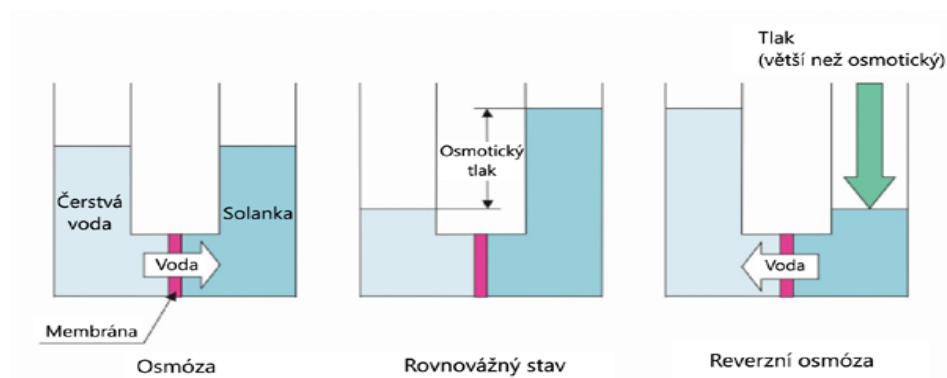
- dostane-li se do kontaktu s buňkou roztok s nižším osmotickým tlakem, proniká rozpouštědlo do buňky a hrozí nebezpečí prasknutí buňky (**plasmoptýza**) – roztok s nižším osmotickým tlakem (s menší koncentrací) se označuje jako **hypotonický** (např. popraskání třešní při dlouhotrvajícím dešti),

- dostane-li se do kontaktu s buňkou roztok s vyšším osmotickým tlakem, proniká rozpouštědlo z buňky do roztoku, z buňky odčerpávána voda, dojde ke scvrknutí buňky (**plasmolýza**). Roztok s vyšším osmotickým tlakem (s vyšší koncentrací) se označuje jako **hypertonický** (v takovém prostředí i při relativním nadbytku vody trpí buňka jejím nedostatkem např. při přehnojení půdy),

- aby uvedené změny neprobíhaly, musí být buňka v kontaktu s roztokem se stejným osmotickým tlakem jaký je v tělních tekutinách - roztoky se stejným osmotickým tlakem se označují jako **izotonické roztoky**,

- proto při infúzi v nemocnici se používá roztok, který je izotonický s krví – funkci izotonického roztoku plní tzv. fyziologický roztok - 0,9% NaCl.

4. Význam osmotického tlaku pro reverzní osmózu – při reverzní osmóze je tlak ze strany roztoku větší než tlak osmotický a vede k průchodu rozpouštědla z roztoku do rozpouštědla – při reverzní osmóze dochází ke zkoncentrování roztoku – např. potravinářství (zkoncentrování džusů), výroba pitné vody z mořské, čištění oplachových vod v galvanotechnice, aj. – viz obr. 13



Obr. 13 Schématické znázornění poměrů při osmóze a reverzní osmóze



Řešené úlohy

Příklad 1.5.1

Normální teplota varu toluenu je rovna 110,63 °C a normální teplota varu roztoku netěkavé látky v toluenu je rovna 111,75 °C. Tlak par toluenu nad tímto roztokem při teplotě 110,63 °C je roven 98,21 kPa. Koncentrace netěkavé látky v tomto roztoku je rovna 3 hm. %.

Vypočítejte:

- molární hmotnost rozpuštěné netěkavé látky,
- molární výparnou entalpii rozpouštědla.

♦ Řešení

$$P_1 = 98,21 \text{ kPa} = 98210 \text{ Pa}$$

$$P_1^0 = 101325 \text{ Pa (pozn. normální teplota varu je teplota varu při atmosférickém tlaku)}$$

$$w_2 = 0,03$$

$$T_v (\text{toluen}) = 110,63 \text{ °C} = 383,78 \text{ K}$$

$$T_v (\text{roztok netěkavé látky v toluenu}) = 111,75 \text{ °C} = 384,9 \text{ K}$$

$$\Delta T_v = 1,12 \text{ K}$$

$$M_2 = ?$$

$$\Delta H_{m,vyp.} = ?$$

1. Chování toluenu (rozpuštědla) popisuje Raoultův zákon:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1$$

2. Rozpuštěná látka je netěkavá, tzn. $p_2 \ll p_1 \Rightarrow P_2^0 \ll P_1^0$. Pro celkový tlak par nad roztokem tedy platí:

$$p = p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2)$$

po úpravě můžeme vypočítat molární zlomek netěkavé látky v roztoku:

$$x_2 = 1 - \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{101325 - 98210}{101325} = 0,0307$$

3. Pomocí vztahu, kterým lze přepočítat hmotnostní zlomek na zlomek molární, vypočítáme molární hmotnost netěkavé látky v roztoku:

$$x_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}$$

odtud:

$$M_2 = \frac{w_2 \cdot M_1 \cdot (1 - x_2)}{x_2 \cdot w_1} = \frac{0,03 \cdot 92,13 \cdot (1 - 0,0307)}{0,0307 \cdot 0,97} = 89,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Vypočítáme molalitu rozpuštěné látky:

$$c_{M,2} = \frac{n_2}{m_1} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{m_1} = \frac{\frac{8 \cdot 10^{-3}}{89,96 \cdot 10^{-3}}}{97 \cdot 10^{-3}} = 0,344 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

5. Na základě vztahu pro výpočet zvýšení teploty varu roztoků v porovnání s čistým rozpuštědlem vypočítáme molární výparnou entalpii toluenu:

$$\Delta T_V = \frac{R \cdot (T_V)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,výp.}} \cdot c_{M,2}$$

odtud:

$$\Delta H_{m,výp.} = \frac{R \cdot (T_V)^2 \cdot M_1}{\Delta T_V} \cdot c_{M,2} = \frac{8,314 \cdot (383,78)^2 \cdot 92,13 \cdot 10^{-3}}{1,12} \cdot 0,344 = 34651,03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Příklad 1.5.2

Roztok obsahující 0,1 mol naftalenu (rozpuštěná látka) a 0,9 mol benzenu (rozpuštědlo) byl ochlazen tak, že určité množství benzenu ztuhlo. Poté byl zbylý roztok oddělen od čistého tuhého benzenu a byl zahřát na teplotu 80,1 °C, při které byl tlak par benzenu nad roztokem 89,324 kPa. Vypočítejte teplotu, na kterou byl roztok ochlazen a látkové množství benzenu, které při tom ztuhlo. Normální teplota varu benzenu je rovna 80,1 °C. Naftalen je rozpuštěná netěkavá látka. $\Delta H_{m,tání}(\text{benzen}) = 9837 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_{tuhnutí}(\text{benzen}) = 278,68 \text{ K}$

♦ Řešení

Benzen C_6H_6 ($M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).....dále označeno indexem 1

Naftalen C_{10}H_8 ($M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).....dále označeno indexem 2

$$n_1 = 0,9 \text{ mol}$$

$$n_2 = 0,1 \text{ mol}$$

$$T = 80,1 \text{ °C} = 353,25 \text{ K}$$

$$p_1 = 89,324 \text{ kPa} = 89324 \text{ Pa}$$

$T_V(\text{benzen}) = 80,1 \text{ °C} = 353,25 \text{ K}$ (pozn. normální teplota varu je teplota varu při atmosférickém tlaku)

$$T_{\text{tuhnutí}}(\text{benzen}) = 278,68 \text{ K}$$

$$\Delta H_{m,tání}(\text{benzen}) = 9837 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T = ?$$

$$n_1 = ? \text{ (množství benzenu, které ztuhlo)}$$

Roztok (0,9 mol C_6H_6 + 0,1 mol C_{10}H_8)

↓

roztok (0,1 mol C_{10}H_8 + $n_{\text{C}_6\text{H}_6(l)}$)..... **ochlazení** 6 (s)

1. Ze snížení tlaku par benzenu nad roztokem v porovnání s tlakem par nad čistým rozpouštědlem při normální teplotě varu benzenu určíme molární zlomek benzenu ve zbylém roztoku (použijeme Raoultův zákon). Nad čistým benzenem je tlak par benzenu při normální teplotě varu roven 101325 Pa.:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1$$

odtud:

$$x_1 = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{89324}{101325} = 0,882$$

2. Z definice molárního zlomku vypočítáme látkové množství benzenu, které je obsaženo v kapalném roztoku:

$$x_1 = \frac{n_2(l)}{n_2(l) + n_1(l)}$$

odtud:

$$n_1(l) = \frac{x_1 \cdot n_2(l)}{1 - x_1} = \frac{0,882 \cdot 0,1}{1 - 0,882} = 0,747 \text{ mol}$$

3. Nyní můžeme vypočítat množství benzenu, které při ochlazení ztuhlo:

$$n_1(\text{původní}) = n_1(l) + n_1(s)$$

pak:

$$n_1(s) = n_1(\text{původní}) - n_1(l) = 0,9 - 0,747 = 0,153 \text{ mol}$$

4. Roztok byl ochlazen na teplotu nižší, než odpovídá teplotě tuhnutí čistého benzenu. Teplotu, na kterou byl roztok ochlazen, vypočítáme pomocí rovnice popisující kryoskopický efekt:

$$\Delta T_{\text{tuhnutí}} = \frac{R \cdot (T_{\text{tuhnutí}})^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,tání}} \cdot c_{M,2}$$

5. Vypočítáme molalitu rozpuštěné látky (naftalenu):

$$c_{M,2} = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 \cdot M_1} = \frac{0,1}{0,97812 \cdot 10^{-3}} = 1,422 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

6. Dosadíme do rovnice popisující kryoskopický efekt a vypočítáme kryoskopické snížení teploty tuhnutí:

$$\Delta T_{\text{tuhnutí}} = \frac{R \cdot (T_{\text{tuhnutí}})^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,tání}} \cdot c_{M,2} = \frac{8,314 \cdot (278,68)^2 \cdot 78,12 \cdot 10^{-3}}{9837} \cdot 1,422 = 7,29 \text{ K}$$

7. Vypočítáme teplotu, na kterou byl roztok ochlazen:

$$\Delta T_{\text{tuhnutí}} = T_{\text{tuhnutí}}(\text{benzen}) - T_{\text{tuhnutí}}(\text{roztok})$$

odtud:

$$T_{\text{tuhnutí}}(\text{roztok}) = T_{\text{tuhnutí}}(\text{benzen}) - \Delta T_{\text{tuhnutí}} = 278,68 - 7,29 = 271,39 \text{ K} = -1,76 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Koligativní vlastnosti. Snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem netěkavé látky. Ebulioskopický efekt, ebulioskopická konstanta. Kryoskopický efekt, kryoskopická konstanta. Osmóza, osmotický tlak.



Otázky k probranému učivu

1. Charakterizujte koligativní vlastnosti.
2. Uveďte, na čem závisí kryoskopická a ebulioskopická konstanta.
3. Popište osmózu a její uplatnění.
4. Charakterizujte vznik osmotického tlaku.

1.6. Fázové diagramy binárních kapalných směsí při různé mísitelnosti složek



Čas ke studiu: 3 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat obecné charakteristiky fázových diagramů
- charakterizovat izobarické a izotermické diagramy při různé mísitelnosti složek
- popsat děje, ke kterým dochází při ohřevu nebo ochlazování soustavy
- konstruovat fázové diagramy dle získaných experimentálních výsledků

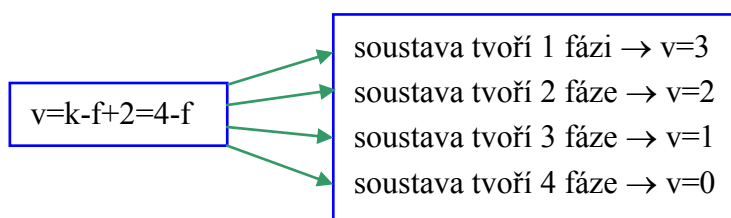


Výklad

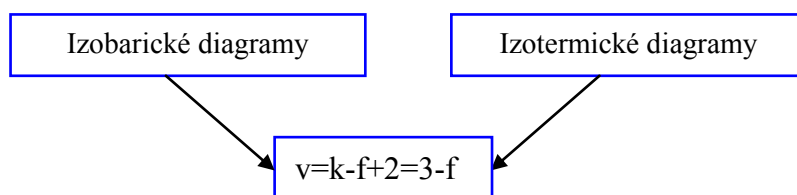
1.6.1 Obecné charakteristiky

Fázový diagram je grafické zobrazení, z něhož lze určit, v jaké fázi nebo v jakých fázích se soustava nachází při dané teplotě, daném tlaku a celkovém složení soustavy. **Význam fázových diagramů** – popis chování soustav při ohřevu nebo ochlazování.

Podle Gibbsova fázového zákona pro binární soustavu platí:



Maximální počet stupňů volnosti je roven 3 → chování trojsložkových soustav můžeme znázornit v trojrozměrném prostorovém diagramu (složitě, málo názorné zpracování) ⇒ prakticky se používají diagramy plošné, které představují řezy prostorových trojrozměrných diagramů buď při konstantní teplotě, nebo při konstantním tlaku.



Ve fázových diagramech se nachází homogenní (jednofázová) oblast a heterogenní oblast, ve které jsou v rovnováze minimálně dvě fáze. V heterogenní oblasti platí **pákové pravidlo** – materiálová bilance, pomocí které můžeme určit látkové množství (nebo hmotnost složek) v rovnovážných nemísitelných fázích.

Odvození pákového pravidla - je uvažován schématický izobarický diagram - viz obr.14.

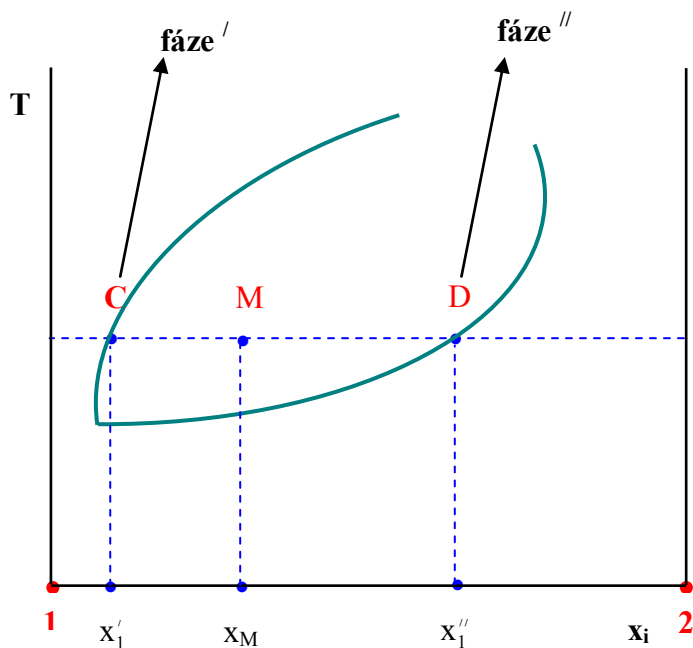
Binární **homogenní** směs dvou kapalin 1 a 2 při určité teplotě, koncentrace složky 1 v této směsi je rovna $x_M = x_I$.
Pro celkové látkové množství složek v této směsi platí:
 $n = n_I + n_2$



Izobarický ohřev této soustavy na teplotu $T_M \Rightarrow$ **heterogenní dvoufázová oblast** (původní homogenní směs se rozpadne na dvě fáze) - vzniká fáze o složení bodu C (fáze I) a fáze o složení bodu D (fáze II).

Fáze I - fáze o složení bodu C - **látkové množství této fáze je rovno n_I , koncentrace složky 1 v této fázi je rovna x_I' , n_I' je látkové množství složky 1 v této fázi.**

Fáze II - fáze o složení bodu D - **látkové množství této fáze je rovno n_{II} , koncentrace složky 1 v této fázi je rovna x_I'' , n_I'' je látkové množství složky 1 v této fázi.**



Obr.14 Odvození pákového pravidla

Dále platí:

$$n' = n_1' + n_2' \quad (1 - 154)$$

$$n'' = n_1'' + n_2'' \quad (1 - 155)$$

$$n = n_1 + n_2 = n' + n'' \quad (1 - 156)$$

$$n_2 = n_2' + n_2'' \quad (1 - 157)$$

$$n_1 = n_1' + n_1'' \quad (1 - 158)$$

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot (n_1 + n_2) = \frac{n_1'}{n_1' + n_2'} \cdot (n_1' + n_2') + \frac{n_1''}{n_1'' + n_2''} \cdot (n_1'' + n_2'') \quad (1 - 159)$$

$$x_1 \cdot n = x_1 \cdot (n' + n'') = x_1' \cdot n' + x_1'' \cdot n'' \Rightarrow \frac{n'}{n''} = \frac{x_1'' - x_1}{x_1 - x_1'} = \frac{MD}{CM} \quad (1 - 160)$$

Uvedený zápis představuje matematické vyjádření **pákového pravidla** → **Poměr látkového množství složek v rovnovážných fázích je přímo úměrný poměru protilehlých úseků.**

Křivka, která odděluje homogenní oblast od heterogenní oblasti je tzv. **binodální křivka.**

Spojnice rovnovážných fází ve fázovém diagramu je **tzv. konoda – konodou je úsečka CD.**

1.6.2 Fázové diagramy, jsou-li kapaliny dokonale mísitelné

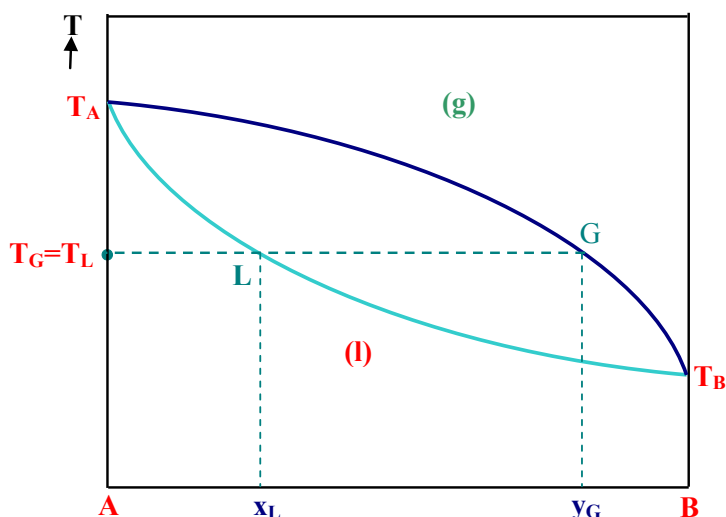
a) Kapaliny tvoří ideální roztok – ideální roztok je model - přibližně ideální chování vykazují roztoky chemicky a fyzikálně příbuzných kapalin – např. methanol - ethanol, benzen - toluen, aj. **Pro fázovou rovnováhu při konst. T v této soustavě platí Raoultův zákon.**

Izobarické diagramy ideálních soustav

V izobarických diagramech se na svislou osu vynáší teplota soustavy a na vodorovnou osu složení kapalně a plynné fáze ve formě molárních zlomků x , y za stálého vnějšího tlaku. **Jsou důležitější než diagramy izotermické. Izobarický diagram – viz obr. 15:**

- tento diagram obsahuje 2 křivky a tři oblasti,
- plocha **l** zobrazuje oblast fáze kapalně – homogenní oblast,
- plocha **g** zobrazuje oblast plynné fáze - homogenní oblast,
- plocha sevřená křivkami – **heterogenní oblast** – oblast rovnovážné existence kapalně a plynné fáze (rovnováha kapalně a plynné fáze),
- body **T_A** a **T_B** jsou teploty varu čistých složek, složka **B** je těkavější složka ,

- křivka $T_A L T_B$ udává závislost teploty varu na složení kapalné fáze – **křivka teplot varu – varná křivka**,
- křivka $T_A G T_B$ závislost rosného bodu na složení fáze plynné – **křivka rosných teplot – kondenzační křivka**,
- rosný bod je teplota, při níž za daného tlaku a daného složení probíhá kondenzace plynné fáze, teplota varu je teplota, při níž tlak par nad kapalinou je roven vnějšímu tlaku,
- body **L**, **G** znázorňují stav fází, které jsou spolu v rovnováze – např. kapalná fáze o složení x_L , která má teplotu varu T_L , je za dané teploty v rovnováze s plynnou fází o složení y_G , spojnice **LG** = konoda,
- křivka $T_A L T_B G T_A$ odděluje homogenní oblast od heterogenní, je to **binodální křivka**,
- v ideální soustavě je plynná fáze ve srovnání s fází kapalnou vždy bohatší na těkavější složku (složka s nižší teplotou varu) \Rightarrow **zákon Konovalův** $\Rightarrow (y_G > x_L)$ – koncentrace těkavější složky B je v plynné fázi vyšší než v rovnovážné fázi kapalně,
- pomocí tohoto diagramu můžeme sledovat děje, ke kterým dochází při izobarické destilaci.



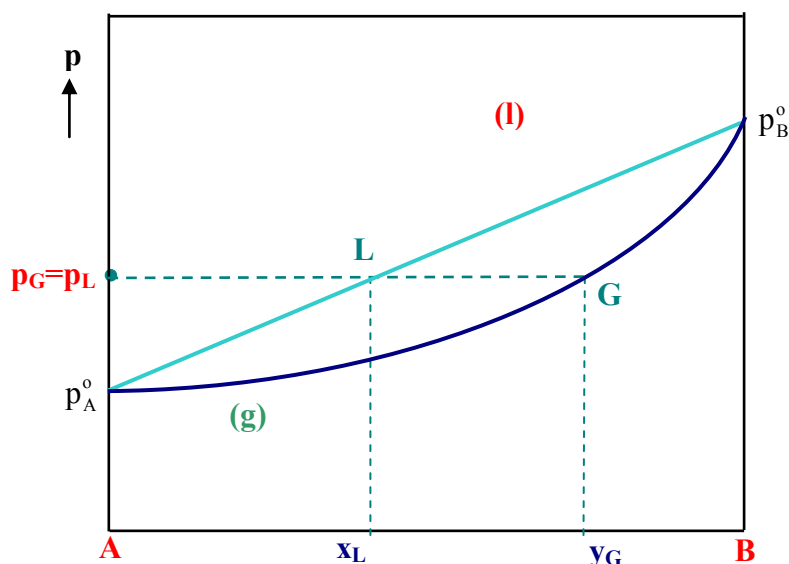
Obr.15 Izobarický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy

Izotermické diagramy ideálních soustav

V izotermických diagramech vynášíme na svislou osu celkový tlak par nad soustavou a na vodorovnou osu složení kapalná a plynná fáze ve formě molárních zlomků x, y – viz obr.16:

- v bodech A, B jsou čisté složky A a B,
- plochy **g** a **l** v tomto diagramu udávají oblast existence kapalná a plynná fáze, jsou to homogenní oblasti,
- body p_A^0 a p_B^0 udávají tlak nasycených par čistých kapalných látek za dané teploty,

- plocha mezi spojnicemi bodů p_A° a p_B° znázorňuje oblast, ve které jsou v rovnováze kapalná a plynná fáze,
- křivka $p_A^\circ L p_B^\circ$ udává závislost celkového tlaku na složení kapalná fáze,
- křivka $p_A^\circ G p_B^\circ$ udává závislost celkového tlaku na složení plynné fáze,
- body **LG** znázorňují stav fází, které jsou spolu v rovnováze, jsou to koexistující fáze, udávají složení koexistujících fází,
- k celkovému tlaku par nad roztokem přispívají obě složky svým parciálním tlakem, který se mění se složením roztoku,
- \Rightarrow v plynné fázi je vyšší koncentrace těkavější složky (složky s vyšším tlakem nasycených par) v porovnání s kapalným roztokem,
- pomocí tohoto diagramu můžeme popsat děje, ke kterým dochází při izotermické destilaci.

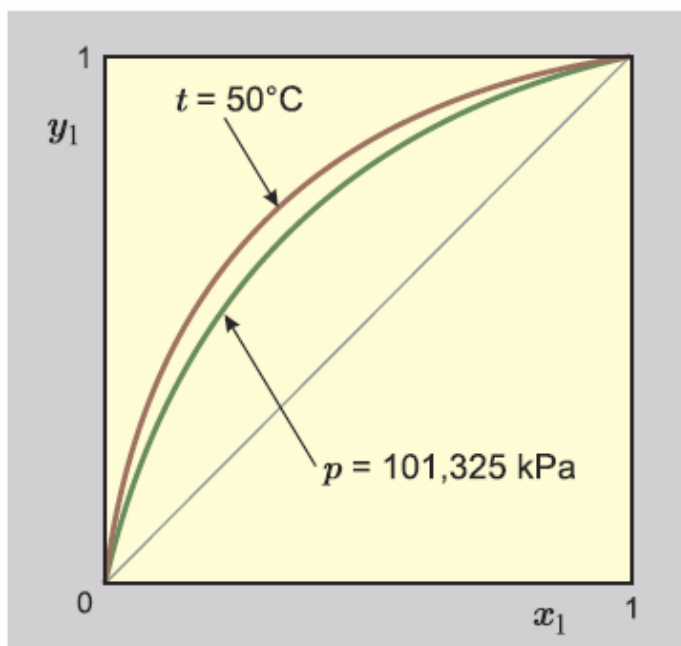


Obr. 16 Izotermický diagram dvousložkové ideální soustavy

Diagramy rovnovážného složení fází

U dvousložkových soustav se dále sestavují **diagramy rovnovážného složení fází – diagramy y-x (viz obr. 17):**

- na vodorovnou osu se vynáší molární zlomek těkavější složky v kapalná fázi, na svislou osu molární zlomek těkavější složky ve fázi plynná za určitého tlaku nebo při určité teplotě,
- diagram je čtvercový, v diagramu je zakreslena pomocná úhlopříčka,
- diagramy se konstruují buď při konstantní teplotě, nebo při konstantním tlaku,
- **obvykle se průběh izobarické a izotermické křivky v tomto diagramu příliš neliší.**



Obr. 17 Diagram rovnovážných složení fází v soustavě o dvou složkách

b) Kapaliny tvoří reálný roztok

V chování reálných soustav je pozorována celá řada odchylek, můžeme rozlišit 4 typy fázových diagramů – viz obr. 18.

TYP A

Roztoky s kladnými odchylkami od Raoultova zákona. Celkový tlak nad roztokem je vyšší než odpovídá Raoultovu zákonu a nevykazuje lineární závislost.

TYP C

Roztoky se zápornými odchylkami od Raoultova zákona. Celkový tlak nad roztokem je nižší než odpovídá Raoultovu zákonu a nevykazuje lineární závislost. Systémy s kladnými odchylkami převažují nad zápornými.

TYPY B A D – **azeotropické soustavy** – soustavy s extrémními odchylkami od Raoultova zákona – tyto soustavy vykazují tak velké odchylky, že se na křivkách fázových diagramů objevují extrémy ve formě maxim nebo minim – **maxima nebo minima představují azeotropické body** ⇒ v azeotropických bodech se křivky kapalné a plynné fáze dotýkají ⇒

složení kapalné fáze v azeotropických bodech je stejné, jako složení fáze plynné \Rightarrow azeotropická směs vše při konstantní teplotě podobně jako čistá kapalina.

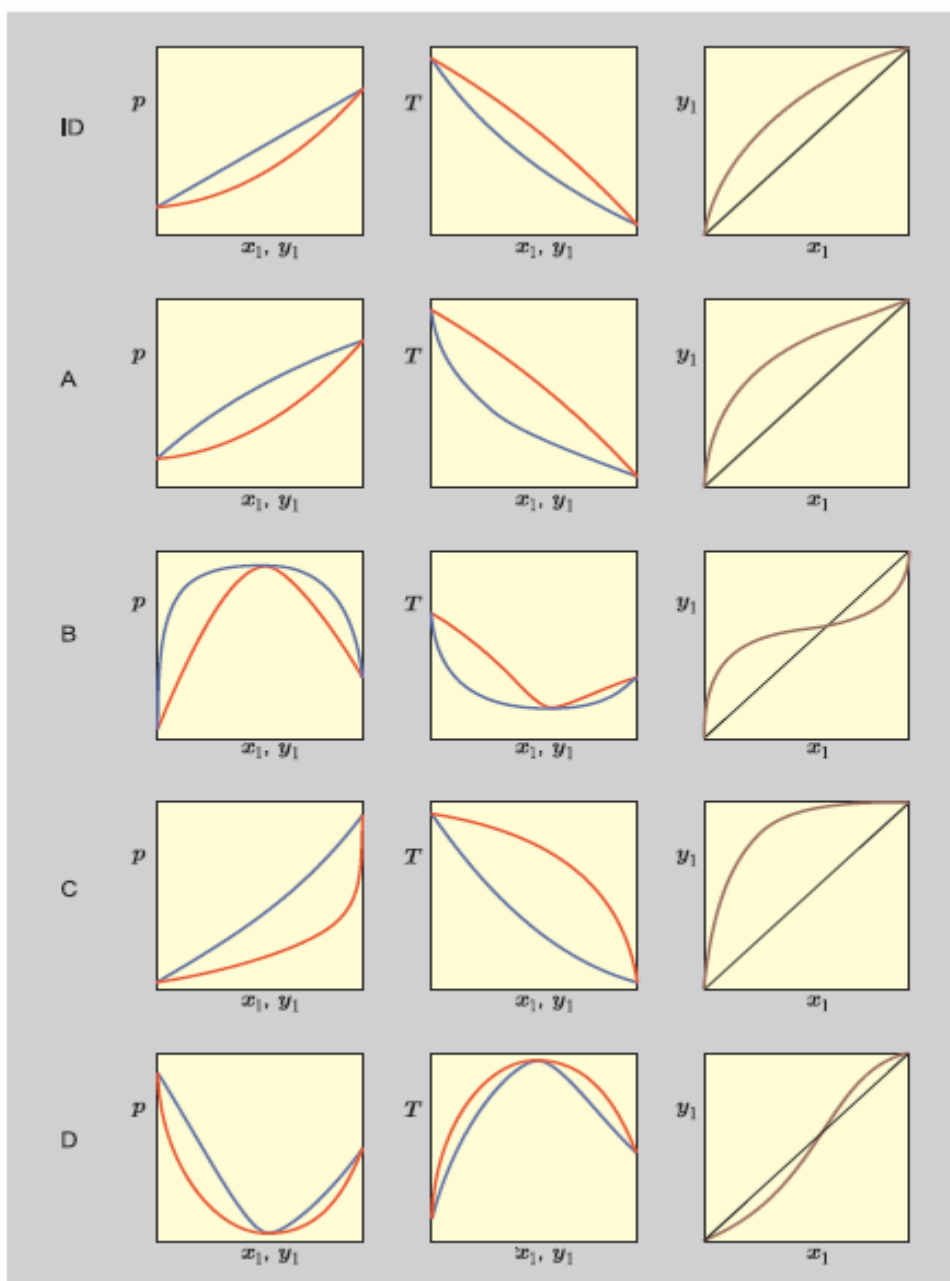
Výskyt azeotropu má značný teoretický a praktický význam - tvoří-li směs azeotrop, není ji možno za daných podmínek rozdělit destilací nebo rektifikací na čisté složky.

TYP B

- směs s extrémními kladnými odchylkami od Raoultova zákona,
- tato směs je charakteristická tím, že na křivce izotermického diagramu je maximum a na křivce izobarického diagramu je minimum,
- tato soustava bývá označována jako azeotrop s minimem teploty varu,
- teplota varu azeotropu je nižší než teplota varu čistých složek, azeotrop je těkavější než čisté složky, proto azeotrop představuje při rektifikaci konečný produkt v plynné fázi,
- konečný produkt ve fázi kapalně při rektifikaci představuje čistá složka A nebo B, podle toho jaké je složení výchozí kapalně směsi,
- příkladem této soustavy může být soustava voda – etanol.

TYP D

- směs s extrémními zápornými odchylkami od Raoultova zákona,
- tato směs je charakteristická tím, že na křivce izotermického diagramu je minimum a na křivce izobarického diagramu je maximum,
- tato soustava bývá označována jako azeotrop s maximem teploty varu,
- teplota varu azeotropu je vyšší než teplota varu čistých složek, azeotrop je méně těkavější v porovnání s čistými složkami, proto azeotrop zůstává při rektifikaci v kapalně zbytku,
- čistá složka A nebo B představuje při rektifikaci konečný produkt v plynně fázi,
- výsledkem rektifikačního dělení je získání části čisté složky A nebo B v plynně fázi, azeotrop tvoří kapalně zbytek,
- příkladem této soustavy může být soustava vodně roztoky minerálních kyselin.



Obr. 18 Základní typy fázových diagramů u reálných soustav (A, B, C, D) v porovnání s diagramy ideálního systému (ID)

1.6.3 Destilace

Destilace se používá na oddělování jednotlivých složek kapalných směsí - **princip metody – rozdílná těkavost složek**. Destilace se obvykle provádí při konstantním tlaku \Rightarrow **izobarická destilace**. Méně často se provádí při konstantní teplotě \Rightarrow **izotermická destilace** (uplatňuje se laboratorně nebo průmyslově tam, kde se destilující složka při zvýšených teplotách rozkládá). **Izobarická destilace** - dělení složek s rozdílnou teplotou varu při konstantním tlaku. Do jaké míry proběhne oddělení složek, závisí na chemické povaze složek a vedení (uspořádání) destilačního procesu (prostá destilace, rektifikace).

a) prostá (jednoduchá destilace) - při této destilaci je kapalná směs přivedena k varu, při teplotě varu částečně odpařena, pára oddělena od kapalného zbytku a zkondenzována. Při tomto postupu získáváme dva produkty

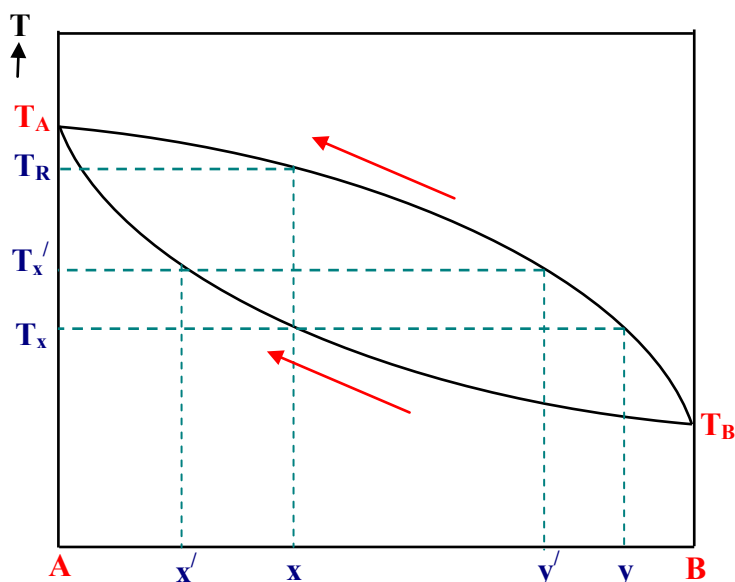
1. zkondenzovaná plynná fáze = kondenzát = destilát – produkt, který je obohacený těkavější složkou, složkou s nižší teplotou varu = koncentrát těkavější složky
2. kapalný zbytek = destilační zbytek - je vlastně zbývající kapalina v baňce a je bohatší na složku méně těkavou, složku s vyšší teplotou varu – koncentrát méně těkavé složky

Tímto postupem nelze získat čisté složky. Tuto destilaci můžeme sledovat na izobarickém fázovém diagramu – viz obr.19.

Průběh jednoduché izobarické destilace:

- je uvažována kapalná směs o složení x ,
- **ohřev až na teplotu varu T_x** – teplota varu soustavy – objeví se první bublinky plynné fáze, která má složení y , je **bohatší na těkavější složku B v porovnání s kapalnou fází. Kapalina se obohacuje méně těkavou složkou A.**
- **při pokračujícím ohřevu:**
teplota vroucího roztoku roste ve směru šipky doleva, zvyšuje se množství plynné fáze na úkor fáze kapalně,
složení plynné fáze se posunuje ve směru šipky doleva, a proto koncentrace těkavější složky v plynné fázi klesá ve směru šipky,
složení kapalně fáze se pohybuje ve směru šipky doleva a kapalná fáze se obohacuje méně těkavou složkou,
- dosáhne-li složení kapalně fáze x' - **teplota varu soustavy odpovídá T'_x , rovnovážná plynná fáze má složení y' ,**

- zvýšíme-li teplotu kapalně fáze až na hodnotu T_R (tzv. teplota rosného bodu), dosáhneme toho, že kapalná fáze zcela vymizí a plynná fáze bude mít stejné složení, jako měla kapalná fáze na začátku.



Obr.19 Průběh jednoduché izobarické destilace

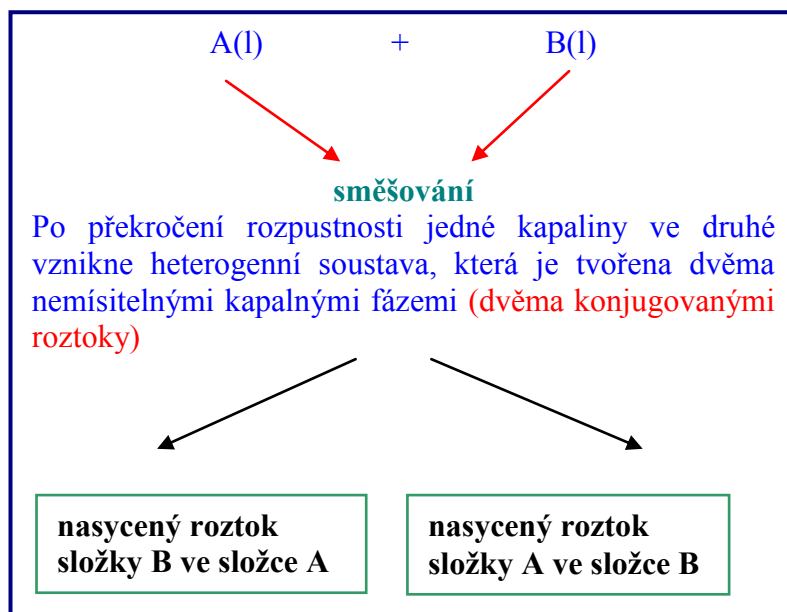
⇒ na rozdíl od čisté látky, teplota varu směsi není totožná s teplotou rosného bodu této směsi.

- nejbohatší na složku B bylo první množství destilátu, které mělo složení y , s průběhem destilace koncentrace těkavější složky v plynné fázi klesá ve směru šipky ⇒ **kdybychom předestilovali všechnu kapalnou směs, bylo by složení kondenzátu a původního roztoku stejné a k oddělení složek by vůbec nedošlo.**
- proto je třeba destilační proces v určitém okamžiku přerušit a získáme destilát obohacený těkavější složkou a kapalným zbytkem obohacený méně těkavou složkou.

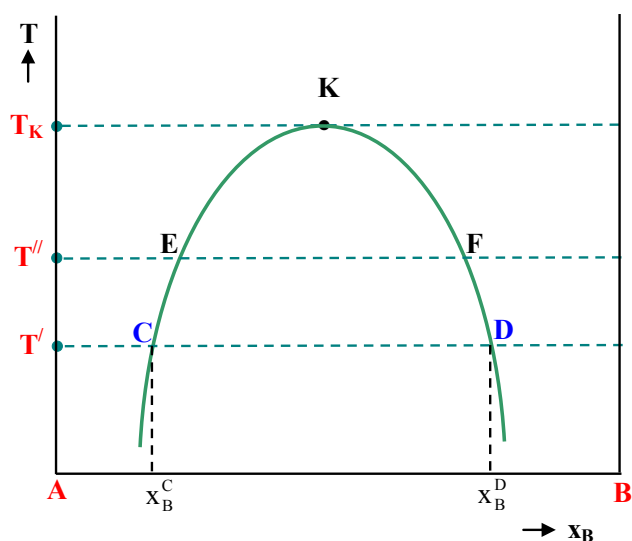
b) rektifikace - několikanásobná nepřetržitá destilace – funguje jako řada jednoduchých destilací. Vyznačuje se opakovaným varem kapalného roztoku, opakovanou kondenzací par a opakovaným ustavením rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází. Umožňuje dělit kapaliny s blízkými teplotami varu. Pokud směs netvoří azeotrop, můžeme tímto postupem získávat čisté složky.

1.6.4 Fázové diagramy, jsou-li kapaliny omezeně mísitelné

Omezená mísitelnost kapalin existuje v určitém rozmezí teplot a v určitém rozmezí koncentrací, vliv tlaku na omezenou mísitelnost je zanedbatelný.



- složení konjugovaných roztoků závisí na teplotě, vliv tlaku na složení konjugovaných kapalných roztoků je zanedbatelný
- chování obou nemísitelných kapalných fází se zobrazuje nejčastěji v izobarickém fázovém diagramu binodální křivkou
- v tomto diagramu se vynáší teplota v závislosti na molárním zlomku v nemísitelných kapalných fázích- viz. obr. 20.



Obr. 20 Schématické znázornění izobarického fázového diagramu pro binární soustavu s omezeně mísitelnými kapalinami – horní kritická rozpouštěcí teplota

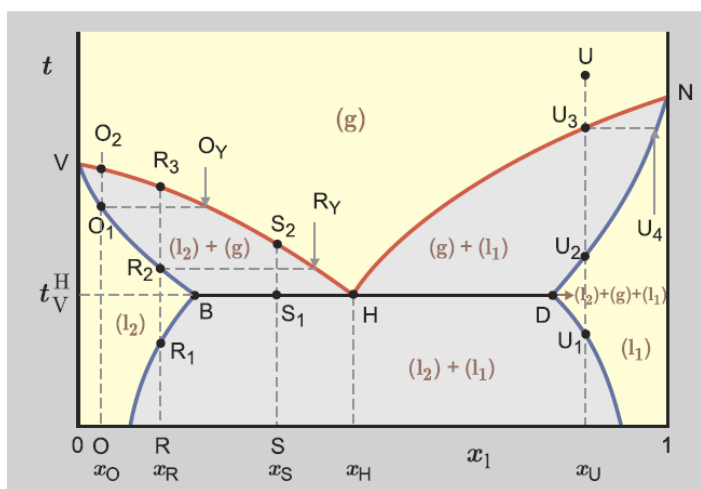
Popis obr. 20:

- smísíme-li při teplotě T' malé množství složky B se složkou A vznikne homogenní roztok,
- jakmile koncentrace složky B překročí hodnotu maximální rozpustnosti danou bodem **C** (x_B^C) objeví se nová kapalná fáze, jejíž stav udává bod **D**,
- mísíme-li složku B se složkou A při vyšší teplotě T'' , objeví se nová kapalná fáze až při překročení rozpustnosti dané bodem **E** \Rightarrow při větší rozpustnosti složky B ve složce A,
- vzniklé nemísitelné kapalně fáze při jednotlivých teplotách představují **konjugované roztoky** - konjugované roztoky tvoří kapalná fáze o složení dané bodem **C** a **D**, konjugované roztoky tvoří kapalně fáze o složení bodu **E** a **F**,
- **body, které leží uvnitř křivky, odpovídají heterogenním soustavám, body vně křivky odpovídají homogenním soustavám,**
- **spojnice rovnovážných kapalných fází je konoda** – úsečka **CD** je konoda, úsečka **EF** je rovněž konoda \Rightarrow **s rostoucí teplotou se zvětšuje vzájemná rozpustnost obou kapalin, složení konjugovaných kapalných roztoků se k sobě blíží, při určité teplotě kapalně fáze mají stejné složení,**
- **bod K, který odpovídá splnutí obou fází je tzv. kritický bod,**
- **teplota, která odpovídá kritickému bodu K, je tzv. horní kritická rozpouštěcí teplota T_K ,**
- **T_K je nejnižší teplota, při které jsou kapaliny ještě mísitelné,**
- spojení bodů, které udávají složení konjugovaných roztoků, představuje binodální křivku (odděluje homogenní oblast od oblasti heterogenní),
- v každé heterogenní oblasti platí pákové pravidlo,
- systémy s horní kritickou rozpouštěcí teplotou: voda- fenol, voda - butanol, voda - krezol, aj.

Byla uvedena charakteristika chování omezeně mísitelných kapalin s horní kritickou rozpouštěcí teplotou za nízkých teplot a vyšších tlaků, při nichž byl potlačen vznik plynné fáze – nedocházelo k varu soustavy.

Sledujme chování soustav omezeně mísitelných kapalin s horní kritickou rozpouštěcí teplotou za nižších tlaků (cca při normálním tlaku) - při zahřívání těchto soustav za uvedených

podmínek obvykle není dosaženo horní kritické rozpouštěcí teploty, protože dojde k varu soustavy - viz obr. 21



Obr. 21 Systém s heterogenním azeotropem za konstantního tlaku

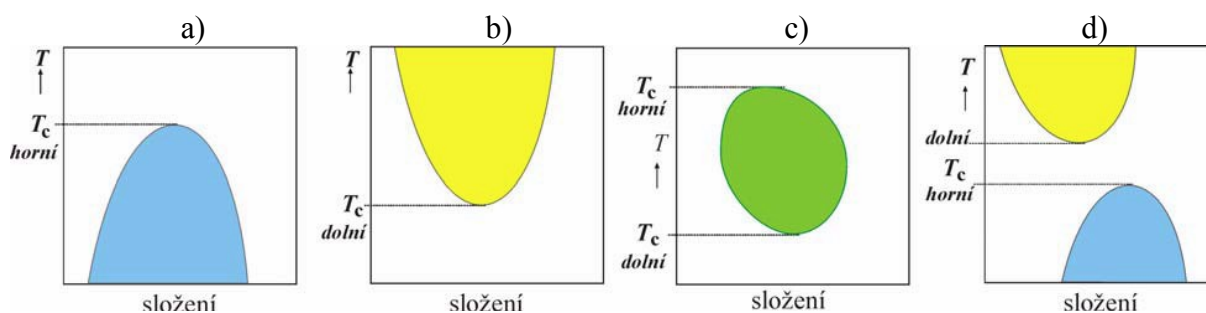
Základní popis obrázku:

- celá plocha je rozdělena na 6 oblastí – v horní části diagramu je oblast plynné fáze (homogenní oblast),
- vlevo od křivky $VO_1R_2BR_1$ je směs homogenní a kapalná a rovněž vpravo od křivky $NU_4U_2DU_1$ je směs homogenní a kapalná,
- body B a D odpovídají rovnovážným kapalným fázím při teplotě varu,
- další oblasti jsou heterogenní oblasti – v oblasti R_1BHDU_1 jsou v rovnováze dvě kapalné fáze – oblasti vymezené body VO_1BHO_2V a body NU_2DHU_3N odpovídají rovnováze plynných a příslušných kapalných fází,
- **ohřev směsi o složení x_S** – ohřev nemísitelných kapalných fází na teplotu T_V , při T_V dochází k varu soustavy, vzniká plynná fáze o složení bodu H, při dalším ohřevu teplota soustavy neroste (nulový počet stupňů volnosti), ubývá obou kapalných fází a vzrůstá množství fáze plynné. Po určité době kapalná fáze, jejíž složení udává bod D, vymizí. Při dalším ohřevu se mění složení kapalné fáze podél křivky teplot varu BR_2 a složení plynné fáze podél křivky rosných bodů HS_2 . Po dosažení teploty odpovídající bodu S_2 bude v systému pouze homogenní plynná fáze o složení odpovídající bodu S,

- **ohřev směsi o složení x_H** - až do dosažení teploty T_H jsou v soustavě dvě nemísitelné kapalně fáze, při teplotě T_H dochází k varu soustavy, při dalším ohřevu teplota soustavy neroste, ubývá obou kapalných fází, kapalně fáze vymizí současně a celá soustava je v plynném stavu. Daná heterogenní soustava se chová jako azeotropická soustava, **a proto je tento systém pojmenován jako systém s heterogenním azeotropem.**

U některých soustav roste vzájemná mísitelnost kapalin s klesající teplotou – při tzv. **spodní kritické rozpouštěcí teplotě** tvoří složky homogenní roztok (např. voda-diethylamin, voda-dipropylamin, aj.) – viz obr. 22 b).

Dále jsou známy soustavy, které mají **horní i spodní kritickou rozpouštěcí teplotu** (např. voda-nikotin, voda-tetrahydrofuran, aj.) – viz obr. 22 c). Některé aromatické uhlovodíky tvoří se sírou binární omezeně mísitelné směsi, pro které je charakteristický diagram na obr. 22 d).



Obr. 22 Typy izobarických fázových diagramů v soustavách s omezenou mísitelností kapalin

1.6.5 Fázové diagramy v binárních soustavách s nemísitelnými kapalinami

- je-li vzájemná rozpustnost kapalin extrémně malá, jsou kapalně složky navzájem nemísitelné. Existují vždy dvě kapalně fáze (čistě složky), které jsou v rovnováze s parou.
- obvykle se jedná o látky, které se značně liší polaritou – např. voda a organické rozpouštědlo (voda – benzen, voda – xylen, aj.).

Vlastnosti plynně fáze nad soustavou těchto kapalin:

celkový tlak par složek nad soustavou těchto kapalin je dán vztahem:

$$p = p_A^o + p_B^o \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 161)$$

⇒ celkový tlak par nad soustavou těchto kapalin je dán součtem tlaků par čistých látek, nezávisí na zastoupení kapalin v soustavě (na poměrném množství kapalin),

⇒ teplota varu takové směsi je konstantní, nezávisí rovněž na poměrném množství kapalin a je vždy nižší než teplota varu čistých složek,

⇒ z uvedeného vztahu pro celkový tlak lze vypočítat teplotu varu těchto směsí a složení plynné fáze.

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^o}{p} \quad (1 - 162)$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^o}{p} \quad (1 - 163)$$

⇒ složení plynné fáze nezávisí na složení fáze kapalně, pro jakoukoliv směs těchto látek má pára konstantní složení.

⇒ složení plynné fáze můžeme dále vyjádřit:

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^o}{p_B^o} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_B/M_B} \Rightarrow m_A = \frac{p_A^o}{p_B^o} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot m_B \quad (1 - 164)$$

m_A, m_B, \dots hmotnosti složek v plynné fázi

⇒ v plynné fázi je tím více složky A, čím je těkavější, tedy čím větší má tlak nasycených par a dále čím méně je těkavější složky B a čím menší má molární hmotnost.

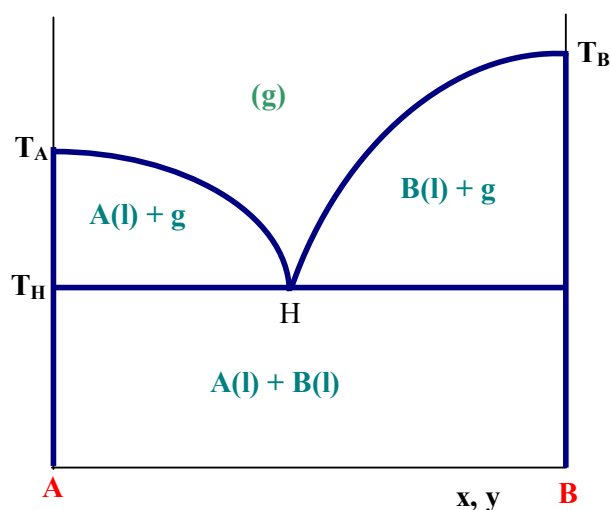
Využití:

1. využívá se obecně nižší teplota varu těchto soustav v porovnání s teplotami varu čistých složek – tento aspekt nachází konkrétní uplatnění při tzv. destilaci s vodní parou neboli přehánění vodní parou – tato destilace umožňuje pomocí vody predestilovat tepelně nestabilní organické látky (obvykle se jedná o organické látky s vysokou molární hmotností, které vykazují nízký tlak nasycených par a jsou ve vodě nerozpustné) při teplotách pod 100°C – je to snadný způsob rafinace těchto tepelně nestabilních organických látek - tato metoda nahrazuje experimentálně náročnou destilaci za sníženého tlaku.

- prakticky se to provádí tak, že se pára z vroucí vody prohání málo těkavou organickou kapalinou a v ní se nasytí její parou při teplotě varu soustavy
- páry se odvádí do chladiče, dochází ke kondenzaci páry, a zkondenzované nemísitelné kapaliny se oddělí v děličce ⇒ s vodou se destiluje vždy pod 100°C a pro tuto destilaci je výhodná malá molární hmotnost vody.

2. stanovení molárních hmotností látek

Vlastnosti soustavy nemísitelných kapalin popisuje izobarický fázový diagram – viz obr. 22:



Obr. 22 Izobarický fázový diagram binární soustavy nemísitelných kapalin

- na diagramu jsou plochy a křivky,
- ve spodní části je homogenní oblast – oblast existence nemísitelných kapalných fází **A(l) + B(l)**,
- vlevo je heterogenní oblast – oblast rovnovážné existence čisté kapalně složky A a plynné fáze, jejíž složení se mění podél T_{AH} – T_{AH} je křivka rosných bodů,
- vpravo je heterogenní oblast – oblast rovnovážné existence čisté kapalně složky B a plynné fáze, jejíž složení se mění podél křivky T_{BH} – T_{BH} je křivka rosných bodů.

Směs nemísitelných kapalin má teplotu varu T_H a tato teplota varu nezávisí na zastoupení kapalin v kapalně směsi \Rightarrow teplota varu těchto směsí je konstantní dokud, se nevypaří jedna složka, které je méně, potom teplota dalším ohřevem stoupne na teplotu varu čisté složky.



Řešené úlohy

Příklad 1.6.1

Koexistující (rovnovážné) kapalně fáze v systému hexan(1)-methano(2) mají při 25°C složení: $x_1^I = 0,77$, $x_1^{II} = 0,2$. Vypočtěte:

- jako maximální množství methanolu můžeme přidat ke 100 g hexanu, aniž vznikne druhá fáze
- zda smíšením 100 g vody a 100 g methanolu vznikne homogenní nebo heterogenní soustava
- pokud vznikne heterogenní soustava, vypočtěte látkové množství jednotlivých fází a jaké minimální množství methanolu musíme do této soustavy přidat, aby ze soustavy vymizela hexanová fáze

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

♦ **Řešení**

a) Maximální množství methanolu, které můžeme přidat ke 100 g hexanu, určíme ze složení omezeně mísitelných kapalných fází – viz diagram omezeně mísitelných kapalin:

$$x_1' = 0,77 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} = \frac{100/84}{100/84 + m_2/32} \Rightarrow \underline{m_2 = 11,4 \text{ g}} \Rightarrow \underline{\text{ke 100 g hexanu můžeme}}$$

přidat maximálně 11,4 g methanolu, aniž by vznikla druhá fáze – hexanová fáze.

b) smísíme-li 100 g metanolu a 100 g hexanu, vznikne soustava, ve které pro molární zlomek hexanu platí:

$$x_1 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} = \frac{100/84}{100/84 + 100/32} = 0,276 \Rightarrow \underline{\text{vypočtený molární zlomek hexanu ve}}$$

vzniklé soustavě je větší než molární zlomek hexanu v methanolové fázi a menší než molární zlomek hexanu v hexanové fázi \Rightarrow vzniklá soustava bude heterogenní.

c) vypočteme celkové látkové množství složek ve vzniklé heterogenní směsi

$$n = n_1 + n_2 = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} = \frac{100}{84} + \frac{100}{32} = 4,315 \text{ mol}$$

n' látkové množství složek v hexanové fázi

n'' látkové množství složek v metanolové fázi

$$n = n_1 + n_2 = n' + n'' = 4,315$$

Podle pákového pravidla platí: $\frac{n'}{n''} = \frac{x_1'' - x_1}{x_1 - x_1'} = \frac{0,2 - 0,276}{0,276 - 0,77} = \frac{4,315 - n''}{n''}$

$$\Rightarrow n'' = 3,74 \text{ mol} = \underline{\text{látkové množství složek v metanolové fázi}}$$

$$\Rightarrow n' = 4,315 - 3,74 = 0,575 \text{ mol} = \underline{\text{látkové množství složek v hexanové fázi}}$$

Minimální množství metanolu, které musíme do vzniklé heterogenní soustavy přidat, aby vymizela hexanová fáze, vypočteme pomocí uvedené materiálové bilance – složení soustavy musí být dáno složením metanolové fáze:

$$x_1'' = 0,2 = \frac{100/84}{100/84 + \frac{100 + m_{\text{methanol}}}{32}} \Rightarrow \underline{m_{\text{methanol}} = 53,38 \text{ g}}$$

Příklad 1.6.2

Soustava voda(1)-fenol(2) se při teplotě 60°C rozděluje na dvě kapalně fáze, první obsahuje 16,8 hmotn.% fenolu, druhá 55,1 hm.% fenolu. Vypočtěte:

a) kolik vody je nutno při teplotě 60°C přidat ke 120 g roztoku fenolu a vody, obsahujícího 80 hm.% fenolu, aby se roztok při teplotě 60°C roztok právě zakalil.

b) zda soustava, která obsahuje 90 g vody a 60 g fenolu, je homogenní nebo heterogenní. Je-li heterogenní, vypočtěte hmotnost každé z přítomných fází.

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_{\text{fenol}} = 94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

♦ **Řešení**

a) 120 g roztoku fenolu a vody obsahuje: $120 \cdot 0,8 = 96 \text{ g fenolu}$

Fenolová fáze obsahuje 55,1 hm.% fenolu $\Rightarrow w_I'' = 0,551 \Rightarrow$ Přídavek vody musí být takový, aby soustava dosáhla složení fenolové fáze $\Rightarrow w_I'' = 0,551 = \frac{120 \cdot 0,8}{120 + m_{H_2O}} \Rightarrow m_{H_2O} = 54,2 \text{ g}$

b) Vypočteme zastoupení složek v soustavě, která se skládá z **90 g vody a 60 g fenolu**

$$w_{fenol} = \frac{m_{fenol}}{m_{fenol} + m_{H_2O}} = \frac{60}{60 + 90} = 0,4 \Rightarrow \text{vznikne heterogenní soustava}$$

m' hmotnost vodné fáze, m'' hmotnost fenolové fáze,

Hmotnost nemísitelných fází m' a m'' můžeme určit materiálovou bilancí: $m_{soustava} = m' + m''$

Hmotnost fenolu v soustavě = hmotnost fenolu ve vodné fázi + hmotnost fenolu ve fenolové fázi

$$w_{fenol} \cdot m_{soustava} = w'_{fenol} \cdot m' + w''_{fenol} \cdot m''$$

$$0,4 \cdot 150 = 0,168 \cdot m' + 0,551 \cdot (150 - m') \Rightarrow m' = 59,14 \text{ g} \Rightarrow m'' = 150 - 59,14 = 90,85 \text{ g}$$

Příklad 1.6.3

Normální teplota varu chlorbenzenu a vody (nemísitelné kapaliny) je 91°C . Jestliže tlak nasycených par vody při této teplotě je 71994 Pa , vypočítejte složení destilátu v hmotnostních procentech.

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_{C_6H_5Cl} = 112,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

♦ Řešení

Pro celkový tlak nad soustavou nemísitelných kapalin platí:

$$p = 101325 = p_{H_2O}^o + p_{C_6H_5Cl}^o = 71994 + p_{C_6H_5Cl}^o \Rightarrow p_{C_6H_5Cl}^o = 39331 \text{ Pa}$$

Pro složení plynné fáze nad soustavou nemísitelných kapalin platí:

$$\frac{p_{H_2O}^o}{p_{C_6H_5Cl}^o} = \frac{w_{H_2O} / M_{H_2O}}{w_{C_6H_5Cl} / M_{C_6H_5Cl}} = \frac{w_{H_2O} \cdot M_{C_6H_5Cl}}{w_{C_6H_5Cl} \cdot M_{H_2O}} = \frac{(1 - w_{C_6H_5Cl}) \cdot M_{C_6H_5Cl}}{w_{C_6H_5Cl} \cdot M_{H_2O}}$$

$$\frac{71994}{29331} = \frac{(1 - w_{C_6H_5Cl}) \cdot 112,6}{w_{C_6H_5Cl} \cdot 18} \Rightarrow w_{C_6H_5Cl} = 0,718 \Rightarrow w_{H_2O} = 1 - 0,718 = 0,282$$

Příklad 1.6.4

Toluen, který se nemísí s vodou, byl přeháněn vodní parou při tlaku 99325 Pa . Za tohoto tlaku směs toluenu s vodou vře při teplotě 84°C . Vypočítejte:

- jakého minimálního množství vodní páry je zapotřebí k tomu, aby do destilátu přešlo 150 g toluenu
- složení vzniklého destilátu v molárních zlomcích.

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, M_{toluen} = 92,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, p_{H_2O}^o = 55329 \text{ Pa}$$

♦ Řešení

a) Pro celkový tlak nad soustavou nemísitelných kapalin platí:

$$p = 99325 = p_{H_2O}^o + p_{toluen}^o = 55329 + p_{toluen}^o \Rightarrow p_{toluen}^o = 43996 \text{ Pa}$$

Pro složení plynné fáze nad soustavou nemísitelných kapalin platí:

$$\frac{p_{H_2O}^o}{p_{toluen}^o} = \frac{m_{H_2O}/M_{H_2O}}{m_{toluen}/M_{toluen}} = \frac{m_{H_2O} \cdot M_{toluen}}{m_{toluen} \cdot M_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O} \cdot 92,1}{150 \cdot 18} \Rightarrow m_{H_2O} = 36,87 \text{ g}$$

b) Dosadíme do vztahu: $x_{toluen} = \frac{m_{toluen}/M_{toluen}}{m_{toluen}/M_{toluen} + m_{H_2O}/M_{H_2O}} = \frac{150/92,1}{150/92,1 + 36,87/18} = 0,44$

$\Rightarrow x_{H_2O} = 1 - 0,44 = 0,56$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Pákové pravidlo, homogenní a heterogenní oblast, binodální křivka, konoda. Diagramy izobarické a izotermické. Fázové diagramy pro mísitelné, omezeně mísitelné a nemísitelné kapaliny v binární soustavě. Destilace a fázové diagramy. Azeotropické soustavy.



Otázky k probranému učivu

1. Definujte pojem fázového diagramu, Gibbsova fázového zákona a pákového pravidla.
2. Definujte konodu a binodální křivku.
3. Charakterizujte fázové diagramy v soustavě mísitelných kapalin – ideální roztoky, reálné roztoky, azeotropické soustavy.
4. Popište chování omezeně mísitelných kapalin ve fázovém diagramu.
5. Popište chování nemísitelných kapalin ve fázovém diagramu a vlastnosti plynné fáze nad soustavou.

1.7. Ternární soustavy



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat jednoduché a složité rozdělovací rovnováhy
- definovat Nernstův rozdělovací zákon
- bilancovat jednotlivé stupně extrakce
- charakterizovat fázové diagramy pro kapalnou ternární soustavu
- popisovat chování ternárních soustav



Výklad

1.7.1 Rozdělovací rovnováhy

- jsou to rovnováhy, které se ustavují mezi dvěma nemísitelnými kapalinami, ke kterým přidáme další složku, která se rozpustí v kapalinách v určitém poměru,
- rozlišujeme dvě formy rozdělovacích rovnováh.

a) jednoduché rozdělovací rovnováhy - při tomto postupu se jedná o prosté fyzikální rozpouštění. Látka, která se rozpouští, nepodléhá žádným jiným rovnováhám, nevystupuje při žádné další rovnováze – **nachází se ve stejné chemické formě v obou kapalných fázích,**

- rozpouštěná látka se rozdělí mezi obě dvě kapalnou fáze v určitém poměru, který můžeme zjistit termodynamicky – termodynamickou podmínkou fázové rovnováhy \Rightarrow chemické potenciály rozpouštěné látky v obou rozpouštědlech jsou stejné.

$$\mu_1 = \mu_2 \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 165)$$

- tento vztah lze dále rozepsat ve formě

$$\mu_1^o + RT \ln a_1 = \mu_2^o + RT \ln a_2 \quad (1 - 166)$$

a_1, a_2, \dots aktivity rozpouštěné látky v kapalnou fázi 1 a 2

μ_1^o, μ_2^o, \dots standardní chemický potenciál rozpouštěné látky - chemický potenciál látky

v roztoku s jednotkovou aktivitou

T je teplota, při níž se ustavuje rovnováha.

Úpravou vztahu (1 – 166) dostáváme:

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu_2^o - \mu_1^o}{RT} \quad (1 - 167)$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \exp \frac{\mu_2^o - \mu_1^o}{RT} = K_D \quad (1 - 168)$$

Konstanta K_D se nazývá rozdělovací konstanta nebo rozdělovací koeficient.

Tento vztah je vyjádřením Nernstova rozdělovacího zákona:

Poměr aktivit látky, rozpuštěné ve dvou nemísitelných kapalinách je při konstantní teplotě konstantní.

Pro zředěné roztoky můžeme použít koncentrace a Nernstův rozdělovací zákon psát ve tvaru:

$$K_D = \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1}{c_2} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 169)$$

Většinou se jedná o nemísitelnou organickou kapalinu a vodu $\Rightarrow K_D = \frac{c_{org.}}{c_{vod.}}$

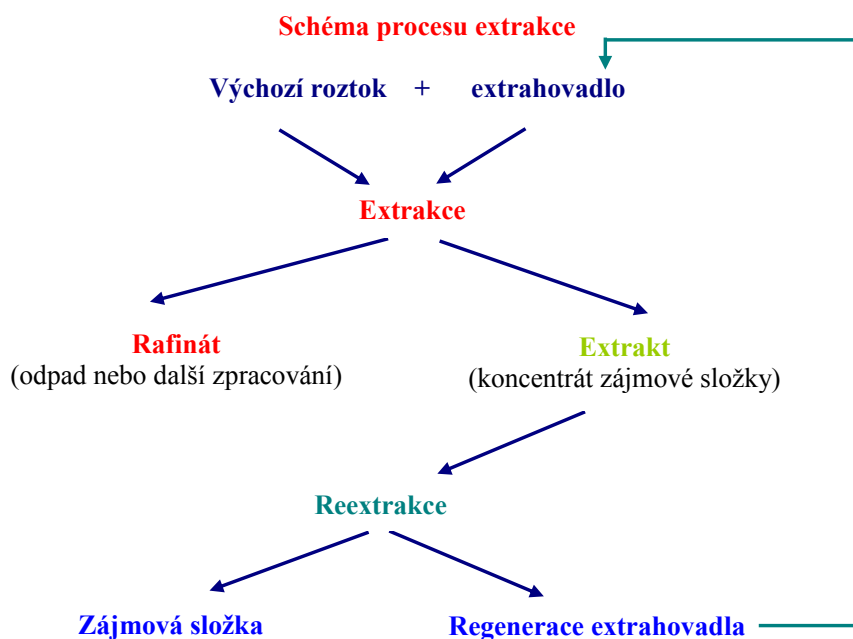
Všeobecná forma Nernstova rozdělovacího zákona – popisuje rozpouštění několika látek ve dvou nemísitelných kapalinách \Rightarrow každá látka se ve dvou nemísitelných kapalinách rozpouští (rozděluje) podle své rozdělovací konstanty nezávisle na přítomnosti jiných látek.

Koeficient selektivity = poměr rozdělovacích koeficientů dvou oddělovaných složek \Rightarrow

$$k = \frac{K_{D,1}}{K_{D,2}} \Rightarrow \text{prakticky se používají systémy, pro které platí } k \geq 2. \quad (1 - 170)$$

Využití rozdělovacích rovnováh představuje **využití extrakce**, protože rozdělovací rovnováhy jsou teoretickým základem tohoto významného technologického procesu.

- extrakce je vytřepávání zájmové látky z jednoho rozpouštědla do druhého, ve kterém je tato látka rozpustnější,
- **rozpouštědlo, do kterého látku vytřepáváme je extrahovadlo.**



Využití extrakce:

- rafinace a zkoncentrování látek \Rightarrow odstraňování nežádoucích příměsí (odstraňování organických nečistot z vody vytřepáním do organického rozpouštědla),
- dělení látek s podobnými vlastnostmi – např. Ni od Co – analytická chemie.

Uspořádání procesu extrakce:

a) **jednorázová** – jedno protřepání

b) **několikanásobná** – několik protřepávání

\Rightarrow Zkušenosti i výpočty ukazují, že několikanásobná extrakce s malým objemem extrahovadla je ekonomicky výhodnější než jednorázová extrakce. Výhody: při dosažení stejné účinnosti extrakce spotřebujeme malý objem extrahovadla a dosáhneme vyšší zkoncentrování zájmové složky v extrahovadle.

Matematický popis extrakce - několikanásobná extrakce složky z fáze vodné do organické:

n_0látkové množství složky v původním vodném roztoku

n_1látkové množství složky, které zůstává ve vodné fázi po 1.extrakci

V_{org}objem extrahovadla = objem organického rozpouštědla = tento objem je v průběhu několikanásobné extrakce pořád stejný

V_{vod}objem vodné fáze = objem vodného roztoku, který přichází na extrakci

1. extrakce

Podle Nernstova rozdělovacího zákona (1 – 169) pro 1.extrakci platí:

$$K_D = \frac{(n_o - n_1)/V_{org}}{n_1/V_{vod}} = \frac{(n_o - n_1) \cdot V_{vod}}{n_1 \cdot V_{org}}$$

$$K_D \cdot n_1 \cdot V_{org} = n_o \cdot V_{vod} - n_1 \cdot V_{vod}$$

$$K_D \cdot n_1 \cdot V_{org} + n_1 \cdot V_{vod} = n_o \cdot V_{vod}$$

$$n_1 = n_o \cdot \frac{V_{vod}}{K_D \cdot V_{org} + V_{vod}} \quad (1 - 171)$$

2. extrakce

n_2látkové množství složky, které zůstává ve vodné fázi po 2.extrakci

Podle Nernstova rozdělovacího zákona pro 2.extrakci platí:

$$K_D = \frac{c_{org.}}{c_{vod.}} = \frac{(n_1 - n_2)/V_{org.}}{n_2/V_{vod.}} = \frac{(n_1 - n_2) \cdot V_{vod.}}{n_2 \cdot V_{org.}}$$

$$K_D \cdot n_2 \cdot V_{org.} = n_1 \cdot V_{vod.} - n_2 \cdot V_{vod.}$$

$$K_D \cdot n_2 \cdot V_{org.} + n_2 \cdot V_{vod.} = n_1 \cdot V_{vod.}$$

$$n_2 = n_1 \cdot \frac{V_{vod.}}{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.}} = n_o \cdot \left(\frac{V_{vod.}}{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.}} \right)^2 \quad (1 - 172)$$

i - tá extrakce

n_ilátkové množství složky, které zůstává ve vodné fázi po i-té extrakci

$$n_i = n_o \cdot \left(\frac{V_{vod.}}{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.}} \right)^i \quad (1 - 173)$$

n_izbytkové látkové množství ve vodné fázi po i-té extrakci

Stupeň extrakce E – udává účinnost extrakce – udává kolik % z původně přítomné látky, kterou oddělujeme, přejde z jedné fáze do druhé. Sledujeme přechod složky z fáze vodné do fáze organické a definujeme stupeň extrakce:

a) stupeň extrakce pro jednorázovou extrakci

$\frac{n_1}{n_o}$ podíl zájmové složky, která zůstává ve vodné fázi po 1.extrakci

$1 - \frac{n_1}{n_o}$ podíl zájmové složky, která přešla do organické fáze po 1.extrakci

$$E_1 = 1 - \frac{n_1}{n_o} = 1 - \frac{V_{vod}}{K_D \cdot V_{org} + V_{vod}} = \frac{K_D \cdot V_{org}}{K_D \cdot V_{org} + V_{vod}} = \frac{K_D \cdot r}{K_D \cdot r + 1} \quad (1 - 174)$$

$$r = \frac{V_{org}}{V_{vod}} \quad (1 - 175)$$

$$E_1 \cdot 100 = \%$$

b) stupeň extrakce pro vícenásobnou extrakci – výtěžek extrakce ve spojených extraktech

$$E_i = \left(1 - \frac{n_i}{n_o}\right) = \left(1 - \left(\frac{V_{vod.}}{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.}}\right)^i\right) = 1 - (1 - E_1)^i \quad (1 - 176)$$

Lze snadno odvodit:

$$1 - E_1 = 1 - \frac{K_D \cdot V_{org.}}{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.}} = \frac{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.} - K_D \cdot V_{org.}}{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.}} = \frac{V_{vod.}}{K_D \cdot V_{org.} + V_{vod.}} \quad (1 - 177)$$

⇒ byl charakterizován nejjednodušší případ rozdělovacích rovnováh – prosté fyzikální rozpouštění složky ve dvou nemísitelných kapalinách - látka se nachází v obou kapalných fázích ve stejné chemické formě

b) Složitější rozdělovací rovnováhy – kromě vlastního rozpouštění složky se v soustavě ustavují rovnováhy jiné – např. v organické fázi může docházet k polymeraci, nebo ve vodné fázi může docházet k elektrolytické disociaci – pro tyto rovnováhy definujeme **rozdělovací poměr D_c** :

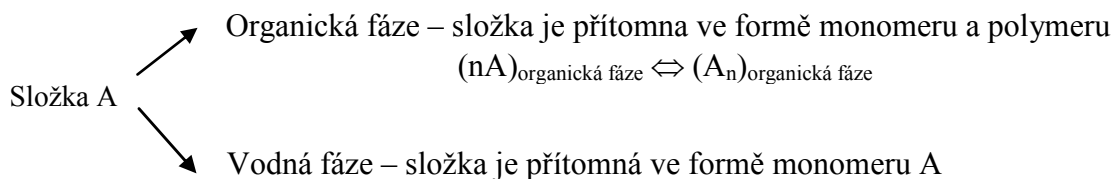
$$D_c = \frac{\sum c_{org.}}{\sum c_{vod.}} \quad T = \text{konst.} \quad (1 - 178)$$

$\sum c_{org.}$ celková koncentrace složky v organické fázi – součet koncentrací složky ve všech chemických formách v organické fázi

$\sum c_{vod.}$ celková koncentrace složky ve vodné fázi – součet koncentrací složky ve všech chemických formách ve vodné fázi (stechiometrický součet koncentrací všech chemických forem složky)

Jednorázová extrakce složky A spojená s polymerací látky v organické fázi

Je-li extrahovaná látka po extrakci do organické fáze přítomna v organické fázi jak ve formě monomeru, tak ve formě polymeru musíme uvažovat polymerační rovnováhu při vyjádření rozdělovací rovnováhy.



Pro polymerační konstantu platí:
$$K_p = \frac{[A_n]_{org.}}{[A]_{org.}^n} \quad (1-179)$$

Pro rozdělovací koeficient platí:
$$K_D = \frac{[A]_{org.}}{[A]_{vod.}} \quad (1-180)$$

Pro rozdělovací poměr platí:

$$D_c = \frac{n \cdot [A_n]_{org.} + [A]_{org.}}{[A]_{vod.}} = \frac{n \cdot K_p \cdot [A]_{org.}^n + [A]_{org.}}{[A]_{org.} \cdot K_D^{-1}} = \frac{K_D \cdot (n \cdot K_p \cdot [A]_{org.}^n + [A]_{org.})}{[A]_{org.}} = \quad (1-181)$$

$$= n \cdot K_D \cdot K_p \cdot [A]_{org.}^{n-1} + K_D = K_D (n \cdot K_p \cdot [A]_{org.}^{n-1} + 1)$$

kde $[A]_{org.}$ je rovnovážná koncentrace monomeru v organické fázi.

Při převažující polymeraci v organické fázi $K_p \gg 1$, pak platí:

$$D_c = n \cdot K_D \cdot K_p \cdot [A]_{org.}^{n-1} \quad (1-182)$$

Jednorázová extrakce spojená s elektrolytickou disociací látky ve vodné fázi

- **látka, která se rozděluje mezi dvě nemísitelné kapalné fáze je protolyt - uvolňuje hydroxoniové kationty – slabá jednosytná kyselina HA,**

- v organické fázi je přítomna jako neutrální částice,

- ve vodné fázi disociuje $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$,

- pro rovnovážnou konstantu disociace platí,

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]_{vod.} \cdot [A^-]_{vod.}}{[HA]_{vod.}}, \quad (1-183)$$

- **pro rozdělovací konstantu platí**
$$K_D = \frac{[HA]_{org.}}{[HA]_{vod.}}, \quad (1-184)$$

- **pro rozdělovací poměr platí**

$$\begin{aligned}
 D_C &= \frac{[HA]_{org.}}{[HA]_{vod.} + [A^-]_{vod.}} = \frac{[HA]_{org.}}{[HA]_{vod.} + [H_3O^+]_{vod.}} = \frac{K_D \cdot [HA]_{vod.}}{[HA]_{vod.} + [H_3O^+]_{vod.}} = \\
 &= \frac{[HA]_{vod.}}{[HA]_{vod.}} \cdot \frac{K_D}{1 + \frac{[H_3O^+]_{vod.}}{[HA]_{vod.}}} = \frac{K_D}{1 + K_A \cdot [H_3O^+]_{vod.}^{-1}} \quad (1 - 185)
 \end{aligned}$$

⇒ čím je kyselina slabší, tím je menší K_A , a tím je větší rozdělovací poměr.

1.7.2 Fázové diagramy ve tříložkových soustavách

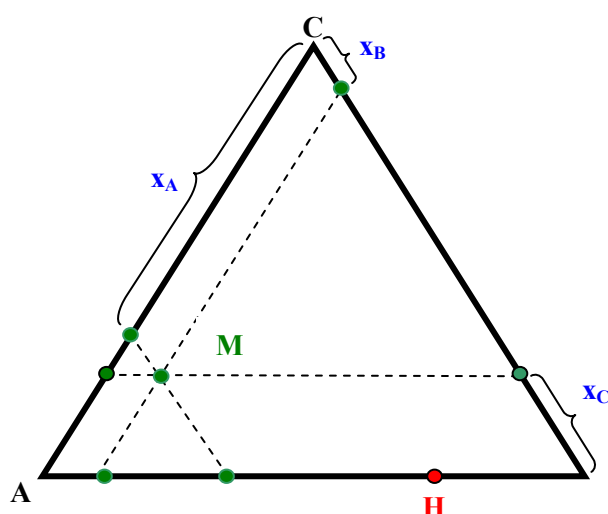
- při extrakci se používají minimálně 3 složky ⇒ grafické zobrazení ternárních systémů
- v těchto soustavách mohou nastávat různé případy podle vzájemné mísitelnosti složek
- v tříložkovém systému obsahujícím složky A, B, C platí $x_c + x_a + x_b = 1$ ⇒ pouze dva molární zlomky jsou vzájemně nezávislé
- bez újmy na obecnosti lze předpokládat, že molární zlomek složky C je závisle proměnný, a proto budou-li dány molární zlomky složek A a B, pak molární zlomek složky C je dán vztahem $x_C = x_A - x_B$
- Gibbsův fázový zákon pro tříložkovou soustavu $\nu = k - f + 2 = 5 - f$ ⇒ je-li v systému přítomna jediná fáze, je počet stupňů volnosti je roven 4 ⇒ pro znázornění chování těchto soustav by bylo nutné použít čtyřrozměrné diagramy – málo názorné, nepřehledné ⇒ chování těchto soustav se zobrazuje ve formě plošných izobaricko-izotermických diagramů ⇒ v těchto fázových diagramech $\nu = 3 - f$
- ke znázornění chování těchto soustav se používají trojúhelníkové diagramy ve formě rovnostranného nebo pravoúhlého rovnoramenný trojúhelník.

a) použití rovnostranného trojúhelníka

Pro konstrukci těchto diagramů a jejich interpretaci platí tato pravidla:

1. Vrcholy trojúhelníka představují čisté složky, vrchol A představuje čistou složku A, vrchol B představuje čistou složku B, vrchol C představuje čistou složku C – viz obr. 23,
 - strany trojúhelníka odpovídají příslušným binárním soustavám (binárním podsystémům),
 - strana AC odpovídá binárnímu podsystému složek A+C, strana AB odpovídá binárnímu podsystému složek A + B a strana BC odpovídá binárnímu systému složek (B + C) - např. bod H představuje binární směs složek A a B s větším podílem složky B,

- body uvnitř trojúhelníka představují ternární soustavy (bod M je příkladem ternární soustavy - určení koncentrace v tomto bodě – bodem M vedeme rovnoběžky s jednotlivými stranami a ty nám vytínají na stranách trojúhelníka koncentraci složek,
- rovnoběžky s jednotlivými stranami znázorňují soustavy se stálým obsahem určité složky (např. rovnoběžky se stranou **BC** představují soustavy o stejném molárním zlomku složky **A**),
- rovnoběžka se stranou **AB** odpovídá soustavám se stejnou koncentrací složky **C**, rovnoběžka se stranou **AC** odpovídá soustavám se stejnou koncentrací složky **B**.

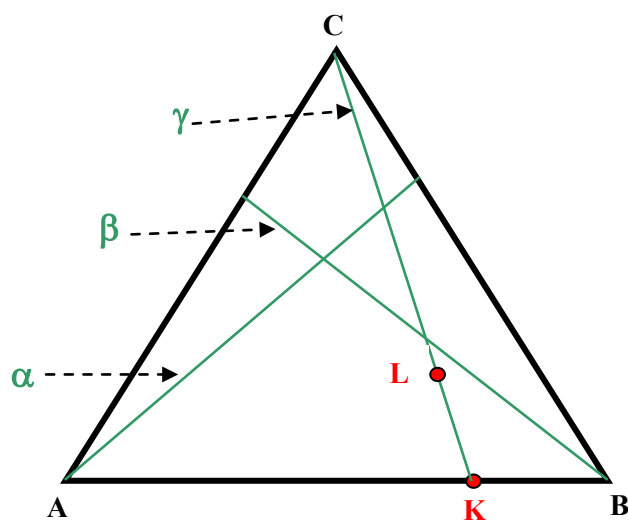


Obr. 23 Ternární diagram složek A, B, C – určení koncentrace složek v ternární soustavě

- Úsečka spojující vrchol s protilehlou stranou, odpovídá soustavám o konstantním poměru koncentrací složek, které leží v přilehlých vrcholech (např. úsečka γ , která spojuje vrchol **C** s protilehlou stranou **AB** – pro soustavy ležící na této úsečce, platí $x_A/x_B = \text{konst.}$, směrem k vrcholu **C** roste molární zlomek složky **C**, podobnou vlastnost mají i úsečky α a β),
- v trojúhelníkovém diagramu platí pákové pravidlo (např. ternární směs o složení bodu **L** vzniká smícháním čisté složky **C** a binární směsi o složení bodu **K**).

Pro směs o složení bodu **L** platí:

$$\frac{n_{\text{složka C}}}{n_{\text{soustava o složení bodu K}}} = \frac{LK}{CL}$$

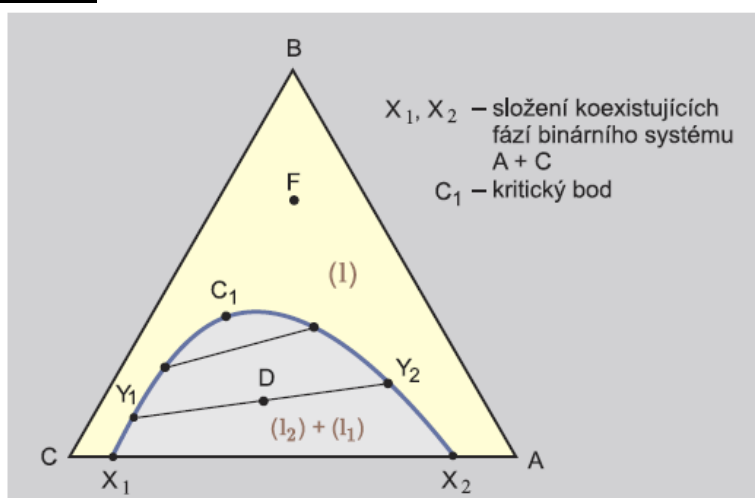


Obr.24 Vlastnosti Gibbsova koncentračního trojúhelníka

b) použití pravoúhlého trojúhelníka - platí zde stejná pravidla jako pro rovnostranný trojúhelník. Použití pravoúhlých trojúhelníků je sice jednoduché, avšak křivky v něm zobrazené nebývají symetrické, a z těchto důvodů se většinou dává přednost rovnostranným trojúhelníkům.

Základní typy rovnovážných diagramů v ternárních kapalných soustavách:

c) Ternární soustava, která obsahuje jeden binární systém omezeně mísitelný, zbývající dva binární systémy jsou neomezeně mísitelné - **je to nejrozšířenější typ ternárního diagramu** – viz obr. 25.



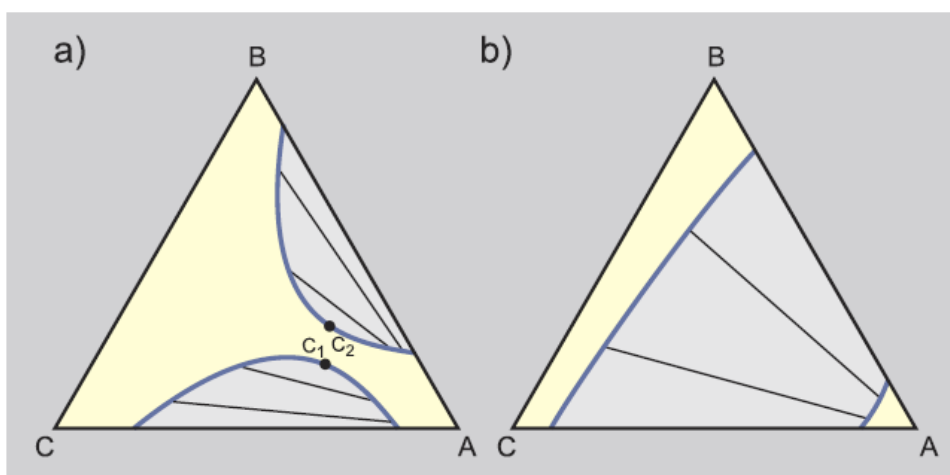
Obr. 25 Heterogenní ternární systém s jedním heterogenním binárním subsystémem

- binární systém A + C je omezeně mísitelný, binární systémy BC a AB jsou neomezeně mísitelné
- omezená mísitelnost látek A a C v binární soustavě CA je vyznačena body X_1 a X_2 - tyto body udávají polohu nemísitelných kapalných fází v binární soustavě CA
- Křivka $X_1Y_1C_1Y_2X_2$ tvoří hranici mezi homogenní a heterogenní oblastí a označuje se jako binodální křivka
- smícháním čistých látek v takovém poměru, který odpovídá bodu D, vznikne heterogenní soustava, která je tvořena dvěma kapalnými fázemi o složení bodů Y_1 a Y_2 , které leží na binodální křivce.
- látkové množství jednotlivých fází se určí pomocí pákového pravidla
 $n(Y_1)/n(Y_2) = DY_1/DY_2$
- spojovací úsečka Y_1Y_2 je konoda (úsečka, která spojuje body, které odpovídají soustavám, které jsou spolu v rovnováze), spojovací úsečky nemusí být rovnoběžné se stranami trojúhelníka
- postupujeme-li k vyšším koncentracím složky B, tak se složení nemísitelných kapalných fází k sobě blíží a v bodě C_1 mají obě fáze totožná složení - bod C_1 označujeme jako kritický bod
- \Rightarrow rostoucí koncentrace složky C mění vzájemnou mísitelnost kapalných fází, kritický bod nemusí odpovídat maximální koncentraci složky C na binodální křivce
- bod F leží v homogenní oblasti, pokud bychom namíchali čisté látky v takovém poměru, který odpovídá bodu F, získali bychom po smíchání homogenní soustavu
- soustav tohoto typu je hodně: ethanol – ethylester kyseliny octové – voda, ethanol – benzen – voda, kyselina octová – chloroform – voda aj.

b) Ternární soustava, která obsahuje dva binární systémy omezeně mísitelné a třetí binární systém je homogenní – složky jsou neomezeně mísitelné – viz obr. 26.

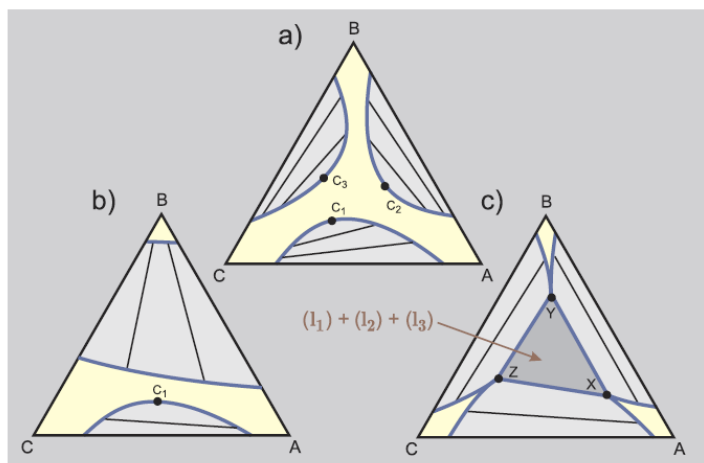
Rozlišujeme dva příklady těchto systémů:

- v soustavě existují dvě navzájem oddělené heterogenní oblasti se dvěma kritickými body C_1 a C_2 a jedna oblast homogenní. Tento typ je vzácný např. voda – ethanol - nitril kyseliny jantarové – viz obr. 26 a).
- dva binární systémy vykazují poměrně velkou omezenou mísitelnost a výsledkem je, že se obě heterogenní soustavy spojí a získáme systém, který se skládá ze dvou homogenních oblastí a z jedné oblasti heterogenní – tzv. **pásový typ diagramu** – oblast omezené mísitelnosti tedy dvoufázová, oblast leží v celém pásu – viz obr. 26 b).



Obr. 26 Příklady heterogenních ternárních systémů se dvěma heterogenními binárními subsystemy

- c) Soustavy se třemi binárními systémy omezeně mísitelnými – mohou nastat tyto případy:
- ternární soustava, kde existují ve fázovém diagramu tři navzájem oddělené dvoufázové oblasti se třemi kritickými body – 3 heterogenní binární systémy se třemi kritickými body **C₁, C₂, C₃** (tyto soustavy se vyskytují ojediněle) – viz obr. 27 a).
 - soustava obsahuje jeden binární systém omezeně mísitelný s kritickým bodem a dva heterogenní binární systémy s poměrně velkou omezenou mísitelností, takže se jejich binodální křivky spojují a původně 2 heterogenní oblasti vytvářejí 1 heterogenní oblast ve formě pásu - pásový typ diagramu - v této soustavě je jeden kritický bod **C₁** – viz obr. 27 b).
 - soustava bez kritického bodu – všechny tři omezeně mísitelné binární soustavy přecházejí na dvoufázové tříložkové soustavy. Tyto soustavy ve vnitřním trojúhelníku tvoří trojfázovou oblast **XYZ**. Zde se příslušná směs rozpadne na tři fáze, které mají složení odpovídající bodům **XYZ**. V oblasti čistých složek jsou tři oddělené homogenní oblasti – podle toho, v jakém poměru smícháme látky **A, B, C**, můžeme získat jednofázový, dvoufázový nebo třífázový systém (př. směs heptan, voda, nitromethan) – viz obr. 27 c).



Obr. 27 Heterogenní ternární systém se třemi heterogenními binárními subsystemy. C1, C2, C3- kritické body. XYZ - vrcholy třífázové oblasti



Řešené úlohy

Příklad 1.7.1

Fenol se z odpadních vod extrahuje izopropyletherem. Pro rozdělovací konstantu fenolu mezi diizopropyletherem a vodou při určité teplotě platí:

$$K_D = \frac{(c_{\text{fenol}})_{\text{org.}}}{(c_{\text{fenol}})_{\text{vod.}}} = 28$$

Odpadní voda obsahuje 20 g fenolu v 1 dm^3 , potřebujeme snížit obsah fenolu na $0,01 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

a) Kolik bychom spotřebovali organického rozpouštědla při jednorázové extrakci

b) Kolikrát bude nutno provést extrakci, použijeme-li vždy 100 ml diizopropyletheru.

c) Kolikrát musíme provést extrakci 100 ml diizopropyletheru, abychom z 1 dm^3 odpadní vody získali 98 % fenolu.

(Někdy je rozdělovací konstanta definována pomocí molárních zlomků – pokud je uvedena numerická hodnota, je nutné vždy uvést pomocí jakých charakteristik je definována.)

a) pro jednorázovou extrakci platí

$$n_1 = n_0 \cdot \frac{V_{\text{vod}}}{K_D \cdot V_{\text{org}} + V_{\text{vod}}} \Rightarrow \text{uvedený definiční vztah lze upravit vynásobením molární hmotností} \Rightarrow$$

$$m_1 = m_0 \cdot \frac{V_{\text{vod}}}{K_D \cdot V_{\text{org}} + V_{\text{vod}}} \Rightarrow 0,01 = 20 \cdot \frac{1}{28 \cdot V_{\text{org}} + 1}$$

$\Rightarrow V_{\text{org}} = 71,39 \text{ dm}^3$ diizopropyletheru \Rightarrow při jednorázové extrakci spotřebujeme $71,39 \text{ dm}^3$ organického rozpouštědla

b) pro několikanásobnou extrakci platí

$$n_i = n_o \cdot \left(\frac{V_{\text{vod.}}}{K_D \cdot V_{\text{org.}} + V_{\text{vod.}}} \right)^i \Rightarrow \text{uvedený definiční vztah lze upravit vynásobením molární}$$

$$\text{hmotností} \Rightarrow m_i = m_o \cdot \left(\frac{V_{\text{vod.}}}{K_D \cdot V_{\text{org.}} + V_{\text{vod.}}} \right)^i \Rightarrow 0,01 = 20 \cdot \left(\frac{1}{28 \cdot 0,1 + 1} \right)^i \Rightarrow i = 5,69 \Rightarrow i \cong 6 \Rightarrow \text{při}$$

vícenásobné extrakci extrahujeme 6 krát a spotřebujeme 0,6 dm³ organického rozpouštědla \Rightarrow
srovnání úkolu a) a b) \Rightarrow vícenásobná extrakce je výhodnější - spotřebujeme mnohem menší
objem finančně náročného organického rozpouštědla.

c) vztah pro vícenásobnou extrakci převedeme na tvar $\frac{m_i}{m_o} = \left(\frac{V_{\text{vod.}}}{K_D \cdot V_{\text{org.}} + V_{\text{vod.}}} \right)^i$.

Výraz $\frac{m_i}{m_o}$ udává podíl látkového množství fenolu, který zůstává ve vodné fázi po i-té extrakci \Rightarrow

výraz $(1 - \frac{m_i}{m_o})$ udává látkové množství fenolu, které přešlo po i- té extrakci do organické fáze \Rightarrow

$$\frac{m_i}{m_o} = \left(\frac{V_{\text{vod.}}}{K_D \cdot V_{\text{org.}} + V_{\text{vod.}}} \right)^i \Rightarrow 1 - 0,98 = \left(\frac{1}{28 \cdot 0,1 + 1} \right)^i \Rightarrow \underline{i = 2,93 \Rightarrow i \cong 3}$$

Příklad 1.7.3

Rozdělovací konstanta jódu mezi chloroformovou a vodnou fází při 25°C je dána vztahem

$$K_D = \frac{\bar{x}_{I_2, \text{org.}}}{\bar{x}_{I_2, \text{vod.}}} = 75, \text{ kde}$$

x_{I_2} je molární zlomek jódu v příslušné fázi. Za předpokladu vzájemné nerozpustnosti vody a chloformu vypočítejte hmotnost jódu v mg v obou fázích u systému, který vznikne smíšením 180 g vody, 119,4 g chloroformu a 2,538 g jódu.

$$M_{I_2} = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_{\text{CHCl}_3} = 119,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

♦ Řešení

Pro látková množství jednotlivých složek v tříložkové dvojfázové soustavě platí:

$$n_{I_2} = \frac{2,538}{253,8} = 0,01 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{180}{18,01} \cong 10 \text{ mol}, \quad n_{\text{CHCl}_3} = \frac{119,4}{119,4} = 1 \text{ mol}$$

n_I látkové množství jódu, které zůstane ve vodné fázi po jednorázové extrakci

Pro rozdělovací konstantu platí:

$$K_D = \frac{[x_{I_2}]_{org.}}{[x_{I_2}]_{vod.}} = \frac{(0,01 - n_I)/(1 + 0,01 - n_I)}{n_I/(10 + n_I)}$$

$$75 = \frac{(0,01 - n_I)/(1 + 0,01 - n_I)}{n_I/(10 + n_I)}$$

$$-74 \cdot (n_I)^2 + 85,74 \cdot n_I - 0,1 = 0 \Rightarrow n_I = 0,001167 \text{ mol}$$

Hmotnost jódu ve vodné fázi: $(m_{I_2})_{vod.} = 0,001167 \cdot 253,8 = 0,296 \text{ g}$

Hmotnost jódu v chloformové fázi: $(m_{I_2})_{org.} = (0,01 - 0,001167) \cdot 253,8 = 2,242 \text{ g}$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Ternární soustavy a Gibbsův fázový zákon. Rozdělovací rovnováhy a Nernstův rozdělovací zákon. Extrakce jednoduchá a složitá. Ternární fázové diagramy při různé mísitelnosti složek.



Otázky k probranému učivu

1. Vysvětlete princip rozdělovacích rovnováh včetně materiálové bilance.
2. Charakterizujte význam extrakce a její konkrétní uplatnění.
3. Popište fázové diagramy ternárních soustav – oblasti homogenní a heterogenní.

2. ELEKTROCHEMIE

- studium roztoků elektrolytů jak v rovnovážném stavu, tak při průchodu elektrického proudu,
- studium dějů, které probíhají v mezifázi - mezi tuhou fází (vodičem 1. třídy) a fází kapalnou (vodičem 2. třídy - roztokem elektrolytu).



Čas ke studiu: 1 hodina

2.1. Vybrané elektrochemické pojmy, elektrolýza, coulometrie



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní elektrochemické pojmy
- popisovat děje při elektrolýze a coulometrii
- sledovat možnosti získávání látek elektrolýzou



Výklad

2.1.1 Elektrochemické pojmy

Vodiče - látky, které mají schopnost vést elektrický proud – podle způsobu vedení elektrického proudu (elektrický proud obecně znamená pohyb nositelů elektrického náboje) se rozdělují na dvě skupiny:

a) Vodiče 1. třídy (elektronové)

- patří zde hlavně kovy, z nekovů uhlík, některé oxidy a sulfidy kovů (zvláštní skupinu elektronových vodičů představují polovodiče),
- k průchodu elektrického proudu dochází pohybem volně pohyblivých elektronů uvnitř kovové mřížky tvořené kationty,
- jejich elektrický odpor zpravidla s rostoucí teplotou stoupá,
- tyto vodiče se průchodem elektrického proudu chemicky nemění.

b) Vodiče 2. třídy (iontové vodiče)

- patří sem roztoky elektrolytů (kyseliny, zásady, soli), taveniny elektrolytů – dále se budeme zabývat pouze vodnými roztoky elektrolytů,
- k průchodu elektrického proudu dochází pohybem kladně a záporně nabitých iontů (kladně nabitě kationty, záporně nabitě anionty), které se v elektrickém poli pohybují v opačných směrech. Pohyb iontů v elektrickém poli, tedy při průchodu proudu, je označován jako migrace iontů,
- odpor těchto vodičů s rostoucí teplotou klesá, protože s rostoucí teplotou klesá viskozita prostředí,
- tyto vodiče se průchodem elektrického proudu chemicky mění, protože přenos náboje je spojen s transportem látky.

Elektroda – elektrochemický systém, skládající se alespoň ze dvou fází, z nichž jedna je vodič 1. třídy a jedna vodič 2. třídy. V tomto systému může probíhat elektrodový děj.

Elektrodový děj je reakce mezi složkami fází, jejímž výsledkem je přechod náboje mezi fázemi.

Soustava tvořená dvěma elektrodami v prostředí elektrolytu může mít dvojí funkci:

a) soustava, které je z okolí dodávána energie proto, aby se uskutečnily žádané chemické přeměny, představuje elektrolytický článek (elektrolyzér) – katoda je zápornou, anoda je kladnou elektrodou,

b) soustava, která předává elektrickou práci svému okolí, představuje galvanický článek. Katoda je kladná, anoda je záporná elektroda.

Elektrolyty jsou látky, které jsou v roztoku nebo v tavenině přítomny částečně nebo úplně ve formě svých iontů, podle toho je dělíme na slabé a silné elektrolyty.

Roztoky elektrolytů vznikají rozpouštěním elektrolytů v polárním rozpouštědle – nejrozšířenějším rozpouštědlem je voda – budeme se zabývat pouze vodnými roztoky elektrolytů. Rozpouštědly mohou být též některé polární sloučeniny, například methanol, formaldehyd, acetonitril, amoniak. **Při interakci elektrolytu s molekulami polárního rozpouštědla dochází k rozpadu molekul elektrolytu na ionty účinkem polárního rozpouštědla - tento děj se označuje jako elektrolytická disociace.**

Roztoky elektrolytů vznikají rozpouštěním dvou typů látek:

1. Látky, u nichž existují ionty již v tuhém stavu – tuhé látky s iontovou vazbou (iontové krystaly). Při rozpouštění těchto látek vnikají polární molekuly rozpouštědla do mřížky

iontového krystalu a oddělí jednotlivé ionty. Např. při rozpouštění chloridu sodného ve vodě polární molekuly vody vytrhávají ionty elektrolytu z krystalické mřížky. V těchto roztocích je rozpuštěná látka přítomna výhradně ve formě iontů, proto tyto látky a roztoky těchto látek nazýváme silné elektrolyty.

2. Látky, tvořené molekulami s polární kovalentní vazbou – vznik iontů u těchto látek je podmíněn reakcí s rozpouštědlem, ionty zde vznikají až při rozpouštění. Při vzájemném působení rozpouštědla a látky, která se rozpouští, mohou nastat dva případy:

a) při interakci polární rozpuštěné látky a rozpouštědla, dojde k rozštěpení všech vazeb rozpuštěné látky – roztoky těchto látek představují roztoky silných elektrolytů. Proto kyselina chlorovodíková (roztok chlorovodíku ve vodě) je pro velké množství iontů výborným elektrickým vodičem, zatímco bezvodý kapalný chlorovodík elektrický proud nevede

b) při interakci polární rozpuštěné látky a polárních molekul rozpouštědla nedojde k rozštěpení všech vazeb u rozpuštěné látky - roztoky těchto látek představují roztoky slabých elektrolytů – např. vodný roztok kyseliny chlorovodíkové, aj.

Silné elektrolyty – jsou v roztoku zcela disociovány, u těchto elektrolytů pozbývá smysl uvažovat o rovnováhách mezi disociovanou a nedisociovanou formou – disociaci silných elektrolytů lze považovat za jednosměrný proces $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

K silným elektrolytům patří většina anorganických kyselin a zásad (kyselina chlorovodíková, sírová, dusičná, hydroxid sodný, draselný, vápenatý, aj.) a téměř všechny neutrální soli.

Slabé elektrolyty – disociují částečně – patří zde některé anorganické kyseliny a zásady (kyselina fosforečná boritá, sulfan, vodný roztok amoniaku, aj.), velmi malá skupinka solí (HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$), dále zde patří organické kyseliny a zásady – kyselina octová, benzoová, štavelová, anilín, aj.).

V roztoku slabého elektrolytu se ustavuje rovnováha mezi ionty a nedisociovanými molekulami elektrolytu,

1. teorie disociace slabých elektrolytů je Arrheniova teorie elektrolytické disociace, podle této teorie pro uni-univalentní elektrolyt platí:



Tuto rovnováhu můžeme popsat pomocí dvou forem rovnovážných konstant:

a) zdánlivá disociační konstanta – je definována pomocí relativních molárních koncentrací

$$K'_d = \frac{(c_r)_{K^+} \cdot (c_r)_{A^-}}{(c_r)_{KA}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \quad (2-1)$$

$(c_r)_{K^+} = [K^+] = \frac{c_{K^+}}{c^o}$ relativní molární koncentrace kationtu, obdobné vztahy platí pro

anion a nedisociovaný elektrolýt

c^o standardní molární koncentrace.....1 mol.dm⁻³

b) termodynamická disociační konstanta – je definována pomocí aktivit

$$K_d = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}} \quad (2-2)$$

a_{K^+} rovnovážná aktivita kationtu

Ve zředěných roztocích můžeme K'_d a K_d ztotožnit. Zjednodušení zápisu: $pK = -\log K$.

Disociační stupeň α - je speciálním případem stupně přeměny - udává podíl z celkové koncentrace elektrolýtu, v němž je elektrolýt ve formě svých iontů. Je bezrozměrný, závisí na teplotě, koncentraci, charakteru elektrolýtu a rozpouštědla.

T = konst. \Rightarrow stupeň disociace s klesající koncentrací roste \Rightarrow roste s rostoucím zředěním \Rightarrow při nekonečném zředění (mezním zředění) dosahuje hodnoty jedné. V nekonečně zředěném roztoku se ionty navzájem neovlivňují.

Při rozpouštění elektrolýtů jak silných tak slabých v polárním rozpouštědle dochází k interakci iontů s rozpouštědlem, proto na sílu elektrolýtu má vliv i rozpouštědlo.

Interakce vzniklých iontů s polárním rozpouštědlem se dále projeví tak, že vzniklé ionty nejsou v roztoku osamocené, ale je na ně více či méně vázáno určité množství molekul rozpouštědla – které tvoří tzv. solvatační obal \Rightarrow v případě vodných roztoků hydratační obal. Pro ionty se zavádí solvatační (hydratační) číslo, což je průměrný počet molekul rozpouštědla, obklopujících kation nebo anion. Poloměr hydratovaného iontu se označuje jako hydrodynamický poloměr iontu.

Nábojové číslo iontu je definováno jako náboj iontu, dělený elementárním nábojem (1,602.10⁻¹⁹C). U kationtu má hodnotu kladnou u aniontu zápornou. = nábojové číslo iontu – nový název pro mocenství iontu, či oxidační číslo iontu. Nábojové číslo slouží k rozdělení elektrolýtů do skupin:

elektrolýty uni-univalentní – NaCl

elektrolýty uni-bivalentní – Na₂SO₄

elektrolýty bi-bivalentní – CuSO₄

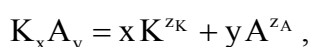
elektrolyty uni- trivalentní – Na_3PO_4

Podmínka elektroneutality

Je zřejmé, že po částečné nebo úplné disociaci elektrolytu na ionty zůstane systém navenek elektricky neutrální. Tato skutečnost se nazývá globální podmínkou elektroneutality.

Elektroneutralní zůstává i každá makroskopická část systému, což se nazývá lokální podmínkou elektroneutality.

Podmínku elektroneutality lze vyjádřit matematicky - je uvažována sloučenina K_xA_y , která disociuje podle rovnice



kde K^{z_K} je kation nesoucí náboj z_K a A^{z_A} je anion nesoucí náboj z_A . Potom platí:

$$x \cdot z_K = |y \cdot z_A| \quad (2 - 3)$$

Tento vztah lze přepsat do tvaru:

$$c_K \cdot z_K = |c_A \cdot z_A|, \quad (2 - 4)$$

kde c_i jsou molární koncentrace kationtů a aniontů.

Je-li v systému přítomno více druhů iontů, platí zobecněná podmínka:

$$\sum_i c_{K,i} \cdot z_{K,i} = \sum_i |c_{A,i} \cdot z_{A,i}|. \quad (2 - 5)$$

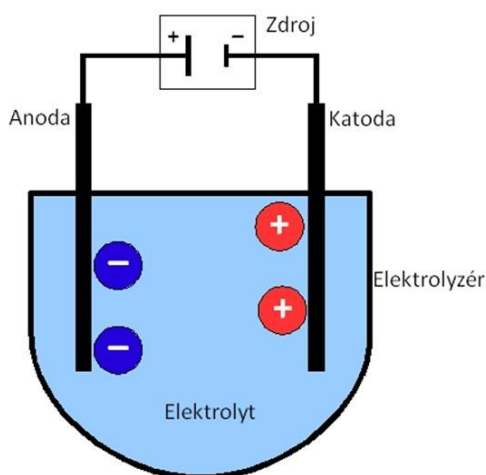
2.1.2 Elektrolýza

- děj, při kterém dochází působením stejnosměrného elektrického proudu k elektrochemickým reakcím iontů na elektrodách (působení stejnosměrného elektrického proudu na vodný roztok nebo taveninu elektrolytu).

Pro uskutečnění elektrolýzy je nutná elektrochemická soustava (elektrolytický článek), která se skládá z těchto částí:

1. roztok elektrolytu v elektrolyzní vaně
2. vodiče první třídy ponořené do roztoku elektrolytu - elektrody
3. vnější zdroj proudu
4. vodiče první třídy, spojující elektrody s vnějším zdrojem proudu

Schéma procesu elektrolýzy – viz obr. 28.



Obr. 28 Schéma procesu elektrolýzy - elektrolyt KA, s nábojovým číslem kationtu z^+ , s nábojovým číslem aniontu z^-

Elektrody pro elektrolýzu:

Katoda – záporná elektroda v elektrolyzéro, probíhá na ni katodická redukce



Anoda - kladná elektroda v elektrolyzéro, probíhá na ni anodická oxidace



Elektrody přivádějí náboj do elektrolytu a dochází na nich k přeměně látek. I když škála elektrod je velmi široká, podle použití je můžeme rozdělit do dvou skupin:

a) elektrody, které se přímo účastní procesu elektrolýzy – při elektrolýze se chemicky mění – např. uhlíkové anody při výrobě hliníku, které se upalují reakcí se vznikajícím kyslíkem, nebo kovové anody odlité ze surového kovu, které se používají při elektrolytické rafinaci mnohých kovů (dochází k rozpouštění kovové anody a srážení čistého katodového kovu na katodě).

b) elektrody, které se při elektrolýze chemicky nemění – používají se při výrobě plynů nebo sloučenin, které zůstávají v roztoku. Tyto elektrody musí být chemicky odolné vzhledem k elektrolytu. V průmyslovém měřítku se používají – v alkalickém prostředí železné a niklové elektrody, v kyselém prostředí olověné elektrody. Z nekovových elektrod jsou

rozšířené grafitové elektrody. V laboratorním měřítku se používají elektrody z Pt, nebo Pt na titanovém nosiči, nebo oxidy Nb, Ru, Zr na titanovém nosiči.

Tvar elektrod - desky, které mohou být děrované, nebo elektrody ve tvaru síťky

Faradayovy zákony elektrolýzy

1. Faradayův zákon - množství jakékoliv látky m přeměněné na elektrodě účinkem elektrického proudu je úměrné prošlému elektrickému náboji Q , který přešel přes rozhraní elektroda – roztok.

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \quad (2 - 6)$$

Qnáboj

Aelektrochemický ekvivalent

Iproudová intenzita

tčas

2. Faradayův zákon - množství různých látek přeměněných nebo vyloučených na elektrodách týmž nábojem jsou v poměru jejich elektrochemických ekvivalentů.

$$m_1 : m_2 = A_1 : A_2 \quad (2 - 7)$$

$$m = A \cdot Q \quad (2 - 8)$$

⇒ elektrochemický ekvivalent představuje hmotnost látky, která se vyloučí nebo přemění jednotkovým nábojem.

Odvození elektrochemického ekvivalentu A:

- uvažujeme přeměnu jedné částice elektrolytu KA
- na katodě probíhá katodická redukce : $K^{z^+} + ze^- = K$
- na anodě probíhá anodická oxidace: $A^{z^-} = A + ze^-$

⇒ přeměna jedné částice elektrolytu KA vyžaduje přijetí nebo odevzdání z elektronů ⇒ náboj, který odpovídá této přeměně $Q' = e^o \cdot z$ (2 - 9)

⇒ přeměna jednoho molu elektrolytu KA vyžaduje náboj:

$$Q = N_a \cdot Q' = N_a \cdot e^o \cdot z = F \cdot z \quad (2 - 10)$$

Součin $N_a \cdot e^o = F$ Faradayova konstanta (Faradayův náboj) = 96485,3 C.mol⁻¹.

$$\Rightarrow A = \frac{M}{z \cdot F} \Rightarrow m = A \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q. \quad (2 - 11)$$

Proudový výtěžek elektrolýzy:

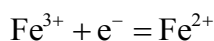
$$\eta = \frac{m_{skut.}}{m_{teor.}}, \quad (2 - 12)$$

$m_{skut.}$hmotnost skutečně získané složky

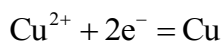
$m_{teor.}$ hmotnost teoretická, vypočtená podle Faradayova zákona

Základní typy redukčních procesů na katodě:

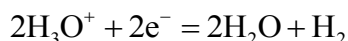
a) redukce iontů nebo komplexů na nižší oxidační stupeň - redukce anorganických nebo organických molekul – redukovaná forma zůstává v roztoku – např.



b) vylučování iontů za tvorby kovové nebo plynné fáze – jedná se o katodické vylučování kovů při jejich výrobě



nebo katodické vylučování plynů:



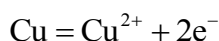
c) redukce nerozpustných sloučenin nebo povrchových filmů za tvorby kovové fáze

Základní typy oxidačních procesů na anodě:

a) oxidace iontů nebo komplexů na vyšší oxidační stupeň



b) oxidace materiálu anody za vzniku rozpustných iontů nebo komplexů – jedná se hlavně o anodické rozpouštění kovů při jejich elektrolytické rafinaci



c) oxidace anody za tvorby anodických nerozpustných filmů – např. anodické vylučování kovových oxidů



Technické využití elektrolýzy:

- výroba anorganických a organických látek,

- metalurgie – výroba a rafinace kovů (velmi významná je výroba hliníku elektrolýzou oxidu hlinitého rozpuštěného v roztaveném kryolitu),
- elektrolytické pokovování – vrstvička vyloučeného kovu slouží jako ochrana proti korozi, ke zlepšení vzhledu, aj.,
- ochrana životního prostředí - odstraňování iontů těžkých kovů z odpadních vod galvanotechnického a metalurgického průmyslu,
- kvantitativní analýza – elektrogravimetrie.

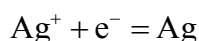
2.1.3 Coulometrie

Je to elektrochemická metoda, která využívá Faradayových zákonů pro přesné určení elektrického náboje, který prošel soustavou.

Náboj se určuje tak, že se sleduje hmotnost látky vyloučené nebo přeměněné při elektrolýze na tzv. pracovní elektrodě, na které probíhá pouze jediná elektrodová reakce se 100% proudovým výtěžkem.

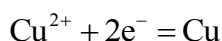
Coulometry – zařízení pro coulometrii - probíhá v nich elektrolýza a měří se buď přírůstek hmotnosti elektrody (coulometr na Ag nebo na Cu) nebo objem plynu vyloučeného při elektrolýze (coulometr na třaskavý plyn).

Coulometr na stříbro – je tvořený platinovým kelímkem (katoda), elektrolytem je roztok dusičnanu stříbrného, anodou je stříbrná tyčinka. Velikost náboje prošlého za určitou dobu je dána hmotností stříbra, vyloučeného reakcí na katodě:



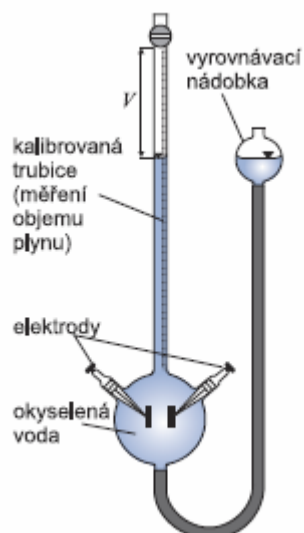
$$Q = I \cdot t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot F}{M_{\text{Ag}}} \quad (2 - 13)$$

Coulometr na měď – je tvořen měděnými deskovými anodami, mezi nimiž je v okyseleném roztoku síranu měďnatého umístěna měděná desková katoda. Velikost náboje, který projde coulometrem za určitý čas, se vypočítá z hmotnosti mědi vyloučené na katodě:

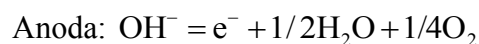
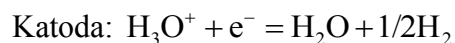


$$Q = I \cdot t = \frac{2m_{\text{Cu}} \cdot F}{M_{\text{Cu}}} \quad (2 - 14)$$

Coulometr na třaskavý plyn – elektrody jsou platinové, elektrickým proudem se rozkládá okyselená voda, nebo vodný roztok NaOH. Třaskavý plyn se zachycuje v plynoměrné byretě – viz obr. 29.



Obr. 29 Coulometr na třaskavý plyn



Průchodem náboje 1F vznikne 0,75 molů třaskavého plynu.

Průchodem náboje 1F vznikne $\frac{3}{4}$ molů plynné směsi vodíku s kyslíkem (třaskavého plynu.).

Pro náboj Q , kterým se za čas t uvolní v coulometru látkové množství plynu n zaujímající při teplotě T a tlaku p objem V , platí

$$Q = I \cdot t = \frac{n}{0,75} \cdot F = \frac{p \cdot V}{0,75 \cdot RT} \cdot F \quad (2 - 15)$$

0,75 molů třaskavého plynu.....náboj F

n molů třaskavého plynu.....náboj Q



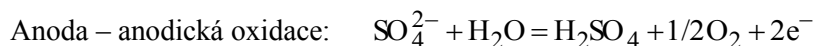
Řešené úlohy

Příklad 2.1.1

Při elektrolyze vodného roztoku síranu měďnatého vzniklo na anodě 560 ml kyslíku. Objem je uveden za normálních podmínek. Vypočítejte, jaká hmotnost mědi se teoreticky vyloučila na katodě.

$$M_{Cu} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

♦ Řešení



Vyloučí-li se na katodě 1 mol mědi, vyloučí se na anodě ½ molu kyslíku

1 mol ideálního plynu zaujímá za normálních podmínek objem 22,414 dm³ ⇒ ½ molu kyslíku má za normálních podmínek objem 11,207 dm³

11,207 dm³ kyslíku.....63,55 g Cu

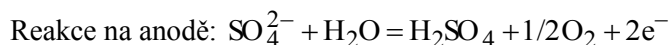
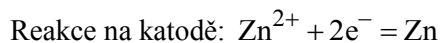
0,560 dm³ kyslíku.....m_{Cu}

$$m_{Cu} = \frac{0,560}{11,207} \cdot 63,55 = 3,18 \text{ g}$$

Příklad 2.1.2

Do elektrolytické vany pracující při intenzitě elektrického proudu 10 000 A vstupuje 125 dm³ roztoku síranu zinečnatého za hodinu s obsahem Zn²⁺ 140 g·dm⁻³ a H₂SO₄ 5 g·dm⁻³. Vypočítejte koncentraci Zn²⁺ a H₂SO₄ ve vyčerpaném vratném elektrolytu odcházejícím z vany, dosahuje-li proudový výtěžek elektrolyzy 92%. $M_{Zn} = 65,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{H_2SO_4} = 98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

♦ Řešení



Podle 1. Faradayova zákona a vzhledem k proudovému výtěžku elektrolyzy se za 1 hodinu vyloučí na katodě $m_{Zn,skut.}$:

$$m_{Zn,skut.} = \frac{M_{Zn}}{2 \cdot F} \cdot I \cdot t \cdot \eta = \frac{65,37}{2 \cdot 96485,3} \cdot 10000 \cdot 3600 \cdot 0,92 = 11220 \text{ g}$$

V elektrolytu přicházejícím do elektrolytické vany za hod. je obsaženo celkem:

$$m_{Zn}(\text{přicházející elektrolyt}) = 140 \cdot 125 = 17500 \text{ g}$$

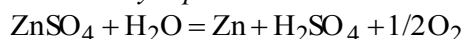
Ve vyčerpaném vratném elektrolytu odcházejícím za hod. z elektrolytické vany zůstane:

$$m_{Zn}(\text{vyčerpaný vratný elektrolyt}) = 17500 - 11220 = 6280 \text{ g}$$

Koncentrace zinku v 1 dm³ vyčerpaného vratného elektrolytu:

$$c_{Zn}(\text{vyčerpaný vratný elektrolyt}) = 6280 / 125 = 50 \text{ g Zn/dm}^3$$

Při elektrolyze probíhá souhrnná reakce:



Z každého dm³ přicházejícího elektrolytu se vyloučí na katodě: 140 – 50 = 90 g zinku

Koncentrace kyseliny sírové v 1 dm³ vyčerpaného vratného elektrolytu:

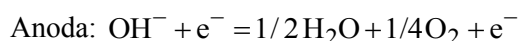
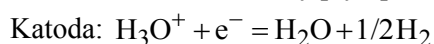
$$c_{H_2SO_4} = \frac{90}{65,37} \cdot 98,08 + 5 = 140 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Příklad 2.1.3

Při průchodu proudem coulometrem na třaskavý plyn se za 1 hodinu v plynoměrné byretě vyloučilo 83,8 cm³ třaskavého plynu při teplotě 20°C a tlaku 100 kPa. Parciální tlak par vody nad roztokem při teplotě 20°C je roven 2,3 kPa. Vypočítejte náboj prošlý coulometrem a intenzitu elektrického proudu.

♦ **Řešení**

V coulometru na třaskavý plyn probíhají elektrodové reakce:



V coulometru na třaskavý plyn se při průchodu náboje o velikosti 1 F (96485,3 C) vyloučí 0,75 molů třaskavého plynu.

Podle stavové rovnice ideálního plynu se v coulometru za daných podmínek vyloučilo látkové množství třaskavého plynu $n_{t.p.}$:

$$n_{t.p.} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(100 - 2,3) \cdot 1000 \cdot 83,8 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 293,15} = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Určení velikosti náboje, který prošel coulometrem:

96485,3 C 0,75 molů třaskavého plynu

Q_x $3,36 \cdot 10^{-3}$ molů třaskavého plynu

$$Q_x = 432,25 \text{ C}$$

Určení intenzity elektrického proudu:

$$Q = I \cdot t = 432,25 = I \cdot 3600 \Rightarrow I = 0,12 \text{ A}$$

**Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)**

Elektrochemické pojmy – elektrolyty slabé a silné. Elektrolýza, Faradayovy zákony, elektrochemické děje na katodě a anodě. Coulometrie a stručné charakteristiky coulometrů.

**Otázky k probranému učivu**

1. Definujte vybrané elektrochemické pojmy.
2. Popište průběh elektrolýzy.
3. Definujte Faradayovy zákony.
4. Charakterizujte základní typy coulometrů.

2.2. Převodová čísla iontů a jejich stanovení



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat převodová čísla iontů
- popsat metody, které se pro stanovení převodových čísel používají
- charakterizovat Hittorfovou metodu



Výklad

2.2.1 Převodová čísla iontů

Průchod proudu v roztocích elektrolytů je spojen s pohybem iontů. Na vedení proudu v roztoku elektrolytu se podílejí oba druhy iontů, jak kationty, tak anionty.. Ionty se pohybují různými rychlostmi, a proto přenášejí za stejnou dobu různě velké náboje. Náboj Q_i přenesený daným iontem za časovou jednotku je úměrný rychlosti pohybu tohoto iontu $v_i \Rightarrow Q_i = f(v_i)$.

Pro elektrolyt se stejným nábojem kationtu a aniontu platí:

$$Q_K = k \cdot v_K, \quad (2 - 16)$$

$$Q_A = k \cdot v_A, \quad (2 - 17)$$

v_i ... absolutní rychlost iontu

Q_k ... kladný náboj přenesený kationty, Q_A ... záporný náboj přenesený anionty v opačném směru, k ... konstanta úměrnosti

Kationty přenášejí kladný náboj ke katodě, anionty přenášejí záporný náboj od katody. Přenos záporného náboje od katody má stejný efekt jako přenos kladného náboje ke katodě. Celkové množství přeneseného náboje od anody ke katodě:

$$Q = k \cdot v_K + k \cdot v_A = k \cdot (v_K + v_A) \quad (2 - 18)$$

Podíl elektrického náboje převedeného kationty k celkovému náboji prošlému roztokem je **převodové číslo kationtu t_K** .

$$t_K = \frac{Q_K}{(Q_K + Q_A)} = \frac{v_K}{(v_K + v_A)}. \quad (2 - 19)$$

Podíl elektrického náboje převedeného anionty k celkovému náboji prošlému roztokem je **převodové číslo aniontu t_A** .

$$t_A = \frac{Q_A}{(Q_K + Q_A)} = \frac{v_A}{(v_K + v_A)}. \quad (2 - 20)$$

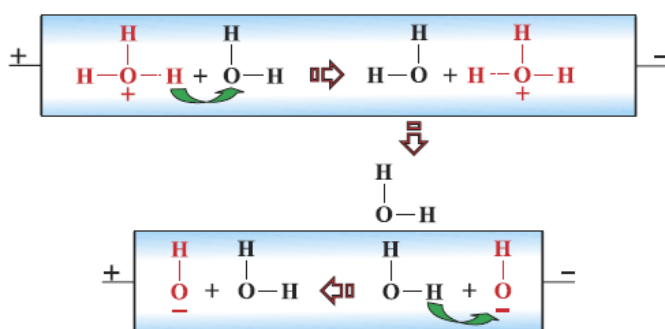
Dále platí:

$$\frac{t_K}{t_A} = \frac{v_K}{v_A}, \quad (2 - 21)$$

$$t_K + t_A = \frac{v_K}{v_K + v_A} + \frac{v_A}{v_K + v_A} = 1. \quad (2 - 22)$$

Vybrané vlastnosti převodových čísel iontů:

- převodové číslo není konstantou pro daný ion, protože závisí na rychlostech obou iontů, závisí dále na typu elektrolytu a charakteru rozpouštědla,
- jak je zřejmé z tabelárních údajů, většina kationtů a aniontů se podílí přibližně stejně na vedení elektřiny - převodové čísla většiny iontů leží v rozmezí 0,4 - 0,6. Podstatně se liší hodnoty převodových čísel H_3O^+ a OH^- , které jsou vyšší. Souvisí to s jejich větší pohyblivostí v roztoku, souvisí to s mechanismem převodu těchto iontů. Je to dáno tím, že ionty H_3O^+ a OH^- se nepohybují jako celek včetně hydratačního obalu, ale výměnou vodíkového protonu mezi sousedními molekulami vody - viz obr. 30.



Obr. 30 Znáznornění pohybu H_3O^+ a OH^-

- další odchylky v hodnotách převodových čísel iontů – roztavené **elektrolyty, které se skládají z kationtu a komplexního aniontu** – např. roztavené křemičitany, které obsahují komplexní křemičitanové anionty, které jsou objemné a nepohybují se skoro vůbec \Rightarrow výrazně převažuje převodové číslo kationtu.

- závislost převodových čísel na koncentraci popisuje následující přehled

Převodová čísla kationtů některých elektrolytů při 25 °C a různých koncentracích

c [mol dm ⁻³]	0	0,01	0,05	0,1	0,2
HCl	0,821	0,825	0,829	0,831	0,834
NaCl	0,396	0,392	0,388	0,385	0,382
KCl	0,491	0,490	0,490	0,490	0,489
KI	0,489	0,488	0,488	0,488	0,488
½ K ₂ SO ₄	0,479	0,483	0,487	0,489	0,491
½CaCl ₂	0,438	0,426	0,414	0,406	0,395

S klesající koncentrací elektrolytu se převodová čísla blíží limitním hodnotám (t_K^∞, t_A^∞), které lze snadno stanovit extrapolací na nulovou koncentraci. Jak je zřejmé z příložených tabelárních údajů, vysoké hodnoty převodových čísel s klesající koncentrací rostou, malé hodnoty převodových čísel s rostoucí koncentrací klesají (existují však výjimky viz. ½K₂SO₄).

Literatura uvádí anomální hodnoty **převodových čísel kationtů v řadě alkalických kovů** - jedná se o vodné roztoky chloridů (t_K^∞ převodová čísla iontů při nekonečném zředění).

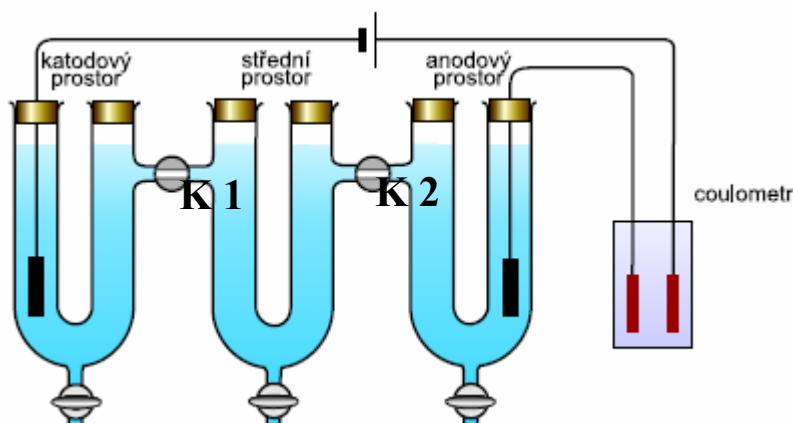
kation	Li	Na	K	Rb	Cs
t_K^∞	0,336	0,396	0,491	0,504	0,503

Převodová čísla alkalických kovů v roztocích chloridů stoupají od Li k Rb. Sled uvedených převodových čísel je na první pohled nepochopitelný: **kation Li⁺ je nejmenší, měl by mít největší převodové číslo**, ion Cs⁺ je největší, měl by mít nejmenší pohyblivost a také nejmenší převodové číslo.

Tento obrácený trend je dán tím, že ionty se nepohybují v elektrickém poli jako jednoduché ionty, ale včetně svého hydratačního obalu ⇒ Kation Li⁺ je nejmenší, proto působí na polární molekuly vody největší elektrostatickou silou a ion Cs⁺ je největší, a proto působí na polární molekuly vody silou nejmenší ⇒ **poloměr hydratovaného iontu Li⁺ je proto větší než poloměr hydratovaného iontu Cs⁺, a proto převodové číslo litného kationtu je menší než cesného.**

2.2.2 Hittorfova aparatura pro stanovení převodových čísel iontů

- principem metody je elektrolyza a sledování změn koncentrace elektrolytu v katodovém a anodovém prostoru,
- změna koncentrace elektrolytu je obecně jiná u katody než u anody,
- nestejně koncentrační změny elektrolytu v okolí elektrod jsou způsobeny rozdílnou rychlostí iontů – různými převodovými čísly iontů. A proto mohou být převodová čísla stanovena na základě změn koncentrace látek v okolí elektrod – viz obr. 31.

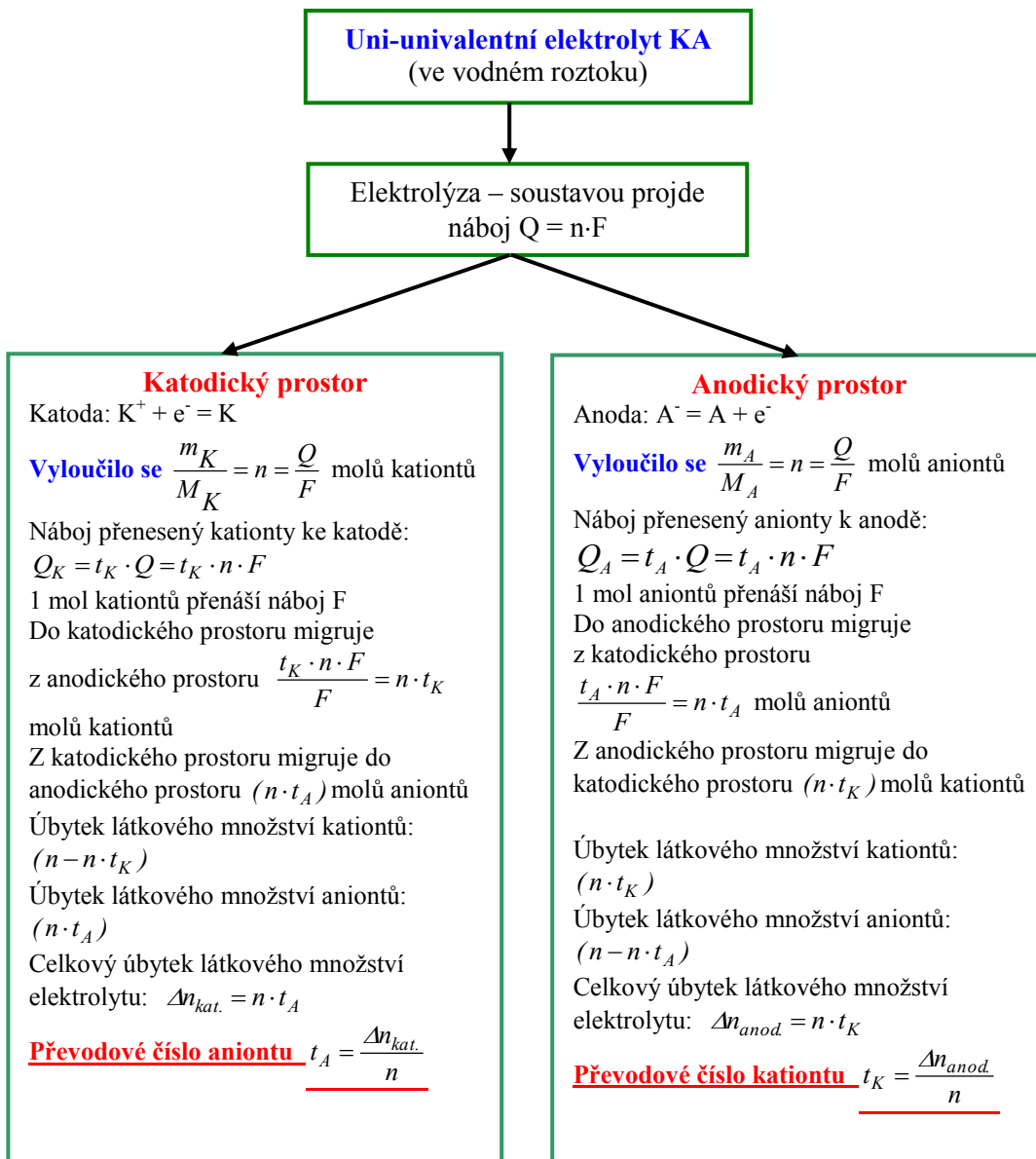


Obr. 31 Uspořádání Hittorfova experimentu

- jedná se o 3 skleněné trubice tvaru U a tyto jsou rozděleny dvěma kohouty K1 a K2 na tři prostory. Do krajních ramen jsou umístěny platinové elektrody. Roztok z každé části přístroje lze vypustit vypustním otvorem.
- před měřením se trubice naplní roztokem elektrolytu o známém složení, poté se do série zapojí coulometr a celý systém se připojí ke zdroji. Dochází jednak k pohybu iontu v roztoku, jednak k vybíjení jejich nábojů na elektrodách. Koncentrační změny v anodovém a katodovém prostoru jsou různé, ale roztok ve všech místech zůstává elektricky neutrální. Po určité době se zdroj vypne, uzavřou se oba kohouty K1 a K2, stanoví se změna látkového množství elektrolytu v katodovém a anodovém prostoru a pomocí coulometru se určí velikost prošlého náboje.
- ve středním prostoru se rovněž určuje koncentrace elektrolytu. Při správném provedení má být stejná jako na začátku měření.

2.2.3 Hittorfova metoda stanovení převodových čísel iontů - produkty elektrolyzy opouštějí prostor elektrolyzy

⇒ koncentrace elektrolytu v katodickém nebo anodickém prostoru v porovnání s počátečním stavem poklesne (elektrolyza HCl, na katodě vzniká vodík, na anodě vzniká chlor)



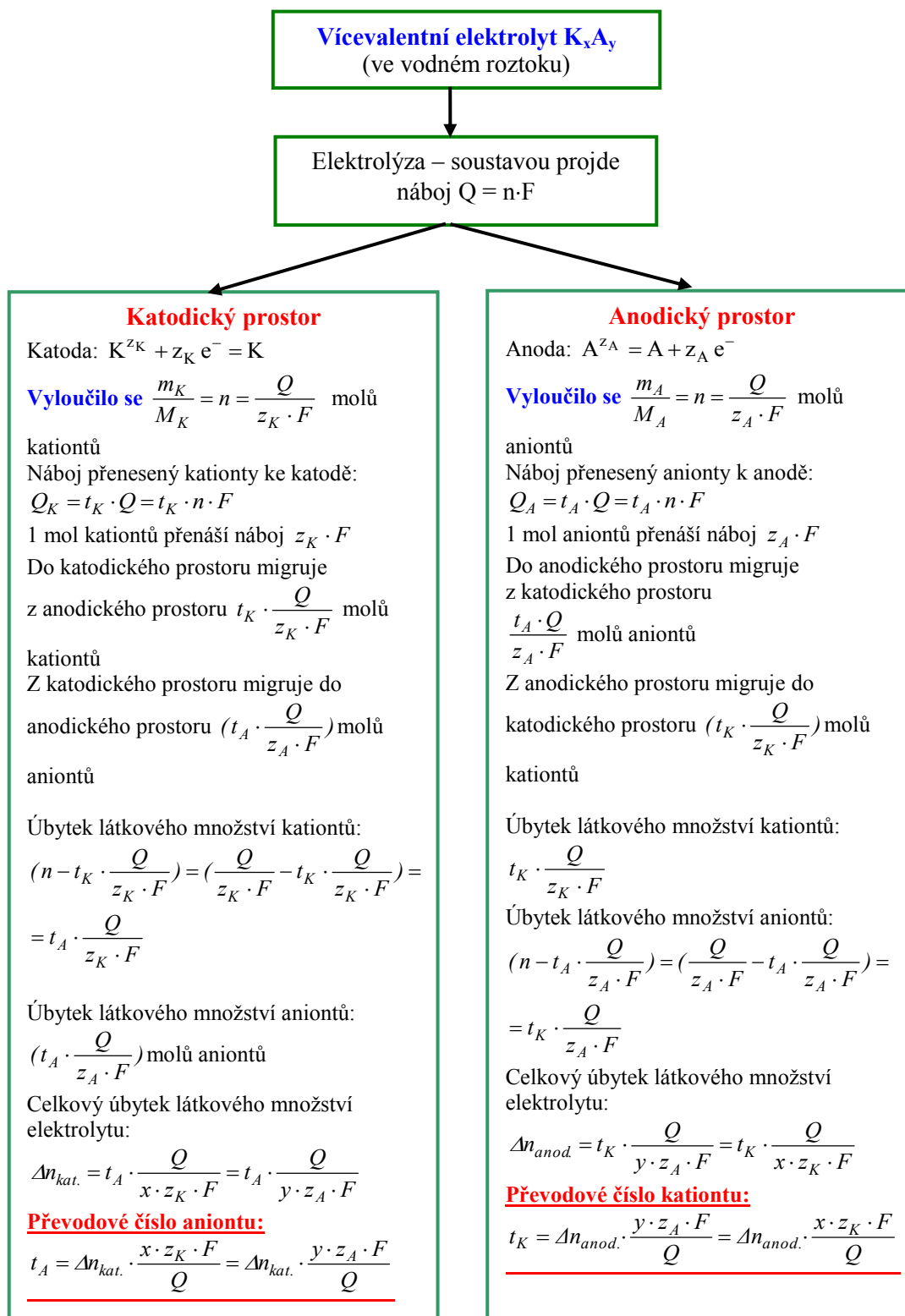
Dále platí:

$$\frac{t_A}{t_K} = \frac{\Delta n_{kat.}}{\Delta n_{anod.}} \quad (2-23)$$

$$\Delta n_{kat.} + \Delta n_{anod.} = n \cdot t_A + n \cdot t_K = n \quad (2-24)$$

$$t_A = \frac{\Delta n_{kat.}}{n} = \frac{\Delta n_{kat.}}{\Delta n_{kat.} + \Delta n_{anod.}} \quad (2-25)$$

$$t_K = \frac{\Delta n_{anod.}}{n} = \frac{\Delta n_{anod.}}{\Delta n_{kat.} + \Delta n_{anod.}} \quad (2-26)$$



⇒ úbytek elektrolytu v katodickém prostoru je ovlivněn převodovým číslem aniontu a úbytek elektrolytu v anodickém prostoru je ovlivněn převodovým číslem kationtu.

Měřením úbytku elektrolytu v elektrodoých prostorech lze tedy zjišťovat převodová čísla.

2.2.4 Hittorfova metoda stanovení převodových čísel iontů – produkty elektrolýzy se vrací do elektrolytu

⇒ koncentrace elektrolytu v katodickém nebo anodickém prostoru v porovnání s počátečním stavem vzroste

a) elektrolýza uni-univalentního elektrolytu

Soustavou prošel náboj $Q = n \cdot F$

Kation na katodě reaguje a vrací se zpět do roztoku ⇒ rovnice $t_K = \frac{\Delta n_{kat.}}{n}$,

kde $\Delta n_{kat.}$přírůstek látkového množství elektrolytu v katodickém prostoru

Anion na anodě reaguje a vrací se zpět do roztoku ⇒ rovnice $t_A = \frac{\Delta n_{anod.}}{n}$,

kde $\Delta n_{anod.}$přírůstek látkového množství elektrolytu v anodickém prostoru

b) elýza vícevalentního elytu K_xA_y – nábojové číslo kationtu z_K , nábojové číslo aniontu z_A

Anion na anodě reaguje a vrací se zpět do roztoku ⇒

$$t_A = \frac{x \cdot z_K \cdot F}{Q} \cdot \Delta n_{anod.} = \frac{y \cdot z_A \cdot F}{Q} \cdot \Delta n_{anod.} \quad (2 - 27)$$

Poznámka:

- Hittorfova převodová čísla jsou převodová čísla, která nejsou korigovaná na převod rozpouštědla
- převodová čísla korigovaná na převod rozpouštědla se označují jako **pravá převodová čísla**
- vysvětlení - ionty se nepohybují v elektrickém poli samostatně, ale včetně hydratačního obalu (obecně solvatačního obalu)
- proto změna koncentrace elektrolytu v okolí elektrod je dána nejen migrací iontů a jejich elektrodoými reakcemi, ale také převodem vody (rozpouštědla), kterou ionty na sebe poutají
- je-li kation hydratován silněji než anion, je katodický prostor zředěn více, než odpovídá pouhému převodu iontů

- převodová čísla korigovaná na převod rozpouštědla se označují jako pravá převodová čísla
- stanovení pravých převodových čísel se provádí přidavkem neelektrolytu do roztoku sledovaného elektrolytu (používá se neelektrolyt, jehož koncentrace se dá snadno stanovit - např. sacharóza)
- neelektrolyt se v elektrickém poli nepohybuje, změny koncentrace neelektrolytu v anodickém a v katodickém prostoru jsou způsobeny přenosem rozpouštědla
- porovnání pravých a Hittorfových převodových čísel slouží k získání informací o hydrataci (solvataci) iontů



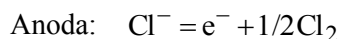
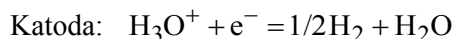
Řešené úlohy

Příklad 2.2.1

Roztok HCl o koncentraci $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ byl elektrolyzován mezi inertními elektrodami, v okamžiku, kdy roztokem prošel náboj $413,9 \text{ C}$, byla elektrolyza zastavena. Katodový i anodový roztok byly titrovány roztokem $NaOH$ o koncentraci $0,085 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Katodový roztok měl objem 57 ml a na jeho neutralizaci bylo spotřebováno $24,8 \text{ ml}$ $NaOH$. Vypočítejte převodová čísla obou iontů a objem roztoku $NaOH$, který byl zapotřebí na titraci 86 ml anodového roztoku.

♦ Řešení

V Hittorfově aparatuře probíhají elektrodové reakce:



Podle 1. Faradayova zákona pro uni-univalentní elektrolyt platí: $\frac{m_I}{M_I} = n = \frac{Q}{F}$

$$\Rightarrow Q = n \cdot F = 413,9 = n \cdot 964853 \Rightarrow n = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Za předpokladu, že během elektrolyzy nedochází v katodickém a anodickém prostoru ke změně objemu roztoků, lze určit úbytek látkového množství elektrolytu v katodickém prostoru:

$$\Delta n_{kat.} = n_{poč.} - n_{po \text{ elektrolyz}} = (57 \cdot 0,05 - 24,8 \cdot 0,085) \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta n_{kat.} = 7,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Pro převodové číslo aniontu, který se nevrací do roztoku, platí:

$$t_{Cl^-} = \frac{\Delta n_{kat.}}{n} = \frac{7,42 \cdot 10^{-4}}{4,29 \cdot 10^{-3}} = 0,173 \Rightarrow t_{H_3O^+} = 1 - t_{Cl^-} = 1 - 0,173 = 0,827 \Rightarrow \text{experiment potvrdil}$$

vysoké převodové číslo kationtu H_3O^+ .

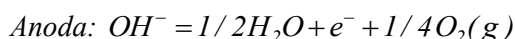
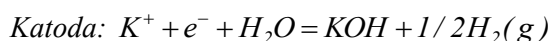
Spotřebu $NaOH$ pro titraci anodového roztoku lze určit pomocí převodového čísla kationtu:

$$t_{H_3O^+} = \frac{\Delta n_{anod.}}{n} = \frac{\Delta n_{anod.}}{4,29 \cdot 10^{-3}} = 0,827 \Rightarrow \Delta n_{anod.} = 0,00355 \text{ mol}$$

$$0,00355 \text{ mol} = n_{\text{poč.}} - n_{\text{po elektrolyze}} = (86 \cdot 0,05 - V_{\text{NaOH}} \cdot 0,085) \cdot 10^{-3} \Rightarrow \underline{V_{\text{NaOH}} = 8,82 \text{ ml}}$$

Příklad 2.2.2

Při teplotě $26,2^\circ\text{C}$ byl Hittorfův přístroj s inertními elektrodami naplněn roztokem, který obsahoval $0,065 \text{ mol KOH}$ v 1 dm^3 roztoku. Během elektrolyzy, která trvala 42 minut, se hmotnost katody sériově zapojeného coulometru na měď zvětšila o $80,4 \text{ mg}$ ($M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g mol}^{-1}$). Po skončení pokusu měl katodový roztok objem 69 cm^3 a jeho analýzou byla zjištěna koncentrace KOH $0,072 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítejte převodová čísla iontů K^+ a OH^- .



♦ Řešení

Náboj Q , který prošel coulometrem se určí pomocí 1. Faradayova zákona:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}}}{2 \cdot F} \cdot Q = 0,0804 = \frac{63,55}{2 \cdot 96485,3} \cdot Q \Rightarrow Q = 244,14 \text{ C}$$

Pro převodové číslo kationtu, který se vrací do roztoku, platí:

$$t_{\text{K}^+} = \frac{\Delta n_{\text{kat.}}}{n}$$

Pro přírůstek látkového množství elektrolytu v katodickém prostoru platí:

$$\Delta n_{\text{kat.}} = n_{\text{po elektrolyze}} - n_{\text{poč.}} = (69 \cdot 0,072 - 69 \cdot 0,065) \cdot 10^{-3} = 0,000483 \text{ mol KOH}$$

$$t_{\text{K}^+} = \frac{\Delta n_{\text{kat.}}}{n} = \frac{\Delta n_{\text{kat.}}}{Q/F} = \frac{0,000483}{244,14/96485,3} = 0,191 \Rightarrow \underline{t_{\text{OH}^-} = 1 - 0,191 = 0,809} \quad \underline{\text{experiment potvrdil}}$$

vysoké převodové číslo hydroxidického aniontu OH^- .



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Převodová čísla iontů a jejich vlastnosti. Hittorfova metoda stanovení převodových čísel iontů.



Otázky k probranému učivu

1. Definujte převodová čísla iontů.
2. Charakterizujte vlastnosti převodových čísel iontů.
3. Popište změny v katodickém a anodickém prostoru při stanovení převodových čísel iontů.

2.3. Vodivost roztoků elektrolytů a využití vodivostních měření



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- vyjádřit vodivost elektrolytů
- definovat molární vodivost
- aplikovat vodivostní měření



Výklad

2.3.1 Vodivost roztoků elektrolytů

- udává schopnost elektrolytů vést elektrický proud,
- vodivost roztoku elektrolytů je způsobena usměrněným pohybem iontů – migrací iontů,

Pro elektrolyty stejně jako pro vodiče 1. třídy platí Ohmův zákon:

$$R = \frac{U}{I} \quad (2 - 28)$$

Převrácená hodnota odporu je vodivost vodiče G :

$$G = \frac{I}{U} \quad (2 - 29)$$

Dále platí:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (2 - 30)$$

ρspecifický odpor - je obecně definován jako odpor vodiče jednotkové délky a jednotkového průřezu:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad (2 - 31)$$

Sobecně průřez vodiče (u elektrolytů plocha elektrod) a **l** je obecně délka vodiče (u elektrolytů vzdálenost mezi elektrodami).

Pro vodivost vodiče 1. a 2. třídy platí:

$$G = \gamma \cdot \frac{S}{l} \quad (2 - 32)$$

Gvodivost vodiče, je nepřímo úměrná jeho délce l a přímo úměrná jeho průřezu S

$$\gamma = \frac{l}{\rho} = G \cdot \frac{l}{S} \quad (2 - 33)$$

γspecifická vodivost (měrná vodivost, konduktivita)

Specifická vodivost:

- důležitá charakteristika vodičů, která udává vodivost elektricky vodivého prostředí mezi elektrodami o ploše 1 m^2 při vzdálenosti elektrod 1 m . Bývá udávána většinou v S.m^{-1} , nebo S.cm^{-1}
- výpočet specifické vodivosti podle vztahu (2 – 33) je u elektrolytů nepraktický vzhledem k potížím při určování plochy elektrod S a vzdálenosti mezi nimi l . Proto se specifická vodivost obvykle počítá ze vztahu:

$$\gamma = \frac{C}{R} = C \cdot G. \quad (2 - 34)$$

Veličina C se nazývá konstanta vodivostní elektrody (vodivostní nebo odporová konstanta) a určuje se kalibrací pomocí roztoku elektrolytu o známé měrné vodivosti (nejčastěji vodný KCl). Pro C dále platí:

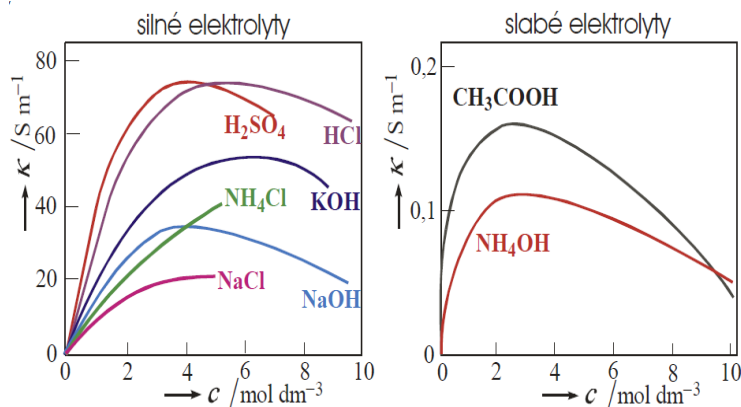
$$C = \frac{l}{S} \quad (2 - 35)$$

- **závisí na povaze vodiče**, elektrolyty jsou řádově milionkrát méně vodivé než kovy. Nejvodivější jsou taveniny solí:

tavenina solí..... 100 až 600 S.m^{-1} , Au $4,6 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, destil.voda..... $2 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$,
 $30\% \text{ HNO}_3$ $8,65 \text{ S.m}^{-1}$, $0,1 \text{ M KCl}$ $1,2865 \text{ S.m}^{-1}$

- **závisí na teplotě** – u elektrolytů se stoupající teplotou roste, protože roste pohyblivost iontů
- **závisí na koncentraci rozpuštěného elektrolytu**, tedy na rozdíl od kovových vodičů není konstantou materiálu

Závislost specifické vodivosti pro silné a slabé elektrolyty (některé literatury značí měrnou vodivost κ) je uvedena na obr. 31.



Obr. 31 Závislost specifické vodivosti na koncentraci pro silné slabé elektrolyty

Silné elektrolyty – výrazná závislost na koncentraci, zpočátku měrná vodivost s koncentrací vzrůstá, protože se zvyšuje počet iontů v objemové jednotce, při vysokých koncentracích měrná vodivost klesá, protože se projevují silné elektrostatické síly mezi ionty.

Slabé elektrolyty – projevuje se poměrně malá závislost měrné vodivosti na koncentraci, protože s rostoucí koncentrací se snižuje disociační stupeň, a proto počet iontů v objemové jednotce se mění jen málo.

⇒ z obr. 31 je zřejmé, že specifická elektrická vodivost γ se pro svou závislost na koncentraci nehodí pro srovnání vodivosti různých elektrolytů. Proto se pro elektrolyty definuje molární vodivost Λ , kterou zavedl Kohlrausch.

Molární vodivost Λ :

- **specifická vodivost vztažená na jednotkovou molární koncentraci elektrolytu** (přesněji na jednotkovou molární koncentraci zlomku molekuly, která obsahuje jeden kladný nebo jeden záporný náboj), **vzhledem k této definici je uváděna v tabulkách.**

$$\Lambda_{\text{elektrolyt}} = \frac{\gamma}{c} \quad [\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ nebo } \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2 - 36)$$

Příklady definice molární vodivosti elektrolytů na základě rovnice (2 – 36):

$$\Lambda(\text{NaCl}) = \frac{\gamma}{c_{\text{NaCl}}}, \quad \Lambda(1/2)\text{CuSO}_4 = \frac{\gamma}{2 c_{\text{CuSO}_4}}, \quad \Lambda(1/6)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{\gamma}{6 c_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}$$

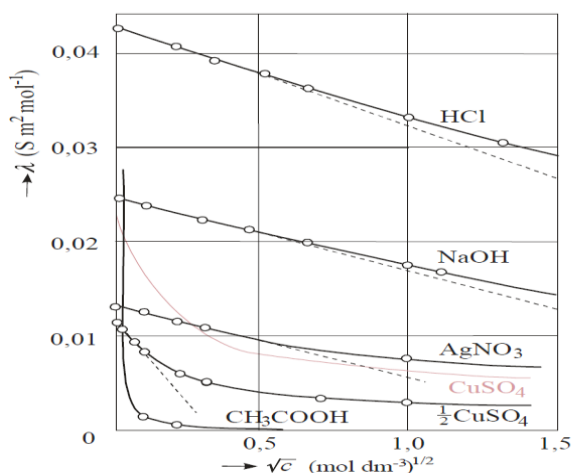
- závisí na charakteru elektrolytu
- závisí na teplotě, s rostoucí teplotou zpravidla roste

- **závislost na tlaku** je velmi malá a obvykle se zanedbává (stejně jako u specifické vodivosti)
- **závisí na koncentraci elektrolytu** \Rightarrow molární vodivost by podle své definice neměla být závislá na koncentraci – u reálných roztoků to nebývá splněno.

Příčiny tohoto jevu:

- *brzdění iontů způsobené coulombickými silami mezi elektrickými náboji iontů. Tyto síly rostou se zmenšováním vzdáleností mezi ionty a tedy se zvětšováním koncentrace, tento jev se projevuje hlavně u silných elektrolytů*
- *zmenšování disociačního stupně s rostoucí koncentrací – projevuje se u slabých elektrolytů*
- *určitý vliv má zvyšování viskozity roztoku s rostoucí koncentrací (vůči pohybu iontů větší odpor), tento jev se projevuje jak u silných tak u slabých elektrolytů*
- *všechny tyto faktory narušují úměrnost mezi měrnou vodivostí a koncentrací, takže měrná vodivost roste pomaleji než koncentrace, a proto molární vodivost s rostoucí koncentrací klesá.*

Koncentrační závislost molární vodivosti se projevuje různě pro slabé a silné elektrolyty – viz obr. 32.



Obr. 32 Závislost molární vodivosti na koncentraci pro silné a slabé elektrolyty

\Rightarrow z uvedeného vyplývá, že molární vodivost není obecně charakteristickou konstantou pro daný elektrolyt \Rightarrow proto se k charakterizaci vodivých vlastností elektrolytu používá **limitní**

molární vodivost (molární vodivost pro koncentraci elektrolytu blíží se nule, molární vodivost při nekonečném zředění, při mezním zředění) - je to hodnota Λ extrapolovaná k nulové koncentraci, značí se Λ^0 .

$$\Lambda_{K_x A_y}^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda. \quad (2-37)$$

Limitní molární vodivost silného elektrolytu lze zjistit extrapolací ze závislosti $\Lambda = f(c)$ na nulovou koncentraci – viz obr. 32.

Závislost molární vodivosti na koncentraci pro silné elektrolyty vyjadřuje empirická Kohlrauschova rovnice:

$$\Lambda = \Lambda^0 - a \cdot \sqrt{c} \quad (2-38)$$

Λ^0 molární vodivost při nekonečném zředění

a empirická konstanta, je závislá na teplotě

Limitní molární vodivost slabých elektrolytů nelze určit extrapolací ze závislosti $\Lambda = f(c)$

Hodnoty Λ v oblasti velkých zředění strmě vzrůstají, v této oblasti je extrapolace málo přesná – viz obr. 32. Ve shodě s klasickou Arrheniovou teorií slabých elektrolytů lze koncentrační závislost molární vodivosti vyjádřit přibližně závislostí disociačního stupně na koncentraci.

$$\Lambda = \Lambda^0 \cdot \alpha. \quad (2-39)$$

Dosazením do rovnice pro zdánlivou disociační konstantu uni-univalentního elektrolytu (viz kap. 2.1.1) lze jednoduchou úpravou odvodit **Ostwaldův zřed'ovací zákon**.

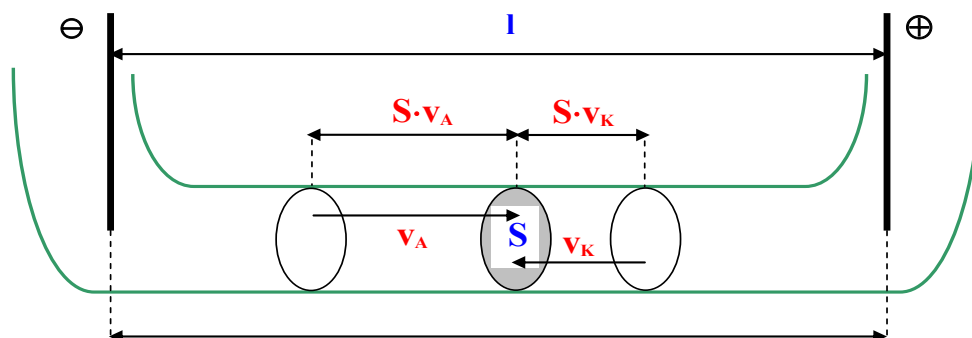
$$K' = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda^0 [\Lambda^0 - \Lambda]}. \quad (2-40)$$

Tato rovnice ve vhodně linearizované formě slouží k výpočtu veličin K' nebo Λ^0 z naměřených hodnot Λ a c .

2.3.2 Teorie iontové vodivosti

Hledá se souvislost mezi vodivostí elektrolytu a vodivostí jeho iontů:

- trubice o průřezu S je naplněná roztokem elektrolytu $K_x A_y$ o molární koncentraci c a disociačním stupni α
- v trubici jsou umístěny elektrody, jejichž vzdálenost je l a napětí mezi elektrodami je U
- je sledován náboj, který projde jednotkovým průřezem za 1s v trubici o průřezu S



Obr. 33 Odvození podílu kationtů a aniontů na vedení elektrického proudu

Elektrolyt v roztoku disociuje na ionty $K_xA_y \Leftrightarrow xK^{Z_K} + yA^{Z_A}$

1 dm³ roztoku obsahuje

- $(x \cdot c \cdot \alpha)$ molů kationtů K^{Z_K}
- $(y \cdot c \cdot \alpha)$ molů aniontů A^{Z_A}

$Q=I \cdot t \Rightarrow$ **proudová intenzita I je náboj prošlý průřezem S za 1s**

Průřezem S projdou za 1s všechny kationty, které jsou od něho vzdálené nejvýše o v_K (rychlost pohybu kationtů) – **jsou obsaženy v objemu ($S \cdot v_K$)**.

Průřezem S projdou za 1s všechny anionty, které jsou od něho vzdálené nejvýše o v_A (rychlost pohybu aniontů) – **jsou obsaženy v objemu ($S \cdot v_A$)**.

Látkové množství kationtů v objemu ($S \cdot v_K$) $\rightarrow x \cdot c \cdot \alpha \cdot S \cdot v_K$

Látkové množství aniontů v objemu ($S \cdot v_A$) $\rightarrow y \cdot c \cdot \alpha \cdot S \cdot v_A$

Průřezem S projde za 1 s

Kladný náboj Q_K přenesený kationty o velikosti

$$Q_K = z_K \cdot F \cdot x \cdot c \cdot \alpha \cdot S \cdot v_K$$

Záporný náboj Q_A přenesený anionty o velikosti

$$Q_A = z_A \cdot F \cdot y \cdot c \cdot \alpha \cdot S \cdot v_A$$

Celkový náboj $Q = Q_K + |Q_A| \Rightarrow I = Q_K + |Q_A| \Rightarrow I = I_K + |I_A|$
(proudová intenzita se skládá z proudu kationtů a proudu aniontů)

$$I = z_K \cdot F \cdot x \cdot c \cdot \alpha \cdot S \cdot v_K + |z_A| \cdot F \cdot y \cdot c \cdot \alpha \cdot S \cdot v_A$$

$$\frac{I}{S} = \frac{U}{R \cdot S} = \frac{G \cdot U}{S} = \gamma \cdot \frac{S}{l} \cdot \frac{U}{S} = \gamma \cdot \frac{U}{l}$$

$$\gamma \cdot \frac{U}{l} = z_K \cdot F \cdot x \cdot c \cdot \alpha \cdot v_K + |z_A| \cdot F \cdot y \cdot c \cdot \alpha \cdot v_A$$

$$u_i = \frac{v_i}{E}, \quad E = \frac{U}{l}$$

u_i pohyblivost iontu, Eintenzita elektrického pole

$$\gamma = (z_K \cdot F \cdot x \cdot c \cdot \alpha \cdot v_K + |z_A| \cdot F \cdot y \cdot c \cdot \alpha \cdot v_A) \cdot \frac{l}{U}$$

$$\gamma = z_K \cdot F \cdot x \cdot c \cdot \alpha \cdot u_K + |z_A| \cdot F \cdot y \cdot c \cdot \alpha \cdot u_A$$

$$\Lambda_{K,A,y} = \frac{\gamma}{c} = \alpha \cdot (x \cdot F \cdot u_K \cdot z_K + y \cdot F \cdot u_A \cdot |z_A|) = \alpha \cdot (x \cdot \lambda_K + y \cdot \lambda_A)$$

Součin ($z_K \cdot F \cdot u_K$) má význam molární vodivosti kationtu $\Rightarrow \lambda_K = F \cdot u_K \cdot z_K$

Součin ($z_A \cdot F \cdot u_A$) má význam molární vodivosti aniontu $\Rightarrow \lambda_A = F \cdot u_A \cdot |z_A|$

$$\Rightarrow \Lambda_{K,A,y} = \alpha \cdot (x \cdot \lambda_K + y \cdot \lambda_A)$$

λ_i molární vodivost iontu i při dané koncentraci

⇒ z experimentu a teorie vyplývá, že s klesající koncentrací elektrolytu disociační stupeň roste, v nekonečně zředěném roztoku, je disociace úplná, a proto pro nekonečně zředěný roztok můžeme limitní molární vodivost elektrolytu K_xA_y vyjádřit jako stechiometrický součet limitních molárních vodivostí iontů.

$$A_{K_xA_y}^{\circ} = x \cdot \lambda_{K^{zK}}^{\circ} + y \cdot \lambda_{A^{zA}}^{\circ}, \quad (2 - 41)$$

$\lambda_{K^{zK}}^{\circ}$ **limitní molární vodivost kationtu** (molární vodivost iontu při nekonečném zředění)

Uvedený ztah platí pro silné i slabé elektrolyty a je označován jako **Kohlrauschův zákon o nezávislé vodivosti iontů** (Kohlrauschův zákon o nezávislém putování iontů, Kohlrauschův zákon nezávislé migrace iontů):

- ⇒ ionty se v nekonečně zředěném roztoku neovlivňují, každému druhu iontu lze přisoudit nezávislý podíl na limitní molární vodivosti elektrolytu, který nazýváme limitní molární iontová vodivost $\lambda_{K^{zK}}^{\circ}$, $\lambda_{A^{zA}}^{\circ}$

- **limitní molární vodivost iontu nezávisí na charakteru druhého iontu** - limitní molární vodivost iontu K^+ je stejná v roztoku chloridu draselného, síranu draselného, dusičnanu draselného.

- **molární vodivost iontu nelze určit vodivostním měřením, protože vodivostní měření poskytuje vždy vodivost elektrolytu jako celku**

- vodivosti iontů lze stanovit na základě známých převodových čísel, protože převodová čísla iontů jsou přístupná přímému měření

- pro elektrolyt K_xA_y platí

$$t_K^{\infty} = \frac{x \cdot \lambda_K^{\circ}}{x \cdot \lambda_K^{\circ} + y \cdot \lambda_A^{\circ}} = \frac{x \cdot \lambda_K^{\circ}}{A_{K_xA_y}^{\circ}}, \quad (2 - 42)$$

$$t_A^{\infty} = \frac{x \cdot \lambda_A^{\circ}}{x \cdot \lambda_K^{\circ} + y \cdot \lambda_A^{\circ}} = \frac{x \cdot \lambda_A^{\circ}}{A_{K_xA_y}^{\circ}}, \quad (2 - 43)$$

t_K^{∞} převodové číslo kationtu extrapolované na nekonečné zředění

⇒ tyto rovnice nám umožní počítat hodnoty molárních vodivostí iontů ze známých hodnot Λ° příslušných elektrolytů a z hodnot převodových čísel iontů extrapolovaných na nekonečné zředění.

2.3.3 Využití vodivostních měření

- vodivost roztoků elektrolytů se měří střídavým proudem (stejnoseměrný proud se nepoužívá, protože by docházelo k chemickým změnám na elektrodách – **k polarizaci elektrod**)

- pro měření vodivosti se používá nejčastěji **ponorná vodivostní elektroda – ponorné vodivostní čidlo - obvykle jde o skleněnou nebo plastovou trubici, elektrody jsou uvnitř trubice a jsou zhotoveny z platiny, titanu nebo grafitu – běžně jsou obsaženy dvě elektrody, nověji se používá elektrod 4, které jsou ve tvaru kroužků.**

- protože vodivost závisí značně na teplotě, je třeba proměřované roztoky temperovat, závislost vodivosti na teplotě lze vyjádřit vztahem:

$$G_t = G_{kal.} [1 + \alpha(t - t_{kal.})] , \quad (2 - 44)$$

G_tvodivost při teplotě t

$G_{kal.}$ vodivost při kalibrační teplotě – nejčastěji 25°C

αteplotní vodivostní koeficient roztoku, teplotní vodivostní koeficienty roztoků se pro běžné roztoky pohybují okolo 0,02 K⁻¹.

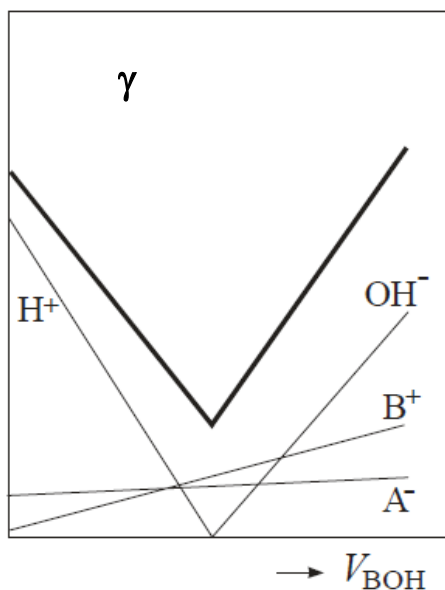
- mnohé přístroje mají jako součást vodivostní elektrody teplotní čidlo a kompenzace teploty probíhá automaticky. Jako standardní teplota se používá teplota 25°C.

- při měření vodivosti zředěných roztoků je třeba od naměřené vodivosti odečíst vodivost destilované vody, použité k přípravě roztoku, aby se získala vodivost samotného elektrolytu

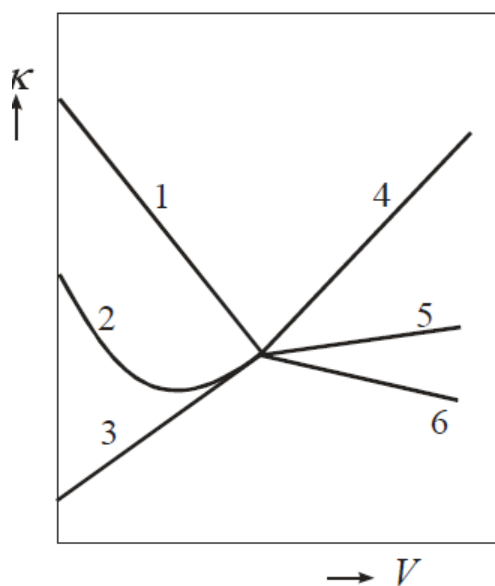
Využití vodivostních měření:

1. Vodivostní titrace – sleduje se závislost vodivosti na objemu titračního činidla. Vodivostní titrace se používá při stanovení bodu ekvivalence při titracích neutralizačních a srážecích. Výhodou těchto titrací je možnost titrace roztoků zředěných a barevných. V průběhu titrace dochází ke změnám vodivosti, která je dána buď výměnou iontů, nebo vymizením iontů. Při titraci se nemá znatelně měnit objem roztoku, je třeba používat koncentrovaná titrační činidla.

Neutralizační titrace – dochází k výměně pohyblivějších iontů oxoniových, nebo hydroxidových za ionty méně pohyblivé, a tím ke změně vodivosti. Na obr. 34 a obr. 35 je uvedeno grafické znázornění konduktometrické neutralizační titrace.



Obr. 34 Titrace silné kyseliny HA silnou zásadou BOH – na svislé ose je měrná vodivost γ , na vodorovné ose objem titračního činidla



Obr. 35 Titrace kyseliny HA zásadou BOH – na svislé ose je měrná vodivost γ (někteří značí κ), na vodorovné ose objem titračního činidla

Křivky 1 - 4..... titrace silné kyseliny silnou zásadou

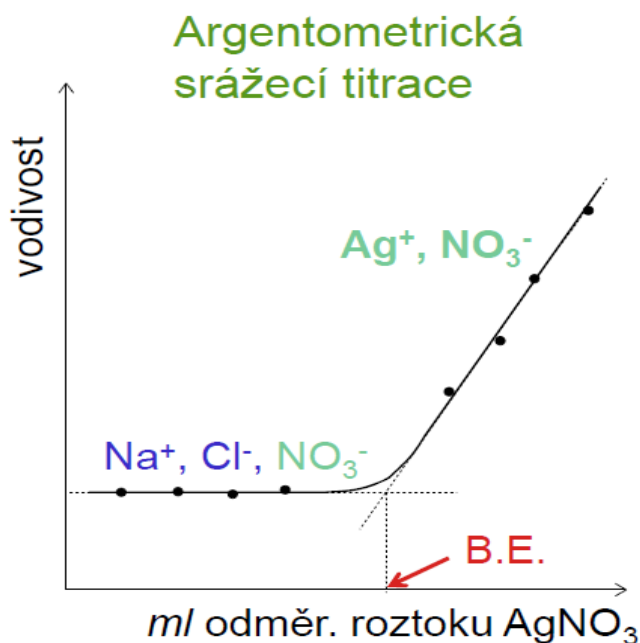
Křivky 3 - 4.....titrace slabé kyseliny silnou zásadou

Křivky 2 - 4.....titrace středně silné kyseliny silnou zásadou

Křivky 1 - 5titrace silné kyseliny středně silnou zásadou

Křivky 1-6 titrace silné kyseliny velmi slabou zásadou

Srážecí titrace - příkladem je srážení roztoku chloridu sodného roztokem dusičnanu stříbrného – zde probíhá reakce $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$, při které stříbrný kation nahrazuje prakticky stejně pohyblivý ion Na^+ . Proto se před dosažením bodu ekvivalence vodivost nemění – po dosažení bodu ekvivalence vodivost stoupá, protože přidávané ionty Ag^+ a NO_3^- už nemají s čím reagovat, celková koncentrace iontů a tím i vodivost roztoku roste – viz obr. 36.



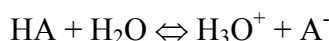
Obr. 36 Titrace chloridu sodného dusičnanem stříbrným

Přímá konduktometrie - neselektivní metoda, poskytující informace o obsahu elektrolytů v roztoku. Proto ji lze použít pouze v případě, když roztok obsahuje jediný elektrolyt, nebo pokud pro stanovení stačí celkový obsah elektrolytů ve vzorcích:

– určení rozpustnosti a součinu rozpustnosti obtížně rozpustných elektrolytů. Jsou to silné elektrolyty, jejich nasycený roztok představuje velmi zředěný roztok \Rightarrow aktivitní koeficienty jsou prakticky jednotkové a molární vodivost daného roztoku lze nahradit molární vodivostí při nekonečném zředění.

$$\Lambda_{K_x A_y} = \frac{\gamma}{c_{K_x A_y}} \Rightarrow c_{K_x A_y} = \frac{\gamma}{\Lambda_{K_x A_y}} = \frac{\gamma}{\Lambda_{K_x A_y}^0} \quad (2 - 45)$$

- určení koncentrace rozpustných elektrolytů z kalibrační křivky $\gamma = f(c)$. Změří se vodivost vzorku, který obsahuje stejnou látku o neznámé koncentraci. Pomocí kalibrační křivky odečteme koncentraci složky v daném roztoku. Výhoda tohoto způsobu stanovení je rychlost stanovení a možnost automatizace stanovení.
- stanovení disociačního stupně a rovnovážné konstanty disociace slabých jednosytných kyselin nebo zásad.



$$K' = \frac{(c_r)_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot (c_r)_{\text{A}^-}}{(c_r)_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2-46)$$

$$(c_r)_{\text{H}_3\text{O}^+} = (c_r)_{\text{A}^-} = c_r \cdot \alpha \quad (2-47)$$

$$(c_r)_{\text{HA}} = c_r \cdot (1 - \alpha) \quad (2-48)$$

c_rcelková relativní koncentrace rozpuštěné kyseliny

$$K' = \frac{(c_r)_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot (c_r)_{\text{A}^-}}{(c_r)_{\text{HA}}} = \frac{c_r \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2-49)$$

$$\alpha = \frac{A}{A^0} \quad (2-50)$$

- získané disociační konstanty nejsou termodynamické, ale jsou koncentrační.

$$K' = \frac{c_r \cdot A^2}{A^0(A^0 - A)} \quad (2-51)$$

Tento vztah představuje **Ostwaldův zředovací zákon**.

Získané disociační konstanty nejsou termodynamické, ale koncentrační. Uvedená rovnice ve vhodně linearizované formě slouží k určení hodnoty termodynamické rovnovážné konstanty.

- technologické uplatnění - kontrola čistoty vod (destilované, elektrárenské), stanovení obsahu solí, kyselin či zásad v jednosložkových technologických roztocích, kontrola technologických postupů (rafinace cukru), aj.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Měrná a molární vodivost elektrolytů, limitní molární vodivost elektrolytů a iontů, Kohlrauschův zákon o nezávislé vodivosti iontů, vodivostní titrace, přímá konduktometrie.



Otázky k probranému učivu

1. Charakterizujte a definujte vodivostní charakteristiky iontů a elektrolytů.
2. Definujte Kohlrauschův zákon o nezávislé vodivosti iontů.
3. Popište průběh vodivostních titrací.
4. Charakterizujte možnosti přímé konduktometrie.

2.4. Teorie silných elektrolytů



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popisovat vlastnosti silných elektrolytů
- definovat a aplikovat střední aktivitu a aktivitní koeficienty silných elektrolytů
- charakterizovat Debye-Hückelův zákon



Výklad

- silné elektrolyty disociují úplně, jejich disociační stupeň se rovná 1,
- vysoká koncentrace iontů je příčinou silného elektrostatického ovlivňování iontů, je příčinou početných coulombických sil = přitažlivé a odpudivé síly mezi ionty - je příčinou odchylek od ideálního chování (početné elektrostatické interakce mezi ionty v reálném roztoku).

Vliv elektrostatických interakcí na vlastnosti roztoků silných elektrolytů je možné vyjádřit pomocí 3 koeficientů:

1. osmotický koeficient
2. aktivitní koeficient
3. vodivostní koeficient

2.4.1 Osmotický koeficient

- osmotický tlak zředěných, tj. ideálních roztoků neelektrolytů, vyjadřuje Van't Hoffův vztah:

$$\pi_{skut.} = 10^3 \cdot c_2 \cdot RT, \quad (2 - 52)$$

c_2 ...molární koncentrace rozpuštěného neelektrolytu

- experimentálním měřením bylo zjištěno, že roztoky elektrolytů vykazují vyšší osmotický tlak, než udává Van't Hoffův vztah. Pro vyjádření těchto odchylek se zavádí korekční faktor i

- **tzv. izotonický koeficient**

- **skutečný (naměřený) osmotický tlak** roztoků elektrolytů se vyjadřuje vztahem:

$$\pi_{skut.} = 10^3 \cdot i \cdot c_2 \cdot RT, \quad (2 - 53)$$

c_2 ...je molární koncentrace elektrolytu

- v roztocích elektrolytů je hodnota i všeobecně větší než 1 $\Rightarrow i > 1$

Hodnota i závisí na teplotě, koncentraci a charakteru elektrolytu.

$i = f(T, \text{koncentrace, charakter elektrolytu})$

Hodnota i pro roztok určitého elektrolytu s klesající koncentrací roste a blíží se určité limitní hodnotě, závislé na typu elektrolytu: **pro NaCl $i \rightarrow 2$, pro BaCl₂ $i \rightarrow 3$** , aj.

- osmotický koeficient je podílem skutečného osmotického tlaku roztoku elektrolytu a osmotického tlaku stejného roztoku elektrolytu, který se chová jako ideální roztok

$$\Phi = \frac{\pi_{skut.}}{\pi_{teor.}} \quad (2 - 54)$$

$$\pi_{teor.} = ?$$

Roztok silného elektrolytu K_xA_y :



- každá molekula elektrolytu disociuje na $(x + y) = \nu$ iontů,
- je-li koncentrace elektrolytu $c_2 \Rightarrow$ molární koncentrace iontů $= \nu \cdot c_2$
- osmotický tlak je koligativní vlastnost, závisí na koncentraci rozpuštěné látky, nikoliv na jejím chemickém charakteru, proto pro teoretický osmotický tlak ideálního roztoku elektrolytu platí

$$\pi_{teor.} = 10^3 \cdot \nu \cdot c_2 \cdot RT$$

$$\text{osmotický koeficient } \Phi = \frac{\pi_{skut.}}{\pi_{teor.}} = \frac{i \cdot c_2 \cdot RT}{\nu \cdot c_2 \cdot RT} = \frac{i}{\nu}, \quad (2 - 55)$$

\Rightarrow **skutečný osmotický tlak elektrolytu je menší než teoretický** $\pi_{skut.} < \pi_{teor.} \Rightarrow \Phi < 1$

Příčinou je vysoká koncentrace iontů a tudíž početné elektrostatické interakce. Srovnáním získáme jednoduchý vztah mezi izotonickým a osmotickým koeficientem.

$$i = \nu \cdot \Phi. \quad (2 - 56)$$

2.4.2 Aktivitní koeficient

- vyjadřuje vliv elektrostatických interakcí na termodynamické vlastnosti rozpuštěného elektrolytu a jeho iontů

- v roztocích silných elektrolytů je vysoká koncentrace iontů, proto při popisu těchto roztoků a dějů v těchto roztocích používáme místo **koncentrací aktivitu**, která souvisí jednoduchým vztahem s aktivitním koeficientem.

Pro aktivitu iontu platí:

$$a_i = \gamma_i \cdot (c_r)_i, \quad (2 - 57)$$

$(c_r)_i$relativní molární koncentrace iontu **i**

γ_iaktivitní koeficient iontu **i**

- experimentálně nelze aktivitní koeficienty jednotlivých iontů zjistit, **můžeme stanovit pouze hodnoty středních aktivitních koeficientů daného elektrolytu v roztoku dané koncentrace**

- je tomu tak proto, že vzhledem k neutralitě roztoku, jsou ionty v roztocích přítomny současně, nelze oddělit jevy vyvolané kationty od jevů vyvolaných anionty. Pracujeme proto se středními aktivitními koeficienty.

SOUVISLOST MEZI STŘEDNÍMI A IONTOVÝMI VELIČINAMI

Roztok neelektrolytu:

- pro chemický potenciál složky **i** v **ideálním kapalném roztoku** platí:

$$\mu_{i,ideální} = \mu_i^o + RT \cdot \ln(c_r)_i, \quad (2 - 58)$$

- pro chemický potenciál složky **i** v **neideálním kapalném roztoku** platí:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \cdot \ln a_i = \mu_i^o + RT \cdot \ln(c_r)_i + RT \cdot \ln \gamma_i, \quad (2 - 59)$$

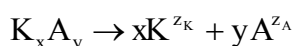
$$\mu_i - \mu_{i,ideální} = RT \cdot \ln \gamma_i, \quad (2 - 60)$$

$(c_r)_i$ relativní molární koncentrace neelektrolytu

- dále platí (viz kap.1.4.)

$$\mu_i - \mu_{i,ideální roztok} = \bar{G}_i - \bar{G}_{i,ideální roztok} = \Delta \bar{G}_i - \Delta \bar{G}_{i,ideální roztok} = \Delta \bar{G}_{sm,i}^E = RT \cdot \ln \gamma_i. \quad (2 - 61)$$

Roztok silného elektrolytu :



- na základě rovnice (2 – 61) se formálně zavádí

$$\Delta \bar{G}_K^E = R \cdot T \cdot \ln \gamma_K \dots\dots \text{dodatková parciální směšovací Gibbsova energie pro kationty}$$

$$\Delta \bar{G}_A^E = R \cdot T \cdot \ln \gamma_A \dots\dots \text{dodatková parciální směšovací Gibbsova energie pro anionty}$$

$\gamma_K, \gamma_A \dots$ aktivitní koeficient kationtu, aniontu

- celková směšovací dodatková Gibbsova energie pro elektrolyt K_xA_y

$$\Delta G_{K_xA_y}^E = x \cdot \Delta \bar{G}_K^E + y \cdot \Delta \bar{G}_A^E = x \cdot RT \cdot \ln \gamma_K + y \cdot RT \cdot \ln \gamma_A = (x + y) \cdot RT \cdot \ln \gamma_{\pm}$$

$$\Rightarrow (x + y) \cdot RT \cdot \ln \gamma_{\pm} = x \cdot RT \cdot \ln \gamma_K + y \cdot RT \cdot \ln \gamma_A \quad (2 - 62)$$

- vztah mezi středním aktivitním koeficientem a iontovými aktivitními koeficienty:

$$\underline{(\gamma_{\pm})^{(x+y)}} = \gamma_K^x \cdot \gamma_A^y \quad (2 - 63)$$

Úpravou vztahu (2 - 63) lze získat:

$$\underline{(\gamma_{\pm})} = \sqrt[x+y]{\gamma_K^x \cdot \gamma_A^y} \quad (2 - 64)$$

\Rightarrow **střední aktivitní koeficient je geometrickým průměrem iontových aktivitních koeficientů.**

Střední aktivitní koeficient považujeme za stejný pro oba dva druhy iontů – je stejný pro kation a anion daného elektrolytu. **Aktivitní koeficient s klesající koncentrací elektrolytu roste, při mezním zředění se rovná jedné: $c \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{\pm} \rightarrow 1$**

Další souvislosti mezi středními a iontovými veličinami:

$$a = (a_{\pm})^{x+y} \quad (2 - 65)$$

$$a_{\pm} = \sqrt[x+y]{(a_K)^x \cdot (a_A)^y} \quad (2 - 66)$$

$$\gamma_K = \frac{a_K}{(c_r)_K} \quad (2 - 67)$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{(c_r)_A} \quad (2 - 68)$$

$a \dots$ celková aktivita elektrolytu, $a_{\pm} \dots$ střední aktivita elektrolytu, $a_K, a_A \dots$ aktivita kationtu, aniontu, $\gamma_K, \gamma_A \dots$ aktivitní koeficient kationtu, aniontu

$$(c_r)_K = \frac{c_K}{c^o} = x \cdot c_r, \quad (2 - 69)$$

$$(c_r)_A = \frac{c_A}{c^o} = y \cdot c_r, \quad (2 - 70)$$

$$c_K = x \cdot c, \quad (2 - 71)$$

$$c_A = y \cdot c, \quad (2 - 72)$$

$$(a_{\pm}) = (c_r)_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}, \quad (2 - 73)$$

$$(c_r)_{\pm} = \sqrt[x+y]{(c_r)_K^x \cdot (c_r)_A^y} \quad (2 - 74)$$

$(c_r)_K, (c_r)_A$ relativní molární koncentrace kationtu, aniontu, c_K, c_A molární koncentrace kationtu, aniontu, c° standardní molární koncentrace ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), c celková molární koncentrace rozpuštěného elektrolytu, c_r celková relativní molární koncentrace rozpuštěného elektrolytu, $(c_r)_\pm$ střední relativní molární koncentrace elektrolytu

Určení γ_\pm :

- a) výpočtem podle Debye-Hückelovy teorie,
- b) experimentální určení: měřením rozpustností elektrolytů, měřením EMN vhodně sestavených galvanických článků, měřením koligativních vlastností, aj.

Teorie silných elytů – Debye-Hückelova teorie (později doplnil Onsager a další)

- zabývá se teoretickým zpracováním roztoků silných elektrolytů,
- pomocí této teorie byly odvozeny prakticky použitelné rovnice k odhadu jak iontových, tak středních aktivitních koeficientů.

DH teorie vychází z určitých teoretických modelových představ a zjednodušujících předpokladů:

Teoretické modelové představy:

- **roztoky neelektrolytů** – částice jsou v těchto roztocích zcela nahodile uspořádány - částice vykonávají pouze neuspořádaný tepelný pohyb
- **roztoky elektrolytů** - zde je patrna určitá uspořádanost částic, která je důsledkem dvou protichůdných vlivů:
 1. vliv - elektrostatické síly mezi ionty - ionty mají tendenci uspořádat se v roztoku stejně jako v krystalické mřížce iontového krystalu
 2. vliv - neuspořádaný tepelný pohyb iontů a molekul rozpouštědla (Brownův pohyb) – tento vliv vede k nahodilému uspořádání
- **výsledkem protichůdných silových působení je, že každý ion je v časovém průměru obklopen větším počtem opačně nabitých iontů**
- kolem každého iontu se vytváří **kulovité uspořádání opačně nabitých iontů, které se označuje jako iontová atmosféra**

- ion ležící ve středu iontové atmosféry se nazývá **centrální ion** - každý ion iontové atmosféry působí částí svého náboje na centrální ion, celkový náboj centrálního iontu je roven náboji iontové atmosféry, má však opačné znaménko
- Debye a Hückel nahradili působení kulovité iontové atmosféry působením náboje na kulovité ploše se středem v centrálním iontu
- **iontová atmosféra je nejhustší v blízkosti samého centrálního iontu** (je tam nejvíce opačně nabitých iontů) a postupně s rostoucí vzdáleností od centrálního iontu její hustota klesá, poloměr iontové atmosféry se zmenšuje s rostoucí koncentrací elektrolytu a s rostoucím nábojem iontů
- iontová atmosféra není časově a prostorově neproměnná, ionty jsou v neustálém pohybu, mohou přecházet z jedné iontové atmosféry do jiné

⇒ na jakýkoliv roztok silného elektrolytu je možné pohlížet jako na soubor vzájemně se prolínajících centrálních iontů a iontových atmosfér

Zjednodušující předpoklady

- pro působení mezi ionty jsou uvažovány pouze přitažlivé nebo odpudivé elektrostatické síly (coulombické síly), ostatní silové interakce se zanedbávají,
- ionty jsou považovány za bodové částice s kulově symetrickým polem, jsou nepolarizovatelné (poloměr centrálního iontu je zanedbatelný vzhledem k poloměru iontové atmosféry),
- koncentrace roztoku je dostatečně nízká,
- permitivita roztoku je totožná s permitivitou rozpouštědla, aj.

Pro stav iontů v roztoku jsou uvažovány určité zjednodušení, proto mají zákony odvozené z této teorie charakter limitních zákonů - platí pro **zředěné roztoky**.

Zředěné roztoky:

- na základě uvedených úvah a předpokladů byl odvozen vztah pro iontový a střední aktivitní koeficient

Iontový aktivitní koeficient γ_i

$$\log \gamma_i = -A(z_i)^2 \cdot \sqrt{I_c} \quad (2 - 75)$$

Aparametr, závislý pouze na vlastnostech rozpouštědla a na teplotě, pro vodné roztoky při 25°C má hodnotu $A = 0,509 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$

I_ciontová síla roztoku, která je definována vztahem:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i (z_i)^2 \quad (2 - 76)$$

Iontová síla roztoku je poloviční součet součinů molárních koncentrací a čtverců nábojových čísel iontů provedený pro všechny ionty přítomné v roztoku.

Pro iontové aktivní koeficienty ve vodných roztocích při teplotě 25°C platí:

$$\log \gamma_i = -0,509 \cdot (z_i)^2 \cdot \sqrt{I_c} \quad (2 - 77)$$

\Rightarrow aktivní koeficient závisí na teplotě, charakteru rozpouštědla, nábojovém čísle iontu a iontové síle roztoku, tedy i na koncentraci jiných přítomných iontů a na jejich náboji

Střední aktivní koeficient elektrolytu v roztoku γ_{\pm}

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_k z_a| \sqrt{I_c} \quad (2 - 78)$$

Pro střední aktivní koeficient elektrolytu ve vodném roztoku při 25°C platí:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_k z_a| \sqrt{I_c} \quad (2 - 79)$$

\Rightarrow střední aktivní koeficienty elektrolytů téhož typu jsou ve všech roztocích téže iontové síly stejné. Tato rovnice je hrubou aproximací, neobsahuje individuální charakteristiky jednotlivých iontů. **Všechny uvedené vztahy jsou označovány jako limitní Debye – Hückelův zákon.**

- limitní Debye – Hückelův zákon je omezen koncentrací, platí pro zředěné roztoky. Nabízí se otázka, jaké roztoky je možné považovat za zředěné, aby pro ně tento zákon platil?

- literatura uvádí, že tento vztah platí pro roztoky elektrolytů do iontových sil: $I_c \leq 0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pro roztoky uni-univalentních elektrolytů). Pro vícevalentní elektrolyty je platnost vztahu omezena na nižší koncentrace (nejednoznačné údaje v literatuře).

Koncentrovanější roztoky:

- v koncentrovanějších roztocích nejsou splněny předpoklady, na základě kterých byl odvozen limitní Debye-Hückelův zákon - uplatňuje se individuální charakter iontů, poloměr

centrálního iontu není zanedbatelný vzhledem k poloměru iontové atmosféry, aj. Pro tyto roztoky platí **rozšířený Debye-Hückelův zákon**.

Iontový aktivitní koeficient:

$$\log \gamma_i = \frac{-A(z_i)^2 \cdot \sqrt{I_c}}{1 + d \cdot B \cdot \sqrt{I_c}} \quad (2 - 80)$$

Střední aktivitní koeficient:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_K \cdot z_A| \cdot \sqrt{I_c}}{1 + d \cdot B \cdot \sqrt{I_c}} \quad (2 - 81)$$

B.....parametr, který je charakteristikou rozpouštědla a teploty

d.....efektivní poloměr iontu, jedná-li se o iontový aktivitní koeficient

d.....efektivní poloměr kationtu a aniontu, jedná-li se o střední aktivitní koeficient \Rightarrow

$$d = \frac{r_{kat.} + r_{an.}}{2} \quad (2 - 82)$$

Pro vodné roztoky při teplotě 25°C platí (*d*·*B* ≈ 1):

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_K \cdot z_A| \cdot \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} \quad (2 - 83)$$

Tyto vztahy se používají pro roztoky s iontovou silou $I_c \leq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Koncentrované roztoky – v koncentrovanějších roztocích se rovnice doplňuje o další empirický člen

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_K \cdot z_A| \cdot \sqrt{I_c}}{1 + d \cdot B \cdot \sqrt{I_c}} + C \cdot I_c \quad (2 - 84)$$

C.....empiricky stanovený parametr, souvisí s asociací iontů - závisí na charakteru elektrolytu a rozpouštědla

Asociáty iontů – pomíjivé iontové páry - spojení opačně nabitých iontů, počty iontů v asociátech nemusí být stejné jako v původní molekule.

Tento vztah lze využít pro roztoky s iontovou silou $I_c \leq 2 \text{ mol dm}^{-3}$.

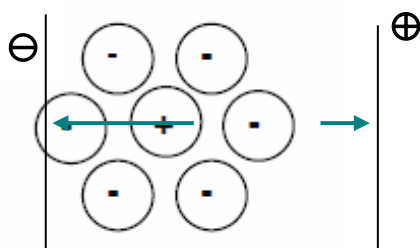
Meziiontové působení se uplatní i v roztocích slabých elektrolytů, je-li iontová síla roztoku taková, že se chovají reálně.

2.4.3 Vodivostní koeficient

- vyjadřuje vliv elektrostatických interakcí na vodivost roztoku silného elytu
- je definován vztahem $f = \frac{A}{A^o}$ (2 – 85)
- vodivostní koeficient je menší než jedna, s klesající koncentrací elektrolytu roste:
 $c \rightarrow 0 \Rightarrow f \rightarrow 1$.
- snížení vodivosti silných elektrolytů s rostoucí koncentrací je vysvětlováno dvěma efekty

a) elektroforetický efekt – viz obr. 37

- uvažujme průchod proudu roztokem elektrolytu
- centrální ion má opačný náboj než jeho iontová atmosféra, v elektrickém poli se proto centrální ion pohybuje opačným směrem než jeho opačně nabitá iontová atmosféra
- centrální ion se nepohybuje v klidném prostředí, musí překonávat určitý protiproud, pohybuje se proti směru pohybu iontové atmosféry
- snížení rychlosti iontů, které je tím způsobené, je tzv. **elektroforetické brzdění iontů**.



Obr. 37 Elektroforetický efekt

b) relaxační (asymetrický) efekt – viz obr. 38

- a. má svůj původ v určitém zpoždění (relaxaci), než se obnoví kulová symetrie iontové atmosféry kolem centrálního iontu
- v roztoku elektrolytu, ve kterém není elektrické pole, je iontová atmosféra kulově symetrická.
- při průchodu elektrického proudu roztokem elektrolytu, dochází k pohybu (migraci) centrálního iontu

- **ion opouští svou starou atmosféru, kolem něho se musí vytvářet nová iontová atmosféra, zatímco stará za ním zaniká**

- stará iontová atmosféra má určitou setrvačnost, proto vytváření nové a zanikání staré atmosféry není nekonečně rychlým dějem, nýbrž k jeho uskutečnění je třeba jisté doby =

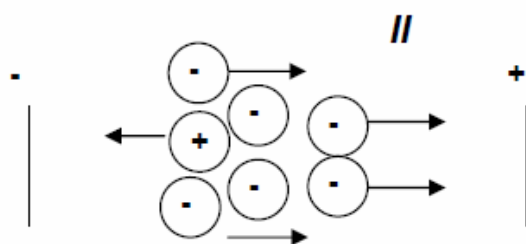
tzv. relaxační doba

- relaxační doba je důsledkem toho, že centrální ion svou atmosféru předbíhá, za iontem zůstává větší část staré iontové atmosféry, nová atmosféra se prakticky ještě nestačila vytvořit

- iontová atmosféra se stává nesymetrickou vzhledem k centrálnímu iontu

- přebytek opačného náboje za pohybujícím se iontem má za následek zmenšení pohyblivosti iontů a tedy snížení molární vodivosti roztoku elektrolytu

- tímto způsobem zmenšená rychlost iontu představuje relaxační efekt



Obr. 38 Relaxační efekt

⇒ **v roztoku jsou 2 brzdy, které brzdí pohyb iontu, vyvolává je existence iontové atmosféry.** Jak elektroforetické brzdění, tak relaxační brzdění závisí na odmocnině z koncentrace, proto můžeme psát **korigovanou rovnici pro molární vodivost elektrolytu**

$$\Lambda = \Lambda^o - \Lambda_e - \Lambda_r = \Lambda^o - a_e \cdot \sqrt{c} - a_r \cdot \sqrt{c} \quad (2-86)$$

Tato rovnice se nazývá Onsagerova rovnice, je to vztah, který je obdobou

Kohlrauschovy rovnice: $\Lambda = \Lambda^o - a \cdot \sqrt{c}$, (2-87)

$\Lambda_e, \Lambda_r, \dots$ snížení molární vodivosti v důsledku elektroforetického a relaxačního efektu



Řešené úlohy

Příklad 2.4.1

Vypočítejte iontovou sílu

- a) vodného roztoku síranu železitého o koncentraci $c_{\text{FeCl}_3} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$
 b) vodného roztoku, který obsahuje K_2SO_4 o molární koncentraci $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ a MgCl_2 o molární koncentraci $0,002 \text{ mol.dm}^{-3}$

♦ Řešení

I_c ...iontová síla roztoku je definována vztahem $I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot (z_i)^2$

$$\text{a) } I_c = \frac{1}{2} [c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot (z_{\text{Fe}^{3+}})^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot (z_{\text{Cl}^-})^2]$$

$$I_c = \frac{1}{2} [0,1 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,1 \cdot 1^2] = \underline{\underline{0,6 \text{ mol.dm}^{-3}}}$$

$$\text{b) } I_c = \frac{1}{2} [c_{\text{K}^+} \cdot (z_{\text{K}^+})^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot (z_{\text{SO}_4^{2-}})^2 + c_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (z_{\text{Mg}^{2+}})^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot (z_{\text{Cl}^-})^2]$$

$$I_c = \frac{1}{2} [2 \cdot 0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 1^2] = \underline{\underline{0,009 \text{ mol.dm}^{-3}}}$$

Příklad 2.4.2

Vypočítejte celkovou aktivitu a střední aktivitu BaCl_2 v jeho $0,1 \text{ M}$ roztoku, jestliže hodnota středního aktivitního koeficientu je rovna $\gamma_{\pm} = 0,501$.

♦ Řešení

Pro střední aktivitu silného elektrolytu platí vztah:

$$(a_{\pm}) = (c_r)_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$$

Souvislost mezi celkovou aktivitou a střední aktivitou elektrolytu udává vztah:

$$a = (a_{\pm})^{x+y}$$

Pro střední molární aktivitu elektrolytu platí:

$$(c_r)_{\pm} = \sqrt[x+y]{(c_r)_K^x \cdot (c_r)_A^y}$$

$$(c_r)_{\pm} = \sqrt[x+y]{(c_r)_K^x \cdot (c_r)_A^y} = \sqrt[3]{(c_r)_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [(c_r)_{\text{Cl}^-}]^2} = \sqrt[3]{0,1 \cdot (2 \cdot 0,1)^2} = 0,1587$$

$$(a_{\pm}) = 0,1587 \cdot 0,501 = 0,0795$$

$$a = 0,0795^3 = 5,025 \cdot 10^{-4}$$

Příklad 2.4.3

Vypočítejte střední aktivitní koeficient γ_{\pm} pro NaBr ve vodném roztoku, který obsahuje

- a) $0,0001 \text{ molu NaBr}$ v 1 dm^3 vodného roztoku při $298,15 \text{ K}$
 b) $0,0001 \text{ molu NaBr}$ a $0,01 \text{ molu KCl}$ v 1 dm^3 vodného roztoku při $298,15 \text{ K}$
 c) dále vypočítejte, jak koncentrovaný musí být roztok síranu draselného, aby střední aktivitní koeficient bromidu draselného v tomto roztoku byl stejný jako v případě b)

♦ Řešení

Vypočteme iontovou sílu roztoku a podle její hodnoty použijeme buď limitní nebo rozšířený Debye-Hückelův zákon

$$a) I_c = 0,5 \cdot ((0,0001 \cdot I^2 + 0,0001 \cdot I^2)) = 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$I_c < 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \Rightarrow \text{lze použít limitní Debye-Hückelův zákon } \log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_K z_A| \sqrt{I_c}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |1 \cdot (-1)| \sqrt{0,0001} \Rightarrow \underline{\gamma_{\pm} = 0,988}$$

$$b) I_c = I_{c,KCl} + I_{c,NaBr} = 0,5 \cdot (0,01 + 0,01 + 0,0001 + 0,0001) = 0,0101 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$I_c > 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \Rightarrow \text{lze použít rozšířený Debye-Hückelův zákon}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,509 |z_K z_A| \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,509 |1 \cdot (-1)| \sqrt{0,0101}}{1 + \sqrt{0,0101}} \Rightarrow \underline{\gamma_{\pm} = 0,898}$$

c) v roztoku bude stejná koncentrace NaBr a hledáme koncentraci K_2SO_4 . Proto hledáme takovou koncentraci síranu draselného, aby jeho iontová síla byla stejná jako iontová síla 0,01 M KCl

$$I_{K_2SO_4} = I_{KCl} = 0,01 = 1/2 \cdot (2c + c \cdot 2^2) = 3c \Rightarrow \underline{c_{K_2SO_4} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Odchytky roztoků silných elektrolytů. Osmotický, aktivní a vodivostní koeficient. Debye-Hückelova teorie, souvislost mezi středními a iontovými veličinami. Vodivostní koeficient, relaxační a elektroforetický efekt.



Otázky k probranému učivu

1. Charakterizujte odchytky roztoků silných elektrolytů.
2. Popište osmotický tlak roztoků elektrolytů a osmotický koeficient.
3. Definujte iontové a střední veličiny.
4. Vysvětlete význam a důsledky Debye-Hückelovy teorie.
5. Charakterizujte vodivostní koeficient, elektroforetický a relaxační efekt.

2.5. Součin rozpustnosti



Čas ke studiu: 2 hodiny



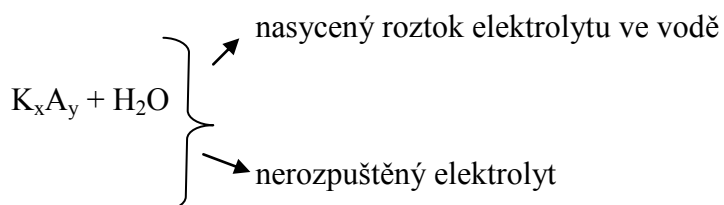
Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat součin rozpustnosti a charakterizovat jeho vlastnosti
- sledovat vliv vlastních a cizích iontů na rozpustnost málo rozpustného elektrolytu

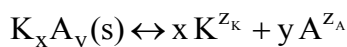


Výklad

- **součin rozpustnosti** charakterizuje rozpustnost **málo rozpustných elektrolytů**
- **látka patří mezi málo rozpustné elektrolyty, je-li její koncentrace v nasyceném roztoku menší než $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$**
- málo rozpustné elektrolyty patří mezi silné elektrolyty
- uvažujme málo rozpustný silný elektrolyt K_xA_y a jeho rozpouštění ve vodě



⇒ vytvoří se **heterogenní rovnováha** mezi nerozpuštěným elektrolytem v pevné fázi a jeho ionty v roztoku, protože málo rozpustný elektrolyt se chová jako silný elektrolyt.



Tomuto ději přísluší rovnovážná konstanta:

$$K_a = \frac{(a_K)^x \cdot (a_A)^y}{a_{K_xA_y}}, \quad (2 - 88)$$

$a_{K_xA_y}$ aktivita nedisociovaných molekul elektrolytu K_xA_y , ty jsou v tuhém stavu, jejich aktivita je proto jednotková.

⇒ rovnovážnou konstantu je proto možné psát ve tvaru:

$$K_{S,K_xA_y} = (a_{K^{z_K}})^x \cdot (a_{A^{z_A}})^y = (c_r)_{K^{z_K}}^x \cdot (c_r)_{A^{z_A}}^y \cdot (\gamma_{K^{z_K}})^x \cdot (\gamma_{A^{z_A}})^y \quad (2 - 89)$$

$$K_{S,K_xA_y} = (c_r)_{K^{z_K}}^x \cdot (c_r)_{A^{z_A}}^y \cdot (\gamma_{\pm})^{x+y} = [K]^x \cdot [A]^y \cdot (\gamma_{\pm})^{x+y} = K'_{S,K_xA_y} \cdot (\gamma_{\pm})^{x+y} \quad (2 - 90)$$

$(c_r)_{K^{z_K}} = [K]$ relativní molární koncentrace kationu

Konstanta K_{S,K_xA_y} je nazývána termodynamickým součinem rozpustnosti a má při stálé teplotě konstantní hodnotu.

Nasyčené roztoky málo rozpustných elektrolytů jsou roztoky o nízké koncentraci rozpuštěné látky $\Rightarrow I_c \rightarrow 0 \Rightarrow$ nejsou-li přítomny žádné další elektrolyty $\gamma_{\pm} = 1$.

Pro součin rozpustnosti platí:

$$K_{S,K_xA_y} = K'_{S,K_xA_y} = [K]^x \cdot [A]^y \quad (2 - 91)$$

\Rightarrow **termodynamický součin rozpustnosti K_{S,K_xA_y} se rovná koncentračnímu (zdánlivému) součinu rozpustnosti K'_{S,K_xA_y} .**

Součin rozpustnosti je významná veličina, která umožňuje výpočet rozpustnosti za různých podmínek:

- ve vodě - za nepřítomnosti jakýchkoliv jiných iontů
- za přítomnosti vlastních iontů
- za přítomnosti cizích iontů

a) rozpustnost ve vodě

$(c_r)_{K_xA_y}$ relativní rovnovážná molární koncentrace K_xA_y v nasyceném roztoku (relativní rozpustnost obtížně rozpustného elektrolytu v nasyceném roztoku)

- pro **relativní molární koncentraci kationtu a aniontu** v nasyceném roztoku platí:

$$[K^{z_K}] = x \cdot (c_r)_{K_xA_y}, \quad (2 - 92)$$

$$[A^{z_A}] = y \cdot (c_r)_{K_xA_y}. \quad (2 - 93)$$

- pro **součin rozpustnosti na základě rovnice (2 - 91) pak platí:**

$$K_{S,K_xA_y} = K'_{S,K_xA_y} = [K]^x \cdot [A]^y = [x \cdot (c_r)_{K_xA_y}]^x \cdot [y \cdot (c_r)_{K_xA_y}]^y$$

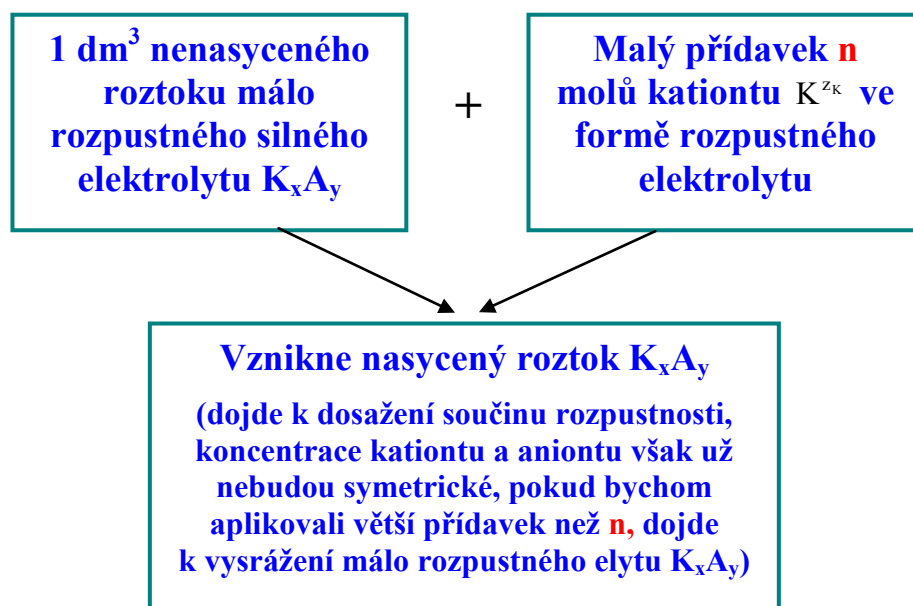
$$K_{S,K_xA_y} = K'_{S,K_xA_y} = x^x \cdot y^y \cdot [(c_r)_{K_xA_y}]^{x+y}$$

$$\Rightarrow (c_r)_{K_xA_y} = \sqrt[x+y]{\frac{K_{S,K_xA_y}}{x^x \cdot y^y}}. \quad (2 - 94)$$

Tento vztah udává relativní rozpustnost K_xA_y v nasyceném vodním roztoku.

b) rozpustnost málorozpustných elektrolytů za přítomnosti vlastních iontů

- jedná se o **přídavek rozpustného elektrolytu, který má společný ion s málo rozpustným elektrolytem K_xA_y** - např. bude sledován přídavek iontů K^{z_K} ve formě rozpustného elektrolytu k roztoku málo rozpustného elektrolytu K_xA_y



Tento proces můžeme popsat matematicky, zavedeme symboly:

$(c_r)_{K_xA_y}$ relativní rozpustnost K_xA_y v nasyceném vodném roztoku bez jakýchkoliv jiných iontů

$(c'_r)_{K_xA_y}$ relativní rozpustnost K_xA_y v nasyceném vodném roztoku za přebytku vlastních iontů

$$\Rightarrow K_{S,K_xA_y} = [K]^x \cdot [A]^y = [x \cdot (c_r)_{K_xA_y} J]^x \cdot [y \cdot (c_r)_{K_xA_y} J]^y = [x \cdot (c'_r)_{K_xA_y} + n] J^x \cdot [y \cdot (c'_r)_{K_xA_y} J]^y \quad (2-95)$$

$$\Rightarrow (c'_r)_{K_xA_y} < (c_r)_{K_xA_y}$$

\Rightarrow **Vlivem přídavku elektrolytu, který má společný ion s málo rozpustným elektrolytem K_xA_y, sníží se rozpustnost málo rozpustného elektrolytu.**

c) vliv cizích iontů

- jedná se o přídavek rozpustného elektrolytu, který nemá společný ion s málo rozpustným elektrolytem (přídavek tzv. indiferentního elektrolytu) \Rightarrow bude ovlivněna rozpustnost málo rozpustného elektrolytu změnou aktivitního koeficientu

$(c_r)_{K_xA_y}$ relativní rozpustnost K_xA_y v nasyceném vodném roztoku bez jakýchkoliv jiných iontů (rozpustnost při nulové iontové síle)

$(c'_r)_{K_xA_y}$ relativní rozpustnost K_xA_y v nasyceném vodném roztoku za přítomnosti cizích iontů (rozpustnost při dané iontové síle)

Při konstantní teplotě pro součin rozpustnosti platí:

$$K_{S,K_xA_y} = [K]^x \cdot [A]^y = [x \cdot (c_r)_{K_xA_y} J]^x \cdot [y \cdot (c_r)_{K_xA_y} J]^y = [x \cdot (c'_r)_{K_xA_y} J]^x \cdot [y \cdot (c'_r)_{K_xA_y} J]^y \cdot (\gamma_{\pm})^{x+y} \quad (2-96)$$

$$(c_r)_{K_x A_y} = (c'_r)_{K_x A_y} \cdot \gamma_{\pm} \quad (2-97)$$

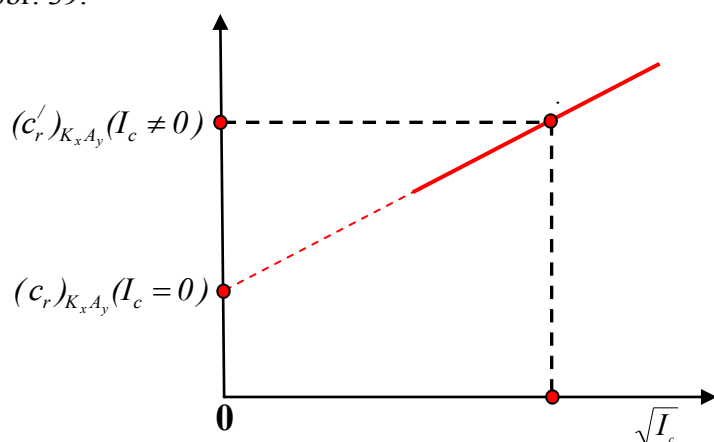
$$(c'_r)_{K_x A_y} = \frac{(c_r)_{K_x A_y}}{\gamma_{\pm}} \quad (2-98)$$

$$\gamma_{\pm} < 1 \Rightarrow (c'_r)_{K_x A_y} > (c_r)_{K_x A_y}$$

\Rightarrow vlivem přidavku elektrolytu, který nemá společný ion s málo rozpustným elektrolytem, zvýší se rozpustnost málo rozpustného elvtu.

Této skutečnosti se využívá při stanovení aktivitního koeficientu:

- sledování rozpustnosti málo rozpustného elektrolytu $K_x A_y$ v závislosti na přidavku cizích iontů (v závislosti na iontové síle roztoku) \Rightarrow sledujeme závislost $(c'_r)_{K_x A_y} = f(\sqrt{I_c})$ - viz obr. 39.



Obr. Závislost rozpustnosti na odmocnině z iontové síly

- ze závislostí získáme extrapolací pro $I_c = 0$ hodnotu $(c_r)_{K_x A_y}$ potřebnou pro výpočet γ_{\pm} .

$$\gamma_{\pm} = \frac{(c_r)_{K_x A_y} (I_c = 0)}{(c'_r)_{K_x A_y} (I_c \neq 0)} \quad (2-99)$$



Řešené úlohy

Příklad 2.5.1

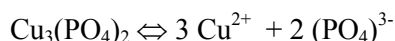
Součin rozpustnosti $Cu_3(PO_4)_2$ je 1.3×10^{-37} při teplotě 298 K. Vypočtěte rozpustnost $Cu_3(PO_4)_2$ v 1000 ml H_2O při teplotě 298 K. Předpokládejte jednotkové aktivitní koeficienty.

♦ Řešení

Součin rozpustnosti elektrolytu $K_x A_y$ je definován vztahem:

$$K_{s, K_x A_y} = (a_{K^{z_K}})^x \cdot (a_{A^{z_A}})^y = [K^{z_K}]^x \cdot (\gamma_K)^x \cdot [A^{z_A}]^y \cdot (\gamma_A)^y = [K^{z_K}]^x \cdot [A]^{z_A} \cdot (\gamma_{\pm})^{x+y}$$

Nasycené roztoky málorozpustných solí jsou zředěné roztoky, a proto není-li přítomen další elektrolyt platí: $\gamma_{\pm} = 1$



c_r relativní molární koncentrace málo rozpustné soli v nasyceném vodném roztoku

$$K_{s, \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2} = (3 \cdot (c_r)^3) \cdot (2 \cdot c_r)^2 = 1,3 \cdot 10^{-37} \Rightarrow c_r = 1,645 \cdot 10^{-3}$$

$$c_{\text{sól}} = 1,645 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Příklad 2.5.2

Rozpustnost jodičnanu měďnatého ve vodě při teplotě 25°C je rovna $3,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ a ve vodném roztoku KCl je rozpustnost $3,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$. Vypočítejte střední aktivitní koeficient $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ v tomto roztoku při dané teplotě.

♦ Řešení

c_r relativní molární koncentrace málo rozpustné soli v nasyceném vodném roztoku

c'_r relativní molární koncentrace málo rozpustné soli v nasyceném vodném roztoku za přídavku cizích iontů

Pomocí rozpustnosti ve vodě vypočteme součin rozpustnosti $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ (roztok málorozpustné soli ve vodě je velmi zředěný roztok, a proto můžeme zanedbat aktivitní koeficienty iontů) \Rightarrow

$$K_{s, \text{Cu}(\text{IO}_3)_2} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = c_r \cdot (2 \cdot c_r)^2 = 3,25 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 3,25 \cdot 10^{-3})^2 = 1,373 \cdot 10^{-7}$$

V roztoku málorozpustné soli za přídavku cizích iontů nelze zanedbat aktivitní koeficient málorozpustné soli.

Pro součin rozpustnosti $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ v vodném roztoku KCl platí:

$$K_{s, \text{Cu}(\text{IO}_3)_2} = [a_{\text{Cu}^{2+}}] \cdot [a_{\text{IO}_3^-}]^2 = (c'_r) \cdot (\gamma_K) \cdot (2 \cdot c'_r)^2 \cdot (\gamma_A)^2 = 3,52 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 3,52 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (\gamma_{\pm})^3 =$$

$$= 1,373 \cdot 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \underline{\gamma_{\pm} = 0,923}$$

Příklad 2.5.3

Rozpustnost elektrolytu $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2$ v nasyceném vodném roztoku je rovna $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. Vypočítejte rozpustnost $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2$ při teplotě 25°C v 0,1 M roztoku Na_3PO_4 :

a) bez použití aktivit

b) s použitím aktivit, je-li hodnota středního aktivitního koeficientu látky $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2$ v 0,1 M roztoku Na_3PO_4 rovna $\gamma_{\pm} = 0,31$.

♦ Řešení

c_r relativní molární koncentrace málo rozpustné soli v nasyceném vodném roztoku

c'_r relativní molární koncentrace málo rozpustné soli v nasyceném vodném roztoku za přídavku vlastních iontů

Vypočteme součin rozpustnosti z údajů o rozpustnosti ve vodě

$$K_S = (3 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5})^2 = 8,2 \cdot 10^{-23}$$

$$a) K_S = 8,2 \cdot 10^{-23} = [A^{+2}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = [3 \cdot (c'_r)]^3 \cdot [2(c'_r) + 0,1]^2 \cong [3 \cdot c'_r]^3 \cdot 0,1^2$$

$$\underline{c'_r = 6,722 \cdot 10^{-8}} \quad , \quad \underline{c'_r = 6,722 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } 8,2 \cdot 10^{-23} &= [3 \cdot c'_r J^3 \cdot (\gamma_K)^3 \cdot [2 \cdot c'_r + 0,1] J^2 \cdot (\gamma_A)^2] \cong [(3 \cdot c'_r J^3 \cdot 0,1^2 \cdot (\gamma_{\pm})^5) \\ 8,2 \cdot 10^{-23} &= [3 \cdot c'_r J^3 \cdot 0,1^2 \cdot 0,3 I^5] \\ c'_r &= 4,734 \cdot 10^{-7}, \quad c' = 4,734 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Málo rozpustné elektrolyty. Součin rozpustnosti. Vliv vlastního iontu na rozpustnost málo rozpustného elektrolytu. Vliv cizího iontu na rozpustnost málo rozpustného elektrolytu.



Otázky k probranému učivu

1. Definiujte součin rozpustnosti.
2. Odvoďte vliv rozpustného elektrolytu (přídavek vlastních a cizích iontů) na rozpustnost málo rozpustného elektrolytu.
3. Vysvětlete význam součinu rozpustnosti v analytické chemii a průmyslové praxi.

2.6. Rovnováhy v roztocích slabých elektrolytů



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- formulovat pojmy kyselina a zásada
- popsat elektrolytickou disociaci acidobazických indikátoru
- sledovat elektrolytickou disociaci slabých kyselin a zásad
- vyjádřit pH faktor v roztocích slabých kyselin a zásad
- popsat průběh hydrolyzy solí
- charakterizovat vlastnosti pufrů



Výklad

2.6.1 Formulace pojmu kyselina - zásada

- mezi slabými elektrolyty mají významné postavení slabé kyseliny a zásady, existuje řada definic a formulací uvedeného pojmu

A) FORMULACE KYSELINY A ZÁSADY PODLE ARRHENIA

- kyseliny jsou látky, které ve své molekule obsahují atom H a odštěpují ve vodném roztoku protony H^+ .

- zásady jsou látky, které ve své molekule obsahují skupinu OH a ve vodném roztoku odštěpují ionty OH^- . Tvorba iontů charakterizujících kyselinu a zásadu se vysvětluje disociací sloučenin:



- tato teorie umožnila pomocí disociačních konstant kvantitativně popsat sílu kyselin a zásad a dokázala vyjádřit kyselost a zásaditost roztoku zavedením pH

- neúplnost, nedostatky této teorie – byla omezena pouze na vodné roztoky

- další nedostatky – některé látky např. NH_3 a CO_2 , které se ve vodných roztocích chovají jako kyseliny nebo zásady nesplňují podmínku konstituční - neobsahují atom H a neobsahují skupinu OH.

B) BRÖNSTEDOVA TERIE KYSELIN A ZÁSAD – podle této teorie reakce kyselin a zásad jsou reakce spojené s výměnou protonu H^+ - jsou to reakce protolytické - proto je tato teorie označována jako *teorie protolytických reakcí*. Umožňuje kvantitativně popsat chování kyselin a zásad ve vodném i nevodném prostředí, umožňuje kvantitativně vyjádřit kyselost a zásaditost roztoků ve vodném i nevodném prostředí. Je plně postačující pro elektrochemii.

- **Brönstedovy kyseliny** jsou molekuly nebo ionty, které mohou odštěpovat proton H^+ , tj. vodíkový ion, proto kyseliny jsou označovány jako **protodonory** – jako kyseliny mohou tedy vystupovat všechny látky, které obsahují atom H, přičemž není podstatné, zda mají náboj nebo jsou neutrální

- **Brönstedovy zásady** jsou molekuly nebo ionty, které mohou přijímat proton, jsou to protonakceptory – všem bázím je společné, že mají volný elektronový pár, na který se může kovalentní vazbou vázat H^+ .

- **kyseliny a zásady** jsou označovány společným názvem **protolyty**

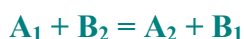
- některé sloučeniny se mohou chovat jako kyselina i jako zásada – **jsou to tzv.amfolyty** - látky, které mohou protony odštěpovat i přijímat, např. H_2O , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, aj.

- **Brönstedova kyselina A**.....vlastnosti kyseliny podle této teorie můžeme popsat reakcí **A(kyselina) \leftrightarrow B(zásada) + H^+ \Rightarrow odštěpením protonu z kyseliny vznikne konjugovaná zásada**

- **Brönstedova zásada B**.....vlastnosti zásady podle této teorie můžeme popsat reakcí **B(zásada) + H^+ \leftrightarrow A(kyselina) \Rightarrow připojením protonu k zásadě vznikne konjugovaná kyselina**

- \Rightarrow každé kyselině odpovídá konjugovaná zásada, každé zásadě, odpovídá konjugovaná kyselina, dvojice kyselina-zásada lišící se o proton tvoří dohromady **konjugovaný pár neboli protolytický systém**. Proton nemůže být v roztoku volný, může se odštěpit z kyseliny pouze tehdy, je-li přítomno rozpouštědlo (zásada), které jej váže.

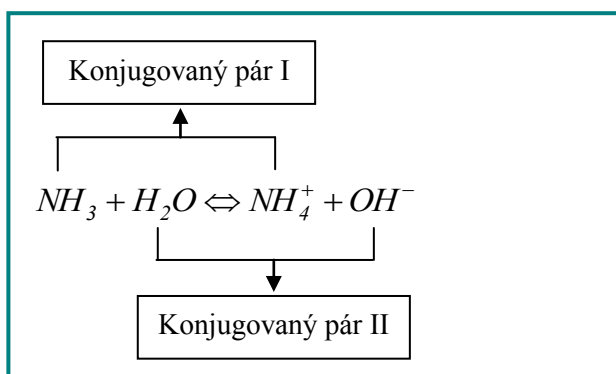
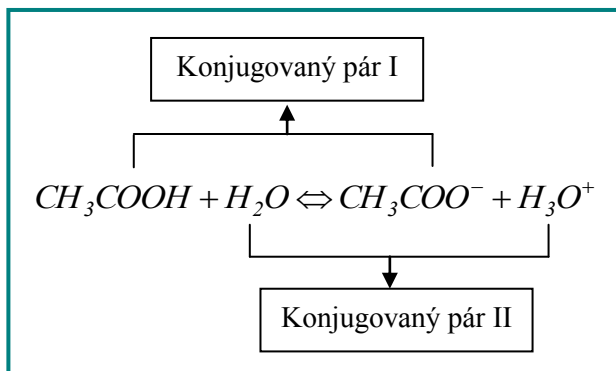
- protolytická reakce obsahuje vždy členy dvou konjugovaných párů kyselina-zásada a mezi nimi dojde k výměně protonu - jeden z nich proton uvolňuje, druhý ho přijímá, což můžeme obecně vyjádřit rovnicí



A₁, B₁.....konjugovaný pár I,

A₂, B₂..... konjugovaný pár II

- na základě tohoto schématu můžeme popisovat řadu acidobazických reakcí - např. kyselina octová - voda, nebo amoniak – voda, aj.



Kyselost kyseliny se projeví jen v přítomnosti nějaké zásady, např. rozpouštědla, které je schopno poutat proton, zásaditost báze se projeví pouze v přítomnosti kyseliny, např. rozpouštědla, která je schopno proton uvolnit. Síla kyselin a zásad závisí na vlastnostech rozpouštědla, čím silnější zásadou je rozpouštědlo, tím více poutá protony a kyselina více disociuje. *Pojem kyselina a báze je relativní a závisí na schopnosti látek vázat či uvolňovat proton.*

Pro disociační konstantu kyseliny a její konjugované zásady platí vztah:

$$K_A \cdot K_B = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2 - 100)$$

K_Akonstanta acidity slabé kyseliny

K_Bkonstanta bazicity slabé konjugované zásady

Pro disociační konstantu zásady a její konjugované kyseliny platí vztah:

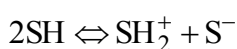
$$K_A \cdot K_B = K_{H_2O}, \quad (2 - 101)$$

K_Bkonstanta bazicity slabé zásady

K_Akonstanta acidity slabé konjugované kyseliny

- **Brønstedova teorie** připisuje velký význam rozpouštědlům, rozděluje rozpouštědla podle chování k oxoniovým kationtům do několika skupin:

1. **Amfiprotní (protická) rozpouštědla** – podléhají autoprotolýze – reakci, při které současně ze dvou molekul rozpouštědla vzniká zásada a kyselina. Reakci autoprotolýzy můžeme popsat obecnou rovnicí



Pro vznikající ionty se používá zvláštních názvů: ion vzniklý solvatací protonu molekulou rozpouštědla se obecně nazývá **lyoniový** (SH_2^+), zbytek rozpouštědla se nazývá **lyátový** ion (S^-).

Jsou to rozpouštědla, které mohou protony přijímat i odevzdávat. Amfiprotní rozpouštědla dělíme podle toho, která vlastnost u nich převažuje:

a) **Vyrovnaná rozpouštědla** – mají přibližně stejnou schopnost chovat se jako kyselina a zásada – např. voda, alkoholy, aj.

b) **Protofilní rozpouštědla** – rozpouštědla s převažujícími bazickými vlastnostmi – např. kapalný amoniak, dimethylformamid, aj.

c) **Protogenní rozpouštědla** – rozpouštědla s převažujícími kyselými vlastnostmi – např. kyselina octová, kyselina sírová, aj.

2. **Aprotogenní rozpouštědla** - mohou protony jen přijímat – např. pyridin, dimethylsulfoxid, ethery, aj.

3. **Inertní (aprotická) rozpouštědla** - nepřijímají ani neuvolňují protony - např. benzen, tetrachlormetan, hexan, aj.

C) LEWISOVA TEORIE – rozšířená teorie kyselin a zásad – kategorie kyselin a zásad je podle této koncepce širší než v teorii Brønstedově. Tato teorie vysvětluje kyselý a zásaditý charakter látek ve spojitosti s jejich elektronovou strukturou.

Lewisova kyselina - je molekula nebo ion s neúplně obsazeným vnějším orbitalem, která může vzhledem k jiné látce vystupovat jako elektronakceptor.

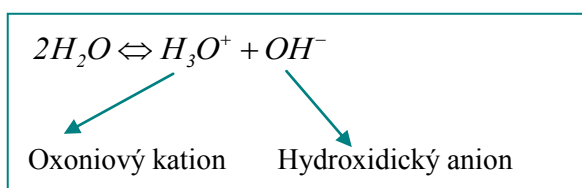
Lewisova zásada - je molekula nebo ion s volným elektronovým párem, která může vzhledem k jiné látce vystupovat jako elektrondonor.

Touto definicí jsou do skupiny zásad zahrnuty prakticky tytéž látky jako definicí **Brönstedovou**, kategorie kyselin je podle Lewisovy teorie mnohem širší.

Tato teorie značně rozšířila pojem kyseliny a zásady, ale neumí vyjádřit sílu kyselin a zásad. Má velký význam při objasňování mechanismů organických reakcí.

2.6.2 Autoprotolýza vody

- autoprotolýza je důležitou vlastností většiny rozpouštědel
- vodné roztoky nejrozšířenější roztoky v elektrochemii jsou, voda patří mezi amfolyty
- amfolyty jsou látky, které mohou vystupovat jako protondonory nebo protonakceptory
- autoprotolýzu vody popisujeme rovnicí



Rovnováha reakce je silně posunuta na levou stranu a je charakterizována rovnovážnou konstantou:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (2 - 102)$$

Aktivita vody vzhledem k nepatrným koncentracím iontů je stejná jako aktivita čisté vody (tj. jednotková $a_{H_2O} \cong 1$) \Rightarrow **vztah pro tzv. iontový součin vody (iontový produkt vody)**.

$$K_v = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \quad (2 - 103)$$

$$\text{Dále se zavádí: } pK_v = -\log K_v \quad (2 - 104)$$

Hodnota K_v značně závisí na teplotě, autoprotolýza je endotermický děj, proto K_v s rostoucí teplotou stoupá:

- číselná hodnota K_v se určuje vodivostním měřením,
- ke konduktometrickému stanovení iontového součinu je třeba vodu speciálně čistit,

- destilovaná voda připravovaná a uchovávaná obvyklým způsobem obsahuje alkálie vyloužené ze skla a oxid uhličitý pocházející ze vzduchu,
- voda, která je vhodná pro stanovení iontového součinu vody, se získává opakovanou destilací ve vakuu v platinové aparatuře.

Vyjádření kyselosti roztoků:

- kyselost je způsobená přítomností oxoniových kationtů, jejich koncentrace se může měnit v rozmezí několika řádů,
- pro kvantitativní vyjádření kyselosti byl zaveden vodíkový exponent pH (tuto charakteristiku zavedl Sørensen)

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (2 - 105)$$

⇒ za kvantitativní míru kyselosti byla pokládána koncentrace oxoniových iontů.

- později byl tento vztah upřesněn a bylo zjištěno, že kvantitativní mírou kyselosti vodných roztoků je aktivita oxoniových kationtů, a proto je pH definováno rovnicí:

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad (2 - 106)$$

$$pH = -\log [H_3O^+] - \log \gamma_{H_3O^+} \quad (2 - 107)$$

Tato definice má určité omezení ⇒ nelze určit iontový aktivitní koeficient $\gamma_{H_3O^+}$, proto nelze určit $a_{H_3O^+}$.

Dále je definováno:

$$pOH = -\log a_{OH^-} \quad (2 - 108)$$

$$\Rightarrow pH + pOH = pK_v \quad (2 - 109)$$

$$pK_v = 14 \text{ (ve vodných roztocích při teplotě } 25^\circ\text{C)}$$

Kyselé roztoky **pH < 7**

Zásadité roztoky **pH > 7**

Zředěné roztoky:

$pH = -\log [H_3O^+]^+ \Rightarrow$ ve zředěných roztocích jsou aktivitní koeficienty přibližně jednotkové.

Existují 2 formy stupnice pH – stupnice definovaná pomocí aktivit a pomocí koncentrací:

1. **absolutní stupnice pH** – definovaná pomocí aktivit $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Je nutné zdůraznit, že ani aktivitní koeficient, ani aktivita iontu není přístupná přímému měření \Rightarrow **absolutní stupnice pH není přístupná přímému měření.**

2. **praktická (konvenční stupnice) pH** - je definovaná pomocí relativních koncentrací oxoniových kationtů, je tvořena sadou roztoků o definovaném pH, které jsou označeny jako standardy pH (pufry). Pufry jsou roztoky, které lze snadno a reprodukovatelně připravit a kterým byly po proměření připsány určité hodnoty pH. Praktická stupnice se absolutní stupnici velmi blíží, ale není s ní totožná. Při měření pH roztoku pH-metrem je nutné provádět kalibraci pomocí jednoho či dvou standardů pH.

Metody měření pH se dělí na instrumentální a vizuální:

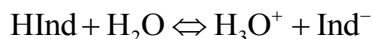
1. **vizuální metody**

- univerzální indikátorové pH papírky - proužky filtračního papíru napuštěné vhodným indikátorem nebo směsí indikátorů. Hodnotu pH určíme porovnáním zbarveného indikátorového papírku po jeho namočení do roztoku s definovanou barevnou stupnicí.
- acidobazické indikátory – viz kap. 2.6.3

2. **instrumentální metody měření** – přímá potenciometrie - měření elektromotorického napětí vhodně sestavených galvanických článků, které se převádí na stupnici pH-metru.

2.6.3 **Acidobazické indikátory**

- využívají se převážně k určení konce titrace (bodu ekvivalence) při neutralizačních titracích, dále jsou používány i pro orientační stanovení pH roztoků
- jsou to organická barviva, která reagují svým zbarvením na změnu koncentrace oxoniových iontů v roztoku - vykazují odtušnou absorpci světla
- rozmezí pH, ve kterém nastává barevná změna indikátoru, se nazývá **oblast barevného přechodu indikátoru** nebo **funkční oblast indikátoru**
- jednoduchý výklad barevných změn indikátoru podává teorie, kterou vypracoval německý chemik Ostwald
- považuje indikátory za slabé kyseliny nebo zásady, přičemž nedisociovaná forma indikátoru má jinou barvu než ionty indikátoru
- za předpokladu, že indikátor je slabá kyselina HInd (např. fenolftalein) pak nastává ve vodných roztocích částečná disociace



HInd.....nedisociovaný podíl indikátoru představuje jeho kyselou formu, které odpovídá jeho kyselému zbarvení.

Anion Ind^- zásaditá forma indikátoru se zásaditým zbarvením

Rovnovážná konstanta uvedené reakce je disociační konstanta indikátoru K_i , označuje se jako indikátorová konstanta:

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2 - 110)$$

$$-\log K_i = pK_i \quad \dots \text{indikátorový exponent.} \quad (2 - 111)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \cdot K_i \quad (2 - 112)$$

$$pH = pK_i - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = pK_i + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2 - 113)$$

\Rightarrow hodnota pK_i , charakterizuje hodnotu pH roztoku při stejném množství obou forem indikátoru

Přídavek kyseliny k roztoku kyselého indikátoru:

\Rightarrow vzrůst koncentrace iontů H_3O^+ (při konstantní teplotě je rovnovážná konstanta indikátoru konstantní) \Rightarrow zmenšení koncentrace zásadité formy indikátoru \Rightarrow posun rovnováhy doleva \Rightarrow vzrůst koncentrace kyselé formy indikátoru.

Přídavek zásady k roztoku kyselého indikátoru:

\Rightarrow pokles koncentrace H_3O^+ iontů \Rightarrow vzrůst koncentrace zásadité formy indikátoru \Rightarrow posun rovnováhy doprava ve směru zásadité formy Ind^- .

Určení bodu ekvivalence pomocí acidobazických indikátorů:

- bod ekvivalence se zjišťuje vizuálně pomocí změny barvy indikátoru, závisí na schopnosti našeho oka, jak dokáže rozeznat barevné odstíny (jak dokáže rozeznat barvy – individuální vnímání)
- barva indikátoru je určena tou formou, která převažuje

- pozorované zbarvení indikátoru je závislé na poměru koncentrací jeho zásadité a kyselé formy

- zavádí se veličina x , která je definována

$$x = \frac{\text{kyselé forma}}{\text{zásaditá forma}} = \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad (2 - 114)$$

$$[H_3O^+] = K_i \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = K_i \cdot x \quad (2 - 115)$$

$$pH = pK_i - \log x \quad (2 - 116)$$

Titrace kyseliny zásadou (zásada je titrační činidlo):

- použití indikátoru, který představuje slabou kyselinu, v kyselém prostředí tedy převažuje kyselá forma indikátoru HInd

- provádí se titrace, přidavek zásady, přiblížení k bodu ekvivalence

- bod ekvivalence je dán změnou barvy indikátoru

- oko postřehne změnu barvy, až když se vytvoří asi 10% druhé barevné formy, tedy při

poměru $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = x = \frac{0,9}{0,1} \approx 10 \Rightarrow$ lidské oko tedy postřehne změnu barvy indikátoru

přibližně při poměru $x \approx 10 \Rightarrow$ **lidské oko začíná vnímat barevný přechod při**

$$\underline{pH = pK_i - 1}$$

- dalším přidavkem titračního činidla barva zesiluje, oko přestává vnímat zesilování barvy,

když druhé barevné formy bude asi 90% \Rightarrow při poměru $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = x = \frac{0,1}{0,9} \cong 0,1 \Rightarrow$ **lidské**

oko přestává vnímat barevný přechod při $\underline{pH = pK_i + 1}$

- **barevný přechod indikátoru z jeho kyselé barevné formy do zásadité formy rozlišíme zrakem v rozmezí asi dvou jednotek pH \Rightarrow při stonásobné změně koncentrace oxoniových iontů**

- **rozmezí pH, ve kterém vnímáme barevnou změnu, se označuje funkční oblast indikátoru. Je široká přibližně dvě jednotky pH, a nemusí být symetrická kolem pK_i.**

- podobné vztahy platí také pro indikátory zásadité povahy, v nichž je nedisociovaná složka zásaditou formou a ionizovaná část je formou kyselou

- praktické doporučení - množství indikátoru v titrované směsi musí být tak malé, aby spotřeba odměrného činidla na převedení indikátoru v druhou formu byla zanedbatelná ve srovnání se spotřebou pro sledovanou složku.

Příklady acidobazických indikátorů užívaných v praxi, jejich zbarvení a oblast barevného přechodu:

indikátor	zbarvení v prostředí :		barevný přechod v oblasti pH
	kyselém	zásaditém	
methylová žluť	červené	žluté	2,9 – 4,0
methylová oranž	červené	žl.-oranž.	3,1 – 4,4
lakmus	červené	modré	5,0 – 8,0
thymolová modř	žluté	modré	8,0 – 9,6
fenolftalein	bez barvy	červ.-fialové	8,0 – 9,8

2.6.4 Slabé kyseliny a zásady

Slabé jednosytné kyseliny disociují podle schématu:



- ve zředěných vodných roztocích slabých elektrolytů lze aktivitu ztotožňovat s koncentrací, pro disociační konstantu proto platí

$$K_A = K'_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2 - 117)$$

K_A termodynamická disociační konstanta slabé kyseliny = konstanta acidity = míra kyselosti kyselin

K'_A koncentrační rovnovážná konstanta

α disociační stupeň slabé kyseliny – udává podíl z celkové koncentrace slabé kyseliny (slabého elektrolytu), v němž je kyselina (elektrolyt) ve formě svých iontů

c_r celková relativní molární koncentrace rozpuštěné kyseliny

$$c_r = [HA] + [A^-] = [HA] + [H_3O^+] \quad (2-118)$$

$$\alpha = \frac{c_r - [HA]}{c_r} = \frac{[H_3O^+]}{c_r} = \frac{[A^-]}{c_r} \quad (2-119)$$

$$[A^-] = [H_3O^+] = c_r \cdot \alpha \quad (2-120)$$

$$[HA] = c_r \cdot (1 - \alpha) \quad (2-121)$$

Proto pro rovnovážnou konstantu můžeme psát:

$$K_A = \frac{\alpha^2 \cdot c_r}{1 - \alpha} \quad (2-122)$$

Určení pH v roztocích slabé jednosytné kyseliny:

$[H_3O^+] = c_r \cdot \alpha \Rightarrow$ určení pH je dáno určením $\alpha \Rightarrow$ dvě základní možnosti:

a) řešení kvadratické rovnice pomocí vztahu (2-122) (přesnější postup)

$$\alpha^2 \cdot c_r + K_A \cdot \alpha - K_A = 0$$

$\alpha > 0 \Rightarrow$ význam má pouze kladný kořen

$$\alpha = \frac{-K_A + \sqrt{(K_A)^2 + 4c_r \cdot K_A}}{2c_r}$$

$$[H_3O^+] = c_r \cdot \alpha = c_r \cdot \frac{-K_A + \sqrt{(K_A)^2 + 4c_r \cdot K_A}}{2c_r}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_A + \sqrt{(K_A)^2 + 4c_r \cdot K_A}}{2} \quad (2-123)$$

b) výpočet α v nepříliš zředěném vodném roztoku kyseliny HA (zředěný roztok s koncentrací cca 10^{-1} - 10^{-2} mol.dm⁻³). Uvedený postup představuje méně přesný postup v porovnání s **a**), pro praktické výpočty však zcela vyhovující. Za uvedených podmínek platí:

$$\Rightarrow \alpha \ll 1 \Rightarrow [HA] \cong c_r \Rightarrow K_A = \alpha^2 \cdot c_r \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_r}}$$

$$[H_3O^+] = \alpha \cdot c_r = c_r \cdot \sqrt{\frac{K_A}{c_r}} = \sqrt{c_r \cdot K_A} \Rightarrow \underline{pH = 1/2 pK_A - 1/2 \log c_r} \quad (2-124)$$

Uvedený vztah je praktický a vyhovující pro výpočet pH ve zředěném vodném roztoku slabé kyseliny.

U zředěnějších roztoků jsou výsledky podle uvedené rovnice **b)** pouze orientační, přesnější hodnoty se určí pomocí postupu **a)**. **Při exaktních výpočtech je nutno dále zohlednit aktivitní koeficienty iontů.**

Hodnoty disociačních konstant kyselin jsou tabelovány a mohou sloužit jako kvantitativní měřítko pro dělení kyselin a zásad na středně silné, slabé a velmi slabé.

Středně silné: $K_A = 10^{-2} - 10^{-4}$

Slabé: $K_A = 10^{-5} - 10^{-9}$

Velmi slabé: $K_A \leq 10^{-10}$

Uvedené číselné meze nejsou v literatuře jednoznačné.

Slabé jednosytné zásady disociují podle schématu:



K_B disociační konstanta slabé zásady = konstanta bazicity = míra zásaditosti zásad

$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad (2 - 125)$$

$$\alpha = \frac{c_r - [B]}{c_r} = \frac{[BH^+]}{c_r} = \frac{[OH^-]}{c_r} \quad (2 - 126)$$

α stupeň disociace slabé jednosytné zásady

c_r celková relativní molární koncentrace rozpuštěné slabé zásady

$$c_r = [B] + [BH^+] \quad (2 - 127)$$

$$[BH^+] = [OH^-] = c_r \cdot \alpha \quad (2 - 128)$$

$$[B] = c_r \cdot (1 - \alpha) \quad (2 - 129)$$

$$\Rightarrow K_B = \frac{\alpha^2 \cdot c_r}{1 - \alpha} \quad (2 - 130)$$

Určení pH v roztocích slabé jednosytné zásady:

$$[OH^-] = c_r \cdot \alpha \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_v}{[OH^-]} = \frac{K_v}{c_r \cdot \alpha} \Rightarrow \text{určení pH je dáno určením } \alpha \Rightarrow \text{dvě}$$

základní možnosti:

a) řešení kvadratické rovnice pomocí vztahu (2 – 130) (přesnější postup)

$$\alpha^2 \cdot c_r + K_B \cdot \alpha - K_B = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_B + \sqrt{(K_B)^2 + 4c_r \cdot K_B}}{2c_r}$$

$\alpha > 0 \Rightarrow$ význam má pouze kladný kořen

$$[H_3O^+] = \frac{K_v}{c_r \cdot \alpha} = \frac{K_v}{c_r \cdot \frac{-K_B + \sqrt{(K_B)^2 + 4c_r \cdot K_B}}{2c_r}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{2K_v}{-K_B + \sqrt{(K_B)^2 + 4c_r \cdot K_B}} \quad (2 - 131)$$

b) výpočet α v nepříliš zředěném vodném roztoku zásady B (zředěný roztok s koncentrací cca 10^{-1} - 10^{-2} mol.dm⁻³). Uvedený postup představuje méně přesný postup v porovnání s **a)**, pro praktické výpočty však zcela vyhovující. Za uvedených podmínek platí:

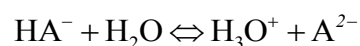
$$\Rightarrow \alpha \ll 1 \Rightarrow [B] = c_r \Rightarrow K_B = \alpha^2 \cdot c_r \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_B}{c_r}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_v}{[OH^-]} = \frac{K_v}{\alpha \cdot c_r} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_v}{c_r} \cdot \sqrt{\frac{c_r}{K_B}} = \frac{K_v}{\sqrt{c_r \cdot K_B}}$$

$$\Rightarrow \underline{pH = pK_v - 1/2 pK_B + 1/2 \log c_r} \quad (2 - 132)$$

Uvedený vztah je praktický a vyhovující pro výpočet pH ve zředěném vodném roztoku slabé zásady. U zředěnějších roztoků se musí vycházet z postupu **a)**, v rámci zcela přesného vyjádření je nutné zohlednit aktivitní koeficienty jednotlivých iontů.

Slabé dvojsytné kyseliny disociují podle schématu:



Pro disociační konstanty do 1. a 2. stupně platí:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]} \quad (2 - 133)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (2-134)$$

c_r celková relativní molární koncentrace rozpuštěné kyseliny

$$c_r = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2-135)$$

α_1 disociační stupeň kyseliny do 1. stupně

$$\Rightarrow \alpha_1 = \frac{c_r - [H_2A]}{c_r} \quad (2-136)$$

α_2 disociační stupeň kyseliny do 2. stupně

$$\Rightarrow \alpha_2 = \frac{c_r \cdot \alpha_1 - [HA^-]}{c_r \cdot \alpha_1} = \frac{[A^{2-}]}{c_r \cdot \alpha_1} \quad (2-137)$$

$$[H_2A] = c_r \cdot (1 - \alpha_1) \quad (2-138)$$

$$[HA^-] = c_r \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2) \quad (2-139)$$

$$[A^{2-}] = c_r \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \quad (2-140)$$

$$[H_3O^+] = c_r \cdot \alpha_1 + c_r \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 = c_r \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2) \quad (2-141)$$

Pro disociační konstanty dále platí:

$$K_1 = \frac{c_r \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2) \cdot c_r \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)}{c_r \cdot (1 - \alpha_1)} = \frac{c_r \cdot \alpha_1^2 \cdot (1 - \alpha_2^2)}{(1 - \alpha_1)} \quad (2-142)$$

$$K_2 = \frac{c_r \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2) \cdot c_r \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{c_r \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)} = \frac{c_r \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot (1 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_2)} \quad (2-143)$$

Zředěný vodný roztok dojsytné kyseliny se zředěním nikoliv mezním:

$$\Rightarrow \alpha_1 \ll 1 \Rightarrow K_1 = c_r \cdot \alpha_1^2 \quad (2-144)$$

$$\Rightarrow \alpha_2 \ll 1 \Rightarrow K_2 = c_r \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \quad (2-145)$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1}{c_r}} \quad (2-146)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_2}{c_r \cdot \alpha_1} = \frac{K_2}{c_r} \cdot \sqrt{\frac{c_r}{K_1}} = K_2 \cdot \sqrt{\frac{1}{c_r \cdot K_1}} \quad (2-147)$$

$$[H_3O^+] = c_r \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2) = c_r \cdot \sqrt{\frac{K_1}{c_r}} \cdot \left(1 + K_2 \cdot \sqrt{\frac{1}{c_r \cdot K_1}}\right) = \sqrt{c_r \cdot K_1} + K_2 \quad (2-148)$$

Často bývá disociační konstanta do 2. stupně značně menší než disociační konstanta do 1. stupně $\Rightarrow K_2 \ll K_1 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{c_r \cdot K_1}$. \Rightarrow dvojsytnou kyselinu můžeme považovat za jednosytnou s disociační konstantou K_1 .

2.6.5 Hydrolýza solí

- většina solí patří mezi silné elektrolyty, všechny soli však nepodléhají hydrolýze,
- soli silných kyselin a silných zásad prakticky nehydrolyzují, hydrolyzují soli silných kyselin a slabých zásad, soli slabých kyselin a silných zásad, soli slabých kyselin a slabých zásad,
- rozpustíme-li ve vodě sůl, jejíž jeden ion přísluší silnému elektrolytu (silné kyselině nebo zásadě) a druhý slabému elektrolytu (slabé zásadě nebo kyselině), dojde k úplné disociaci soli, neboť ionty příslušející silnému elektrolytu mohou existovat v roztoku pouze v iontové formě. Ionty příslušející slabému elektrolytu však mohou existovat jedině v rovnováze s nedisociovanými molekulami, a proto jich část zreaguje s molekulami vody a vznikne molekula slabé zásady nebo kyseliny,
- **hydrolýza je reakce iontu soli slabé kyseliny nebo slabé zásady s vodou, vzniká při ní slabý elektrolyt (slabá kyselina nebo slabá zásada) v nedisociovaném tvaru.**

Soli silných kyselin a slabých zásad

- příklad hydrolýzy NH_4Cl – silný elektrolyt, a proto disociuje úplně

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
- disociací této soli vznikne kation slabé zásady a anion silné kyseliny, kation slabé zásady reaguje s vodou a probíhá hydrolýza

$$NH_4^+ + H_2O \Leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$$
- hydrolýzu lze zapsat i ve formě souhrnné reakce

$$NH_4Cl + H_2O \Leftrightarrow NH_3 + H_3O^+ + Cl^-$$
- hydrolýze podléhá obecně kation slabé zásady BH^+

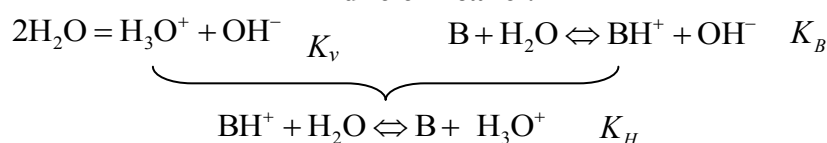
$$BH^+ + H_2O \Leftrightarrow B + H_3O^+$$

- z uvedených reakcí vyplývá, že soli tohoto typu reagují **kysele**.

Pro hydrolytickou konstantu K_H platí:

$$K_H = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[BH^+]} \quad (1 - 149)$$

Hydrolytická konstanta představuje sloučení rovnováh dvou dílčích reakcí:



Pro K_H dále platí:

$$K_H = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{[B] \cdot K_v}{[BH^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_v}{K_B} \quad (2 - 150)$$

⇒ čím je zásada slabší, tím více její soli hydrolyzují.

Stupeň hydrolyzy soli β - udává podíl z celkové koncentrace soli, která podlehla hydrolyze.

$$\beta = \frac{c_r - [BH^+]}{c_r} = \frac{[B]}{c_r} = \frac{[H_3O^+]}{c_r} \quad (2 - 151)$$

c_rcelková relativní molární koncentrace rozpuštěné soli

Pomocí stupně hydrolyzy můžeme vyjádřit relativní rovnovážné molární koncentrace a hydrolytickou konstantu K_H :

$$[H_3O^+] = c_r \cdot \beta, \quad (2 - 152)$$

$$[B] = c_r \cdot \beta, \quad (2 - 153)$$

$$[BH^+] = c_r \cdot (1 - \beta), \quad (2 - 154)$$

$$K_H = \frac{\beta^2 \cdot c_r}{(1 - \beta)}. \quad (2 - 155)$$

Určení pH ve vodném roztoku sledované soli:

$[H_3O^+] = c_r \cdot \beta \Rightarrow$ určení pH je dáno určením $\beta \Rightarrow$ dvě základní možnosti:

a) řešení kvadratické rovnice pomocí vztahu (2 – 155) (přesnější postup)

$$\beta^2 \cdot c_r + K_H \cdot \beta - K_H = 0$$

$$\beta = \frac{-K_H + \sqrt{(K_H)^2 + 4 \cdot c_r \cdot K_H}}{2 \cdot c_r}$$

$$[H_3O^+] = c_r \cdot \beta = c_r \cdot \frac{-K_H + \sqrt{(K_H)^2 + 4 \cdot c_r \cdot K_H}}{2 \cdot c_r}$$

$$[H_3O^+] = c_r \cdot \frac{-\frac{K_V}{K_B} + \sqrt{\left(\frac{K_V}{K_B}\right)^2 + 4 \cdot c_r \cdot \frac{K_V}{K_B}}}{2 \cdot c_r}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_V + \sqrt{(K_V)^2 + 4 \cdot c_r \cdot K_B \cdot K_V}}{2 \cdot K_B} \quad (2 - 156)$$

b) výpočet β v nepříliš zředěném vodném roztoku soli (zředěný roztok s koncentrací cca 10^{-1} - 10^{-2} mol.dm⁻³). Uvedený postup představuje méně přesný postup v porovnání s **a)**, pro praktické výpočty však zcela vyhovující. Za uvedených podmínek platí:

$$\beta \ll 1 \Rightarrow 1 - \beta \cong 1 \Rightarrow K_H = \beta^2 \cdot c_r = \frac{K_V}{K_B}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_V}{K_B \cdot c_r}} \Rightarrow \text{stupeň hydrolyzy je tím větší, čím je roztok zředěnější}$$

$$[H_3O^+] = c_r \cdot \beta = c_r \cdot \sqrt{\frac{K_V}{K_B \cdot c_r}} = \sqrt{\frac{c_r \cdot K_V}{K_B}} \quad (2 - 157)$$

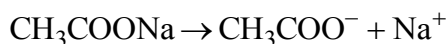
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \sqrt{\frac{c_r \cdot K_V}{K_B}} \quad (2 - 158)$$

$$pH = 1/2 pK_V - 1/2 pK_B - 1/2 \log c_r \quad (2 - 159)$$

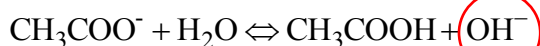
\Rightarrow roztok je tím kyselejší, čím větší je koncentrace soli a čím slabší je příslušná zásada

Soli silných zásad a slabých kyselin

- příklad hydrolyzy octanu sodného
- octan sodný disociuje úplně podle reakce



- disociací této soli vznikne anion slabé kyseliny a kation silné zásady, anion slabé kyseliny reaguje s vodou a probíhá hydrolyza



- hydrolyzu lze zapsat i ve formě souhrnné reakce



- hydrolyze podléhá obecně anion slabé kyseliny A^-

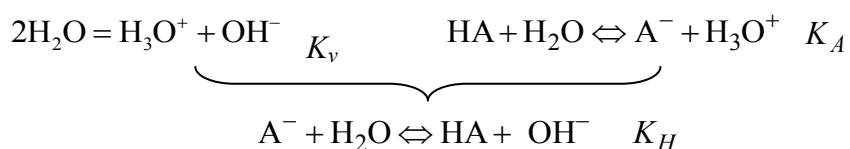


- z uvedených reakcí vyplývá, že soli tohoto typu reagují **zásaditě**

Pro hydrolytickou konstantu K_H platí:

$$K_H = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (2 - 160)$$

Hydrolytická konstanta představuje sloučení rovnováh dvou dílčích reakcí:



Pro K_H dále platí:

$$K_H = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}] \cdot K_v}{[\text{A}^-] \cdot \text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_v}{K_A} \quad (2 - 161)$$

⇒ čím je kyselina slabší, tím více její soli hydrolyzují.

Stupeň hydrolyzy soli β - udává podíl z celkové koncentrace soli, která podlehla hydrolyze.

$$\beta = \frac{c_r - [\text{A}^-]}{c_r} = \frac{[\text{HA}]}{c_r} = \frac{[\text{OH}^-]}{c_r} \quad (2 - 162)$$

c_rcelková relativní molární koncentrace rozpuštěné soli

Pomocí stupně hydrolyzy můžeme vyjádřit relativní rovnovážné molární koncentrace a K_H .

$$[\text{OH}^-] = c_r \cdot \beta, \quad (2 - 163)$$

$$[HA] = c_r \cdot \beta, \quad (2-164)$$

$$[A^-] = c_r \cdot (1 - \beta), \quad (2-165)$$

$$K_H = \frac{\beta^2 \cdot c_r}{(1 - \beta)}. \quad (2-166)$$

Určení pH ve vodném roztoku sledované soli:

$$[H_3O^+] = \frac{K_v}{c_r \cdot \beta} \Rightarrow \text{určení pH je dáno určením } \beta \Rightarrow \text{dvě základní možnosti:}$$

a) řešení kvadratické rovnice pomocí vztahu (2-166) (přesnější postup)

$$\beta^2 \cdot c_r + K_H \cdot \beta - K_H = 0$$

$$\beta = \frac{-K_H + \sqrt{(K_H)^2 + 4 \cdot c_r \cdot K_H}}{2 \cdot c_r}$$

$$K_H = \frac{K_v}{K_A}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{-K_v + \sqrt{(K_v)^2 + 4 \cdot c_r \cdot K_v \cdot K_A}}{2 \cdot c_r \cdot K_A}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_v}{c_r \cdot \beta} = \frac{K_v}{c_r \cdot \frac{-K_v + \sqrt{(K_v)^2 + 4 \cdot c_r \cdot K_v \cdot K_A}}{2 \cdot c_r \cdot K_A}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{2 \cdot K_A \cdot K_v}{-K_v + \sqrt{(K_v)^2 + 4 \cdot c_r \cdot K_v \cdot K_A}} \quad (2-167)$$

b) výpočet β v nepříliš zředěném vodném roztoku soli (zředěný roztok s koncentrací cca 10^{-1} - 10^{-2} mol.dm⁻³). Uvedený postup představuje méně přesný postup v porovnání s **a)**, pro praktické výpočty však zcela vyhovující. Za uvedených podmínek platí:

$$\beta \ll 1 \Rightarrow 1 - \beta \cong 1 \Rightarrow K_H = \frac{K_v}{K_A} = \beta^2 \cdot c_r$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_v}{K_A \cdot c_r}} \Rightarrow \text{stupeň hydrolýzy je tím větší, čím je roztok zředěnější}$$

Stupeň hydrolyzy soli β - udává podíl z celkové koncentrace soli, která podlela hydrolyze (za předpokladu, že stupeň hydrolyzy kationtu a aniontu je souměřitelný).

$$\beta = \frac{c_r - [A^-]}{c_r} = \frac{c_r - [BH^+]}{c_r} = \frac{[HA]}{c_r} = \frac{[B]}{c_r} \quad (2-171)$$

c_rcelková relativní molární koncentrace rozpuštěné soli

Pomocí stupně hydrolyzy můžeme vyjádřit relativní rovnovážné molární koncentrace a K_H :

$$[HA] = [B] = c_r \cdot \beta, \quad (2-172)$$

$$[A^-] = [BH^+] = c_r \cdot (1 - \beta), \quad (2-173)$$

$$K_H = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2}. \quad (2-174)$$

Určení pH ve vodném roztoku sledované soli:

- nepříliš zředěný vodný roztok soli (zředěný roztok s koncentrací cca 10^{-1} - 10^{-2} mol.dm⁻³) - za uvedených podmínek platí:

$$\beta \ll 1 \Rightarrow 1 - \beta \cong 1 \Rightarrow K_H = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2} \cong \beta^2 \Rightarrow \beta = \sqrt{K_H} \Rightarrow \text{stupeň hydrolyzy nezávisí na}$$

koncentraci soli

Pro rovnovážnou konstantu acidity slabé jednosytné kyseliny platí:



$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (2-175)$$

$$[H_3O^+] = K_A \cdot \frac{[A^-]}{[HA]} = K_A \cdot \frac{c_r \cdot \beta}{c_r \cdot (1 - \beta)} \cong K_A \cdot \beta \quad (2-176)$$

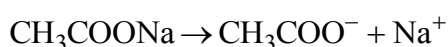
$$[H_3O^+] = K_A \cdot \sqrt{K_H} = K_A \cdot \sqrt{\frac{K_v}{K_A \cdot K_B}} = \sqrt{\frac{K_A \cdot K_v}{K_B}} \quad (2-177)$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \sqrt{\frac{K_A \cdot K_v}{K_B}} = 1/2 pK_v + 1/2 pK_A - 1/2 pK_B \quad (2-178)$$

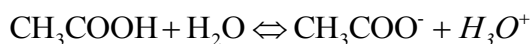
\Rightarrow výsledné pH roztoku soli závisí na poměru mezi disociační konstantou kyseliny a zásady, nezávisí na koncentraci soli. Je-li silnější složkou kyselina, je reakce roztoku soli kyselá a naopak. Tento postup je pro praktické výpočty vyhovující.

2.6.6 Pufry

- existuje řada ekvivalentů uvedeného pojmu - ústojné roztoky, tlumiče pH, regulátory pH
- existuje řada definic - roztoky elektrolytů, které po přidání kyseliny nebo zásady mění své pH jen velmi nepatrně - roztoky elektrolytů, které mají schopnost tlumit výkyvy pH, které by vznikly přidáním kyselin nebo zásad - roztoky elektrolytů, které jsou schopny udržovat v určitém rozmezí stabilní pH po přidání silné kyseliny nebo zásady do systému
- klasickým přídatkem pufrů je tzv. octanový pufr, který je tvořen kyselinou octovou a octanem sodným
- octan sodný je silný elektrolyt a v roztoku zcela disociuje



Kyselina octová je slabý elektrolyt a disociuje jen částečně:



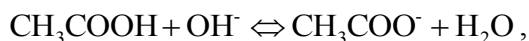
$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (2 - 179)$$

Přídavek silné kyseliny k roztoku pufru \Rightarrow vzrůst koncentrace H_3O^+ \Rightarrow porušení

disociační rovnováhy kyseliny octové \Rightarrow zmenšení poměru $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ \Rightarrow přídavek

kyseliny vyvolá reakci $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ **přídavek H_3O^+ se spotřeboval v uvedené reakci, což má za následek mnohem menší změnu pH než v nepufrovaném roztoku.**

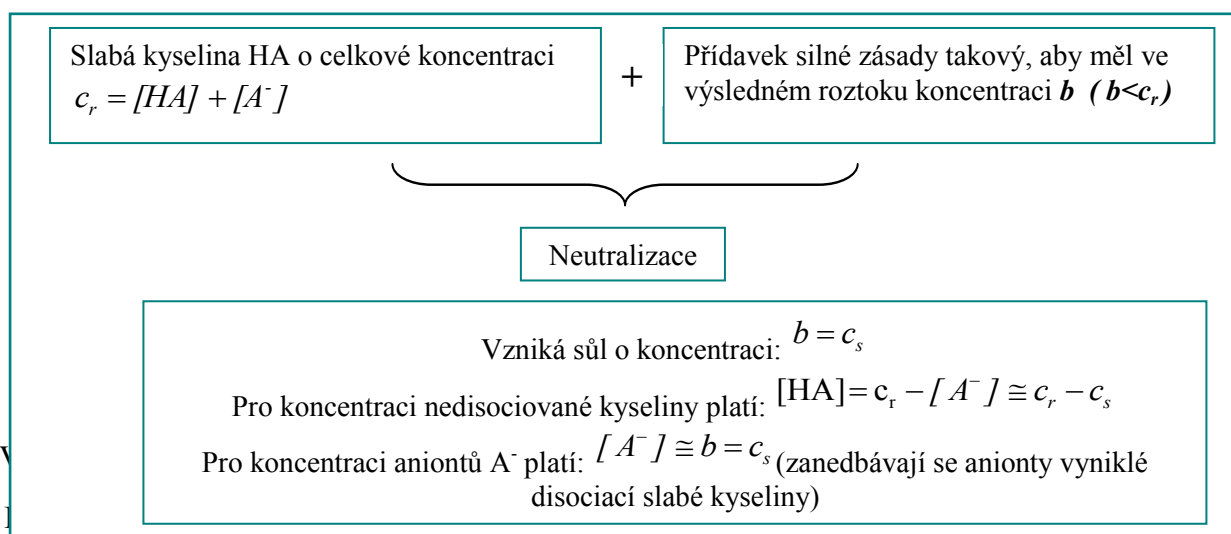
Přídavek silné zásady k roztoku pufru - přidané ionty se spotřebovávají uvedenou reakcí



a proto dochází k velmi malé změně pH roztoku.

Pufry – se rozdělují na kyselé a zásadité:

a) **kyselé pufry** – slabá kyselina a její sůl se silnou zásadou



$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+] \cdot c_s}{c_r - c_s} \quad (2 - 180)$$

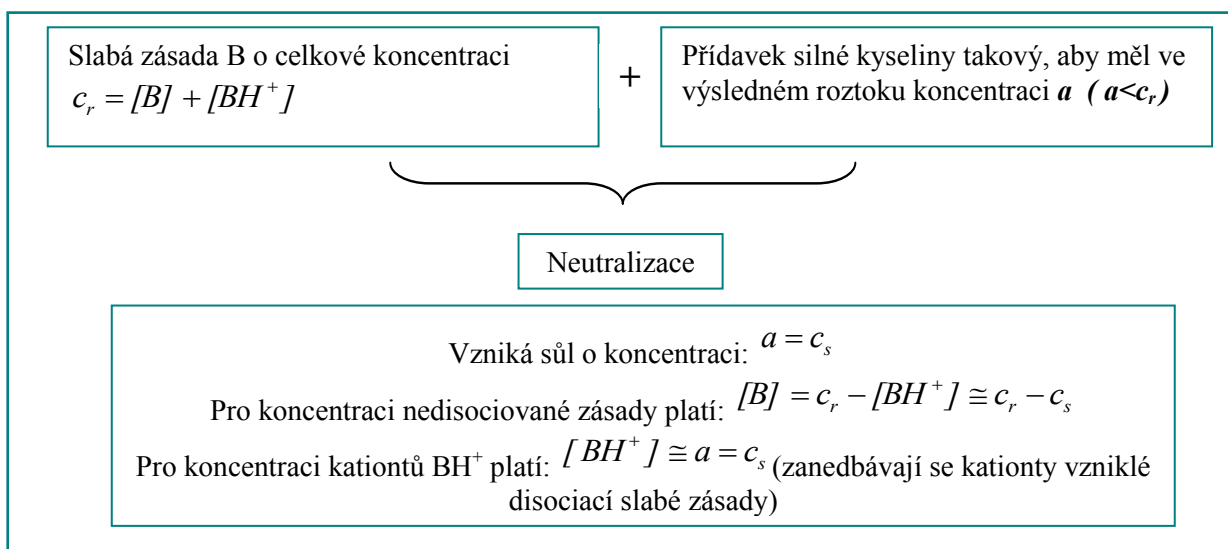
$$[H_3O^+] = K_A \frac{c_r - c_s}{c_s} \quad (2 - 181)$$

Po zlogaritmování a úpravě dostáváme:

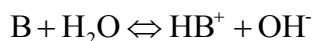
$$pH = pK_A + \log \frac{c_s}{c_r - c_s} = pK_A + \log \frac{c_{soli}}{c_{kyseliny}} \quad (2 - 182)$$

⇒ Henderson - Hasselbachova rovnice - tento vztah představuje rovnici pro výpočet pH kyselého pufru (zjednodušení – byla zanedbána hydrolyza soli).

b) zásadité pufrů – slabá zásada a její sůl se silnou kyselinou



V roztoku zásaditého pufru se uplatňuje disociační rovnováha:



Pro konstantu bazicity platí:

$$K_B = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]} = \frac{c_s.[OH^-]}{(c_r - c_s)} = \frac{c_s.K_v}{(c_r - c_s).[H_3O^+]} \quad (2 - 183)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_v}{K_B} \cdot \frac{c_s}{(c_r - c_s)} \quad (2 - 184)$$

$$pH = pK_v - pK_B + \log \frac{c_r - c_s}{c_s} = pK_v - pK_B + \log \frac{c(\text{zásady})}{c(\text{solí})} \quad (2 - 185)$$

⇒ **Henderson - Hasselbachova rovnice** - tento vztah představuje rovnici pro výpočet pH zásaditého pufru (zjednodušení – byla zanedbána hydrolýza soli).

Pufrační kapacita C_β - vyjadřuje účinnost pufru :

- představuje látkové množství kyseliny nebo zásady, které vyvolá v 1 dm³ roztoku jednotkovou změnu pH

- matematicky je definována vztahem:

$$C_\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH} \quad (2 - 186)$$

dpH je změna pH způsobená přidávkem malého množství zásady db nebo malého množství kyseliny da

a) **uvažujme kyselý pufr – pro pH pufru platí podle rovnice (2 - 182):**

$$pH = pK_A + \log \frac{c_s}{c_r - c_s} = pK_A + \log \frac{b}{c_r - b}$$

$$\ln x = \log x \cdot \ln 10$$

$$\Rightarrow 2,303 \cdot pH = 2,303 \cdot pK_A + \ln \frac{b}{c_r - b}$$

- derivace $\frac{dpH}{db} = ?$

$$\frac{dpH}{db} = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{c_r - b}{b} \cdot \frac{c_r - b - b \cdot (-1)}{(c_r - b)^2}$$

$$\frac{dpH}{db} = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{c_r}{b \cdot (c_r - b)}$$

$$C_\beta = \frac{db}{dpH} = 2,303 \cdot \frac{b \cdot (c_r - b)}{c_r} = 2,303 \cdot b \cdot \left(1 - \frac{b}{c_r}\right) = 2,303 \cdot c_s \cdot \left(1 - \frac{c_s}{c_r}\right) \quad (2 - 187)$$

⇒ pufrační kapacita kyselého pufru závisí na složení pufru – na vzájemném poměru mezi koncentrací slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou.

b) uvažujme zásaditý pufr – pro pH pufru platí podle rovnice (2 – 185):

$$pH = pK_v - pK_B + \log \frac{c_r - c_s}{c_s} = pK_v - pK_B + \log \frac{c_r - a}{a}$$

$$2,303 pH = 2,303 pK_v - 2,303 pK_B + \ln \frac{c_r - a}{a}$$

- derivace $\frac{dpH}{da} = ?$

$$\frac{dpH}{da} = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{a}{c_r - a} \cdot \frac{(-1) \cdot a - (c_r - a)}{(a)^2}$$

$$\frac{dpH}{da} = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{(-c_r)}{(c_r - a) \cdot a}$$

$$C_\beta = -\frac{da}{dpH} = 2,303 \cdot a \cdot \left(1 - \frac{a}{c_r}\right) = 2,303 \cdot c_s \cdot \left(1 - \frac{c_s}{c_r}\right) \quad (2 - 188)$$

⇒ pufrační kapacita zásaditého pufru závisí na složení pufru - na vzájemném poměru mezi koncentrací slabé zásady a její soli se silnou kyselinou.

Stanovení maximální hodnoty pufrační kapacity:

a) kyselý pufr – pufrační kapacita kyselého pufru závisí na koncentraci soli ⇒ je třeba určit koncentraci soli, při které dosáhne pufrační kapacita maxima ⇒ derivace rovnice (2 – 187) pro pufrační kapacitu podle c_s ⇒ **hodnota derivace v bodě maxima je rovna nule**

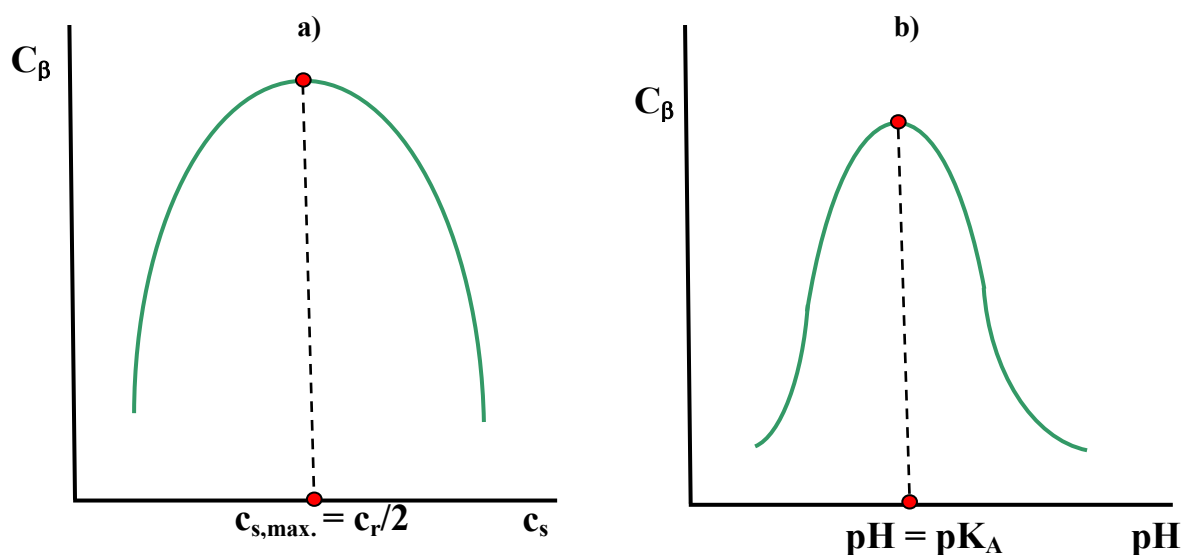
$$\frac{dC_\beta}{dc_s} = \frac{d\left[2,303 c_s \cdot \left(1 - \frac{c_s}{c_r}\right)\right]}{dc_s}$$

$$\frac{dC_{\beta}}{dc_s} = 2,303 - 2,2,303 \cdot \frac{c_s}{c_r} = 2,303 \cdot \left(1 - \frac{2c_s}{c_r}\right)$$

$$2,303 \cdot \left(1 - \frac{2c_{s,\max.}}{c_r}\right) = 0$$

$$\Rightarrow c_r = 2c_{s,\max.} \Rightarrow c_{s,\max.} = b_{\max.} = \frac{c_r}{2} \quad (2 - 189)$$

\Rightarrow maximální pufrací kapacitu má pufr, je-li slabá kyselina právě z poloviny ztitrována \Rightarrow maximální pufrací kapacitu má pufr, ve kterém je poměr kyselé (slabé kyseliny) a zásadité složky (soli) 1:1, pro pH tohoto pufru platí $pH = pK_A$.



Obr.40 a) Závislost pufrací kapacity na složení kyselého pufru

b) Závislost pufrací kapacity na pH kyselého pufru

b) zásaditý pufr – pufrací kapacita zásaditého pufru závisí na koncentraci soli \Rightarrow je třeba určit koncentraci soli, při které dosáhne pufrací kapacita maxima \Rightarrow derivace rovnice (2 – 188) pro pufrací kapacitu podle $c_s \Rightarrow$ **hodnota derivace v bodě maxima je rovna nule**

$$\frac{dC_{\beta}}{dc_s} = \frac{d\left[2,303 \cdot c_s \cdot \left(1 - \frac{c_s}{c_r}\right)\right]}{dc_s}$$

$$\frac{dC_{\beta}}{dc_s} = 2,303 - 2,303 \cdot 2 \cdot \frac{c_s}{c_r} = 2,303 \cdot \left(1 - \frac{2c_s}{c_r}\right)$$

$$2,303 \cdot \left(1 - \frac{2c_{s,\max.}}{c_r}\right) = 0$$

$$a_{\max.} = c_{s,\max.} = \frac{c_r}{2} \quad (2 - 190)$$

⇒ maximální pufrací kapacitu má zásaditý pufr, ve kterém slabá zásada je právě z poloviny ztitrována ⇒ maximální pufrací kapacitu má pufr, ve kterém je poměr zásadité a kyselé složky

1:1. Pro pH tohoto pufru platí: $pH = pK_v - pK_B$.

Použití pufrů:

- udržování konstantní hodnoty pH v rámci různých chemických technologických procesů
- kalibrace pH metrů
- biochemické děje, lékařství, aj.



Řešené úlohy

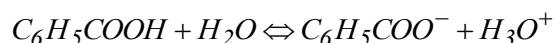
Příklad 2.6.1

Vypočítejte kolik gramů kyseliny benzoové je obsaženo v 1 dm³ roztoku, jestliže je disociována z 1,5 %.

$$pK_{C_6H_5COOH} = 4,2 \quad M_{C_6H_5COOH} = 122,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

♦ Řešení

Kyselina benzoová patří mezi slabé jednosytné kyseliny, pro disociační konstantu platí:



$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_r}{1 - \alpha}$$

$$pK_A = 4,2 \Rightarrow K_A = 10^{-4,2} = 6,3095 \cdot 10^{-5}$$

$$6,3095 \cdot 10^{-5} = \frac{0,015^2 \cdot c_r}{1 - 0,015} \Rightarrow c_r = 0,2762 \Rightarrow c_{C_6H_5COOH} = 0,2762 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$m_{C_6H_5COOH} = 0,2762 \cdot 122,2 = 33,75 \text{ g}$$

Příklad 2.6.2

Z octanu sodného a kyseliny octové máme připravit pufr o pH=3,85. Vypočítejte, kolik g bezvodého octanu sodného máme přidat při 25°C do 500 ml kyseliny octové o koncentraci 0,05 mol.dm⁻³ při zanedbání objemové změny. $M_{CH_3COONa} = 82,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $pK_{CH_3COOH} = 4,76$.

♦ Řešení

Pro pH kyselého pufru platí:

$$pH = pK_A + \log \frac{c_{\text{solí}}}{c_{\text{kyseliny}}}$$

$$3,85 = 4,76 + \log \frac{c_s}{0,05} \Rightarrow c_s = 6,15 \cdot 10^{-3}$$

Přidavek octanu sodného: $0,5 \cdot 6,15 \cdot 10^{-3} \cdot 82,03 = 0,25 \text{ g}$

Příklad 2.6.3

Jaké je pH pufru připraveného při teplotě 25°C smícháním 100 ml kyseliny benzoové o koncentraci 0,01 mol.dm⁻³ a 5 ml hydroxidu sodného o koncentraci 0,1 mol.dm⁻³? Jaké by bylo pH pufru v případě, kdybychom místo hydroxidu použili bezoan sodný stejné koncentrace. $pK_{C_6H_5COOH} = 4,2$

♦ Řešení

Pro pH kyselého pufru platí:

$$pH = pK_A + \log \frac{c_s}{c_r - c_s} = pK_A + \log \frac{c_{\text{solí}}}{c_{\text{kyseliny}}}$$

Výpočet pH v roztoku, který vznikl smícháním kyseliny benzoové a hydroxidu sodného:

$$pH = 4,2 + \log \frac{5 \cdot 0,1 / 105}{(100 \cdot 0,01 - 5 \cdot 0,1) / 105} = 4,2$$

Výpočet pH v roztoku, který vznikl smícháním kyseliny benzoové a benzoanu sodného:

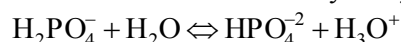
$$pH = 4,2 + \log \frac{5 \cdot 0,1 / 105}{100 \cdot 0,01 / 105} = 3,90$$

Příklad 2.6.4

Pufry byl připraven smícháním 100 ml roztoku NaH₂PO₄ o koncentraci 0,1 mol.dm⁻³ a 100 ml roztoku Na₂HPO₄ o koncentraci 0,2 mol.dm⁻³. Vypočtete pH výsledného roztoku, je-li disociační konstanta H₃PO₄ do 2. stupně rovna 6,16 · 10⁻⁸.

♦ Řešení

Pro disociační rovnováhu kyseliny fosforečné do 2. stupně platí:



$$K_{H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}} = 6,16 \cdot 10^{-8} \Rightarrow pK_{H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}} = -\log 6,16 \cdot 10^{-8} = 7,21$$

Pro pH fosfátového pufru platí:

$$pH = pK_{H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}} + \log \frac{c_{\text{solí}}}{c_{\text{kyseliny}}} = pK_{H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}} + \log \frac{c_{Na_2HPO_4}}{c_{NaH_2PO_4}}$$

$$pH = 7,21 + \log \frac{100 \cdot 0,2 / 200}{100 \cdot 0,1 / 200} = 7,51$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Výklad pojmu kyselina, zásada. Možnosti stanovení pH – acidobazické indikátory. Disociace slabých kyselin a zásad. Hydrolyza solí a její vliv na pH roztoku solí. Pufry, jejich klasifikace a pufrační kapacita.



Otázky k probranému učivu

1. Definujte pojmy kyselina, zásada.
2. Charakterizujte možnosti stanovení pH.
3. Uveďte termodynamický popis disociace slabých kyselin a zásad.
4. Popište hydrolyzu solí.
5. Definujte pufrý a jejich vlastnosti.

2.7. Elektrody



Čas ke studiu: 6 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat pojem elektroda, elektrodový, oxidačně-redukční, membránový a kapalinový potenciál
- aplikovat Nernstovou a Nernst – Petersovou rovnici pro potenciál
- sledovat závislost potenciálu elektrody na teplotě a složení
- charakterizovat klasifikaci elektrod
- popsat materiálové složení elektrod a elektrodové děje



Výklad

2.7.1 Potenciály v elektrochemii

Elektrodový potenciál - potenciál na rozhraní mezi kovovým a elektrolytickým vodičem = potenciál na rozhraní mezi kovem a vodným roztokem soli kovu = potenciál elektrody (poločlánku) Me^{z+}/Me

- Meobecný kov Me^{z+} kation kovu v roztoku
- v této soustavě probíhají protichůdné děje
- podle starších Nernstových představ můžeme protichůdné děje popsat velmi názorně takto:

a) **Přechod kovu do roztoku** - kov má určitý tzv. elektrolytický rozpouštěcí tlak = síla, která uvolňuje kationty kovu do roztoku \Rightarrow čím je větší, tím snadněji je kation uvolňován \Rightarrow kov má snahu se rozpouštět a vysílat své ionty do roztoku.

Krystalická mřížka kovu je složená z kladných iontů, mezi kterými se volně pohybují elektrony – do roztoku přecházejí kationty, elektrony zůstávají v kovu a brzdí elektrostatickými silami přechod kovu do roztoku

Ušlechtilé kovy - rozpouštěcí tlak malý

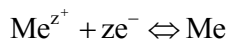
Neušlechtilé kovy – rozpouštěcí tlak je velký

Reakce při přechodu kovu do roztoku : $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z\text{e}^-$

b) **Přechod kationtů kovu z roztoku na kov** - proti elektrolytickému rozpouštěcímu tlaku působí osmotický tlak iontů v roztoku (opačný pochod než elektrolytický rozpouštěcí tlak) – je to síla, která vyvolává přechod iontů z roztoku do kovu - kationty kovu, které jsou v roztoku, mají snahu se na povrchu kovu usadit a začlenit se do krystalické mřížky kovu. Tento pochod však brzdí elektrostatické síly, kterými působí na kationty přebytek aniontů v roztoku

Reakce při přechodu kationtu na kov: $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$

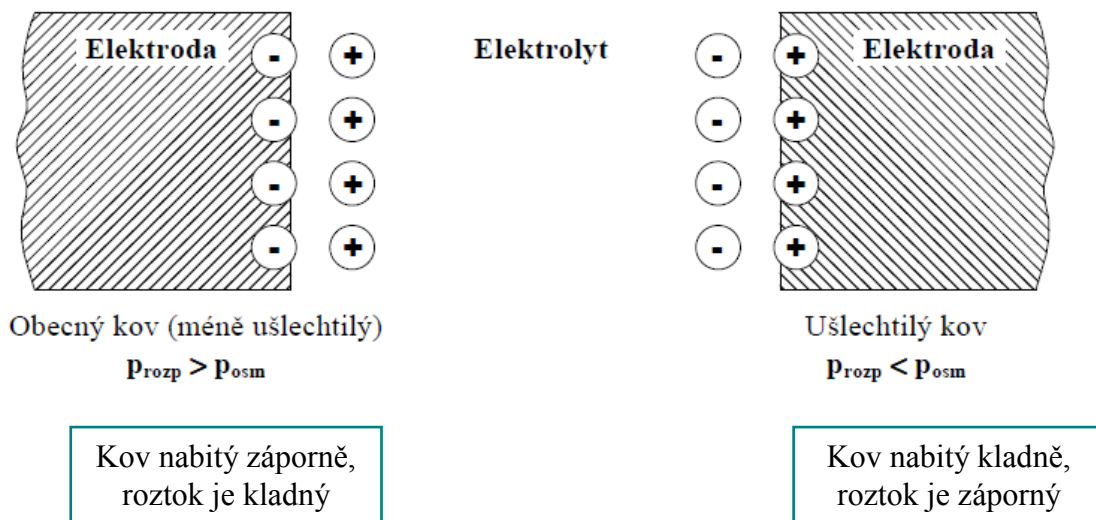
Uvedené protichůdné děje probíhají tak dlouho, dokud se neustaví fázová rovnováha \Rightarrow při dosažení této rovnováhy je rychlost přechodu kationtů do roztoku stejná jako rychlost přechodu kationtu z roztoku do kovu



\Rightarrow na rozhraní mezi kovem a roztokem vzniká **elektrická dvojrstva**.

Odvození vztahu pro elektrodový potenciál:

- je-li elektrolytický rozpouštěcí tlak velký, kov se nabíjí záporně, je-li elektrolytický rozpouštěcí tlak daného kovu malý, kov se nabíjí kladně – viz obr.41



Obr. 41 Schématické znázornění poměrů při ponoření kovu do roztoku

⇒ na rozhraní mezi kovem a roztokem se vytvoří rozdíl elektrických potenciálů, který se nazývá **elektroodový potenciál**

Odvození vztahu pro elektroodový potenciál:

- pokud procházejí fázovým rozhraním nenabitě částice je rovnováha dána rovností chemických potenciálů. Pokud procházejí fázovým rozhraním nabitě částice, je rovnováha dána rovností elektrochemických potenciálů kovu v kapalně a tuhé fázi. Elektrochemický potenciál se značí symbolem μ_i' .

- elektrochemický potenciál je definován jako součet chemického potenciálu μ_i daného iontu **i** v elektrodě nebo v roztoku a výrazu $|z_i| \cdot F \cdot \varphi_i$, který představuje elektrickou práci, spojenou s převedením náboje $|z_i| \cdot F$, příslušejícího jednomu molu iontu **i** z nulového potenciálu na elektrický potenciál φ_i v kovové nebo v kapalně fázi.

- pro tuhou fázi platí:

$$(\mu_i')_s = (\mu_i)_s + |z_i| \cdot F \cdot (\varphi_i)_s = (\mu_i^o)_s + RT \ln(a_i)_s + |z_i| \cdot F \cdot (\varphi_i)_s \quad (2 - 191)$$

- pro kapalnou fázi platí

$$(\mu_i')_l = (\mu_i)_l + |z_i| \cdot F \cdot (\varphi_i)_l = (\mu_i^o)_l + RT \ln(a_i)_l + |z_i| \cdot F \cdot (\varphi_i)_l \quad (2 - 192)$$

μ_i^o standardní chemický potenciál iontu **i** v dané fázi

$(a_i)_l$ aktivita iontu v kapalně fázi

$(a_i)_s$ aktivita iontu v kovové fázi

z_i nábojové číslo iontu

- v rovnováze platí rovnost elektrochemických potenciálů

$$(\mu_i')_s = (\mu_i')_l \quad p, T = \text{konst.} \quad (2 - 193)$$

z_i nábojové číslo iontu

Úpravou rovnic (2 - 191) a (2 - 192) lze získat:

$$(\varphi_i)_s - (\varphi_i)_l = \frac{(\mu_i^o)_l - (\mu_i^o)_s}{z_i \cdot F} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_i)_l}{(a_i)_s} \quad (2 - 194)$$

$(a_i)_l$ aktivita iontu v kapalně fázi

$(a_i)_s$ aktivita iontu v kovové fázi

- potenciálový rozdíl na levé straně rovnice představuje **elektrodotový potenciál** a značí se E_i

$$\Rightarrow E_i = (\varphi_i)_s - (\varphi_i)_l$$

- výraz $\frac{(\mu_i^o)_l - (\mu_i^o)_s}{|z_i| \cdot F}$ představuje standardní elektrodotový potenciál E_i^o

- z uvedených vztahů vyplývá:

$$E_i = E_i^o + \frac{RT}{|z_i| \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_i)_l}{(a_i)_s} \quad (2 - 195)$$

- protože kov představuje čistou fází, platí pro **elektrodotový potenciál Nernstův vztah**

$$E_i = E_i^o + \frac{RT}{|z_i| \cdot F} \ln (a_i)_l \quad (2 - 196)$$

- pro rozhraní mezi kovem Me a roztokem soli kovu s kationty Me^{z+} lze psát Nernstův vztah ve tvaru:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^o + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln a_{Me^{z+}} \quad [V] \quad (2 - 197)$$

Pro zředěné roztoky při 25°C platí:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^o + \frac{0,059}{z} \cdot \log [Me^{z+}] \quad (2 - 198)$$

z.....počet vyměněných elektronů při elektrodotové reakci

$E_{Me^{z+}/Me}^o$ standardní elektrodotový potenciál - je definován jako potenciál elektrodoty při jednotkových aktivitách všech složek účastnících se elektrodotové reakce při zvolené standardní teplotě 25°C.

Samotný elektrodotový potenciál nelze experimentálně stanovit. Absolutní hodnotu elektrodotových potenciálů nelze změřit \Rightarrow východisko \Rightarrow srovnáme potenciál daného poločlánku s referentním poločlánkem.

\Rightarrow změříme rozdíl potenciálů - určíme EMN (elektromotorické napětí) mezi poločlánkem typu Me^{z+}/Me a referentním poločlánkem.

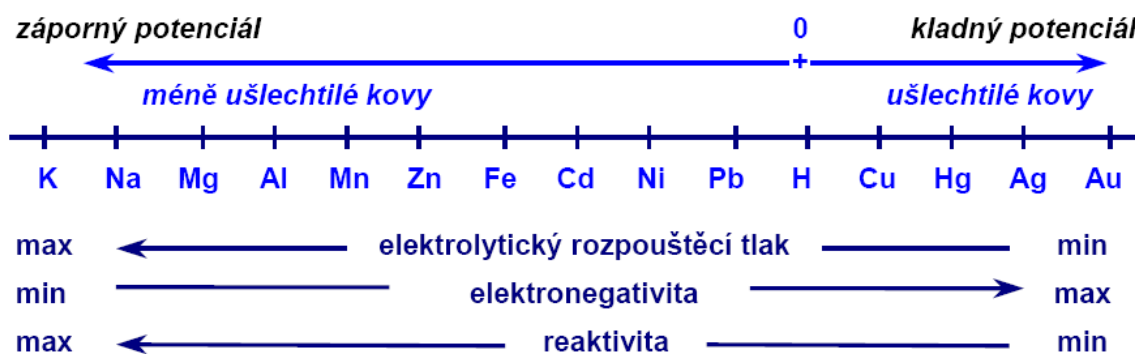
Referentním poločlánkem, k němuž jsou vztaženy všechny elektrodotové potenciály je standardní vodíková elektrodot (SVE). **SVE je platina potažená platinovou černí**, je sycena vodíkem při parciálním tlaku vodíku 101325 Pa a je ponořena do roztoku kyseliny

s jednotkovou aktivitou oxoniových kationtů. Potenciál standardní vodíkové elektrody je při všech teplotách na základě konvence rovný nule.

⇒ **elektrodotový potenciál je potenciál poločlánku Me^{z+}/Me vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě ⇒ elektrodotové potenciály jsou relativní potenciály (potenciály ve vodíkové škále).**

Naměřenému elektrodotovému potenciálu je však nutné přiřadit určité znaménko – tj. dohodnout se, zda na uvedeném poločlánku bude probíhat oxidační nebo redukční děj. Podle Stockholmské konvence z roku 1953 se pod pojmem elektrodotový potenciál rozumí vždy pouze redukční potenciál, tedy potenciál pro pochody redukční ⇒ elektrodotový potenciál představuje elektromotorické napětí článku, kdy na standardní vodíkové elektrodě dochází k anodické oxidaci a na poločlánku Me^{z+}/Me dochází ke katodické redukcii.

Seřazením kovů podle hodnoty standardního elektrodotového potenciálu vznikne elektrochemická řada napětí kovů

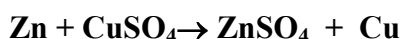


Řada začíná alkalickými kovy, pokračuje kovy alkalických zemin – tedy kovy nejméně ušlechtilými, kovy s největší schopností uvolňovat elektrony, kovy, které se snadno oxidují, jsou silnými redukčními činidly - kovy elektronejpozitivnější – kovy se záporným standardním elektrodotovým potenciálem.

Na opačném konci řady jsou kovy ušlechtilé, s kladným potenciálem, s malou snahou přecházet v ionty – Ag, Au, Pt, Cu. Uprostřed této řady se nachází vodík s nulovou hodnotou potenciálu.

Důsledky, které vyplývají z řady napětí kovů:

1. Méně ušlechtilé kovy vytěsňují z vodného roztoku kationty ušlechtilejších kovů - např. při ponoření Zn plechu do roztoku CuSO_4 – probíhá reakce:



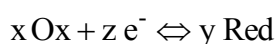
Uvedený děj se také označuje jako **cementace** – vytěsnění ušlechtilejšího kovu méně ušlechtilým kovem. **Nachází uplatnění v hydrometalurgii při separaci ušlechtilých kovů z odpadních roztoků.**

2. Kovy vlevo od vodíku se snadněji rozpouštějí v kyselinách a uniká plynný vodík.
3. Čím je kov méně ušlechtilý, tím je reakce intenzivnější.
4. Korozní vlastnosti – kovy neušlechtilé jsou méně korozně odolné než kovy ušlechtilejší, (výjimky - některé neušlechtilé kovy vykazují korozní odolnost, protože se pasivují - pokrývají se odolnou oxidickou vrstvou, např. zinek).

Redoxní (oxidačně - redukční) potenciál - je potenciál elektrody, která má v kapalně fázi ionty téže látky ve dvou různých oxidačních stupních – je to **potenciál oxidačně-redukční elektrody**. **Oxidačně-redukční elektroda** je elektroda tvořená inertním kovem (Pt, Au), která je ponořena do roztoku dvou různých oxidačních forem téže látky. Inertní kov slouží pouze jako zprostředkovatel výměny elektronů mezi oběma formami.

V podstatě je potenciál každé elektrody oxidačně-redukční, název se však užívá pro **oxidačně-redukční elektrodu**, kde elektrodová reakce probíhá mezi jednotlivými formami složky v kapalném roztoku.

Mezi oxidovanou a redukovanou formou v roztoku se ustavuje rovnováha:



Hodnotu redoxního potenciálu udává Nernst – Petersova rovnice:

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{Ox}})^x}{(a_{\text{Red}})^y} \quad [\text{V}] \quad (2 - 199)$$

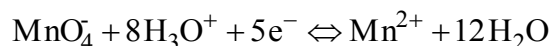
$E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ}$ standardní redoxní potenciál, je definován jako potenciál indiferentní elektrody při teplotě 25°C, která je ponořena do roztoku, v němž aktivity iontů ve vyšším a nižším oxidačním stupni se sobě rovnají.

S rostoucím $E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ}$ roste oxidační schopnost látky a opačně.

Pro zředěné roztoky při 25°C platí:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{[Ox]^x}{[Red]^y} \quad (2 - 200)$$

V případě složitějších redox-systémů může redoxní potenciál záviset na pH roztoku:



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (2 - 201)$$

Absolutní hodnotu redoxních potenciálů nelze změřit, lze experimentálně stanovit pouze elektromotorické napětí mezi poločlánkem Ox/Red a referentním poločlánkem – nejrozšířenějším referentním poločlánkem je standardní vodíková elektroda. \Rightarrow proto redoxní potenciál představuje relativní potenciál, stejně jako elektrodový potenciál, je to potenciál ve vodíkové škále a je podle konvence definován pro pochody redukční.

Kapalinový potenciál (difúzní potenciál) – vytváří se na rozhraní mezi dvěma různě koncentrovanými roztoky téhož elektrolytu, dále mezi dvěma různými elektrolyty téže koncentrace, nebo mezi dvěma různými elektrolyty různé koncentrace, které jsou odděleny membránou, která propouští všechny ionty. Tato membrána, která propouští všechny ionty, se označuje jako **diafragma**.

Příčinou kapalinového potenciálu je nestejná rychlost difúze iontů, pohybujících se z míst vyšší koncentrace do míst s nižší koncentrací \Rightarrow **příčinou jsou rozdílná převodová čísla iontů**.

Membránový potenciál – vytváří se na rozhraní dvou roztoků elektrolytů, které jsou odděleny polopropustnou membránou, která je nestejně propustná pro jednotlivé ionty na obou stranách membrány. Tato membrána se označuje jako elektrochemická membrána. Elektrochemické membrány jsou základní součástí iontově selektivních elektrod.

2.7.2 Elektrody a jejich klasifikace

Elektroda (poločlánek) je elektrochemický systém skládající se alespoň ze dvou fází, z nichž jedna je vodič 1. třídy a druhá je vodič 2. třídy, mezi kterými probíhá elektrodový děj. Elektrodový děj je reakce mezi složkami fází, jejímž výsledkem je přechod elektrického

náboje mezi fázemi. Výměna náboje mezi fázemi je spojena s homogenní nebo heterogenní elektrodovou reakcí. Na výstavbě elektrody se mohou podílet látky tuhé, kapalné, plynné, roztoky vodné i nevodné.

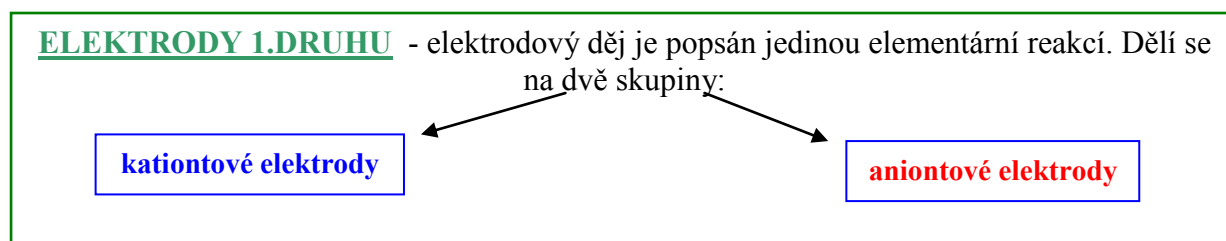
V elektrochemii jsou prakticky využitelné jenom ty elektrody, na kterých se rovnováha mezi kovem a roztokem ustaluje dostatečně rychle. Tím elektroda získává za krátký čas definovaný potenciál. Tyto elektrody nazýváme reverzibilní (vratné). Reverzibilní elektrody můžeme rozdělit do několika skupin:

a) podle typu částice, která přechází přes fázové rozhraní

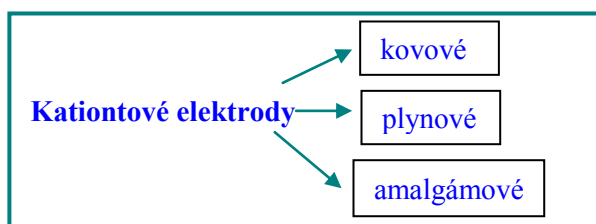
Iontové elektrody – fázovým rozhraním přecházejí ionty

Redox elektrody – fázovým rozhraním přecházejí elektrony

b) podle charakteru probíhající reakce rozlišujeme:



Kationtové elektrody – zde se ustavuje rovnováha mezi kationty v roztoku a odpovídajícími neutrálními atomy $K^{z+} + ze^- \Leftrightarrow K$



Kationtové elektrody kovové - obecně kov Me v roztoku soli Me^{z+}

Ag v roztoku $AgNO_3$, Cu v roztoku $CuSO_4$, Zn v roztoku $ZnSO_4$, aj.

Schématické znázornění: $Me(s) | Me^{z+}(aq)$

|.....svislá čára představuje fázové rozhraní

Elektrodová reakce: $Me^{z+} + ze^- \Leftrightarrow Me$

Pro potenciál této elektrody platí Nernstův vztah:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^o + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \quad (2 - 202)$$

Kationtové elektrody amalgámové - amalgám (kov rozpuštěný ve rtuti) ponořený do roztoku iontu stejného kovu, který je rozpuštěn v amalgámu.

Schématické znázornění: **Me (Hg) | Me^{z+} (aq)**

Elektrodová reakce: $Me^{z+} + ze^- \Leftrightarrow Me(Hg)$

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^o + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me(Hg)}} \quad (2 - 203)$$

- **je-li amalgám kovem nasycený, pak platí $a_{Me(Hg)}=1 \Rightarrow$ amalgámová elektroda je ekvivalentní elektrodě kovové**
- **použití těchto elektrod - zvláště u alkalických kovů – čistý alkalický kov je mimořádně reaktivní**
- **další výhoda - na amalgámových elektrodách se potenciál ustavuje lépe a rychleji než na čistých kovových elektrodách**

Kationtové elektrody plynové – elektrody, na jejichž povrchu je adsorbován plyn. Klasickým příkladem tohoto druhu je elektroda vodíková. Je tvořena platinovým plíškem, pokrytým platinovou černí (tj. houbovitou platinou) a je sycena plynným vodíkem pod určitým relativním tlakem vodíku $(p_r)_{H_2}$ a je ponořena do roztoku o určité aktivitě iontů H_3O^+ (viz obr. 42). Platinová čern – elektrolyticky vyloučena platina o velkém měrném povrchu.

Schématické znázornění: **Pt(s) – H₂ (101325 Pa) | H₃O⁺ (aq)**

Na platinové černi se ustaví rovnováha mezi molekulárním vodíkem a jeho ionty v roztoku:



Potenciál vodíkové elektrody je dán Nernstovou rovnicí (plynný vodík je stavově ideální):

$$E_{H_3O^+/H_2} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \cdot \frac{(a_{H_3O^+})^2}{(p_r)_{H_2}} \quad (2 - 204)$$

Je-li vodíková elektroda sycená standardním tlakem vodíku (101325 Pa), pak pro Nernstovou rovnici platí:

$$E_{H_3O^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} = -\frac{2,303RT}{F} pH \quad (2 - 205)$$

⇒ **potenciál vodíkové elektrody klesá se vzrůstajícím pH roztoku.**

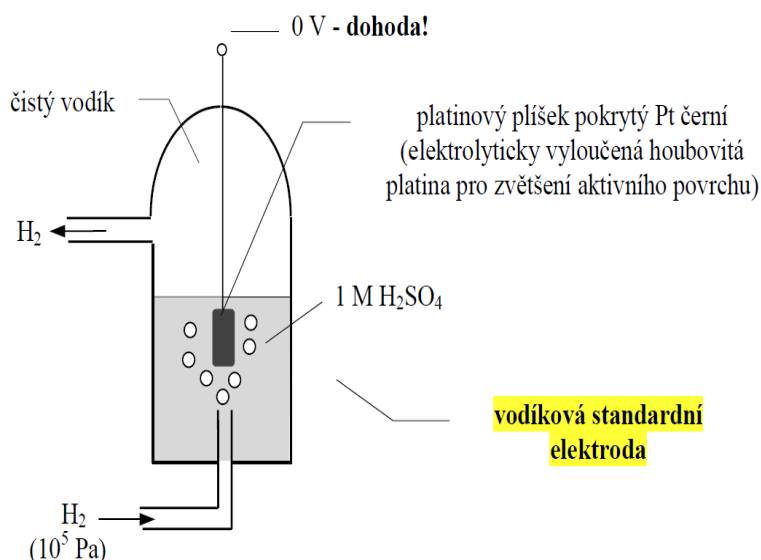
Pro teplotu 25°C platí:

$$E_{H_3O^+/H_2} = -0,059 pH \quad (2 - 206)$$

Standardní potenciál vodíkové elektrody je při všech teplotách podle konvence roven nule.

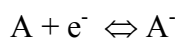
Vodíkovou elektrodu lze použít pro měření pH roztoku, má však určité nevýhody:

- je citlivá na přítomnost některých látek v roztoku (silná oxidační činidla, povrchově aktivní látky, aj.).
- pro měření je nepraktická, experimentálně náročná, proto se při měření pH používají elektrody jiné. **Představuje však referenční elektrodu, k níž jsou vztaženy elektrodové a redoxní potenciály.**



Obr. 42 Schématické znázornění vodíkové elektrody

Aniontové elektrody – zde se ustavuje rovnováha mezi anionty v roztoku a odpovídajícím atomem.

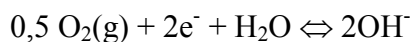


Tyto elektrody nejsou tak rozšířené jako elektrody kationtové. Základní částí těchto elektrod je platinový plíšek, pokrytý platinovou černí a ponořený do roztoku příslušného elektrolytu. K plíšku se přivádí plyn, jehož molekuly se adsorbují na platinové černi. Jako příklad lze uvést elektrodu kyslíkovou, chlorovou, aj.

Kyslíková elektroda - obsahuje v platinové černi plynný kyslík a v roztoku hydroxidické anionty.

Schématické znázornění: **Pt(s)-O₂(g) | OH⁻(aq)**

Elektrodová reakce:



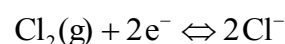
Pro potenciál této elektrody platí:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{(p_r)_{\text{O}_2}^{1/2}}{(a_{\text{OH}^-})^2} \quad (2 - 207)$$

Chlorová elektroda - obsahuje v platinové černi plynný chlor a v roztoku chloridové anionty.

Schématické znázornění: **Pt(s)-Cl₂(g) | Cl⁻(aq)**

Elektrodová reakce:



Pro potenciál této elektrody platí:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{(p_r)_{\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2} \quad (2 - 208)$$

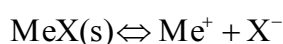
Aniontové elektrody jsou používány mnohem méně než elektrody kationtové (na těchto elektrodách často probíhají nežádoucí reakce – např. napadání platiny chlorem, nebo reakce chloru s vodou, aj.). Vhodnějšími elektrodami vratnými k aniontům jsou **elektrody druhého druhu**.

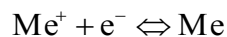
ELEKTRODY 2. DRUHU

Schématické znázornění

Me	MeX	KX
----	-----	----

Elektrody 2. druhu jsou tvořeny kovem, který je pokrytý málo rozpustnou solí kovu a je ponořen do roztoku se stejnými anionty, které obsahuje málo rozpustná sůl. **Ustavuje se zde rovnováha, zprostředkovaná dvěma dílčími reakcemi** - úhrnný děj v poločlánku lze rozložit na dvě dílčí reakce:



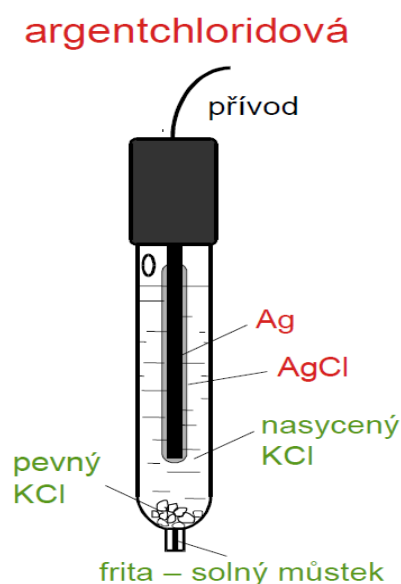
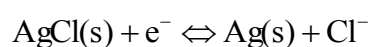


Elektrody 2. druhu se vzhledem k **dobré reprodukovatelnosti potenciálu používají jako elektrody srovnávací (referentní) místo standardní vodíkové elektrody**. Další výhodou je jejich snadná příprava. Mezi elektrody 2. druhu patří:

a) Argentchloridová elektroda

Schématické znázornění: $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^- (\text{aq})$

Je to stříbrná elektroda potažená vrstvičkou chloridu stříbrného a ponořená do roztoku obsahujícího chloridové anionty, nejčastěji ve formě KCl – viz obr. 43. Elektrodový děj lze zjednodušeně zapsat souhrnnou reakcí:



Obr. 43 Schéma argentchloridové elektrody

Odvození vztahu pro potenciál - potenciál všech elektrod 2. druhu se odvozuje pomocí součinu rozpustnosti málo rozpustné soli:

Pro potenciál stříbrné elektrody v roztoku o určité aktivitě stříbrných kationtů platí:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (2 - 209)$$

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

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{S,\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (2 - 210)$$

Aktivitu stříbrných iontů můžeme dosadit do vztahu pro potenciál argentschloridové elektrody.

Pro potenciál argentschloridové elektrody platí:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{K_{S,\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2 - 211)$$

Standardní potenciál argentschloridové elektrody je dán vztahem:

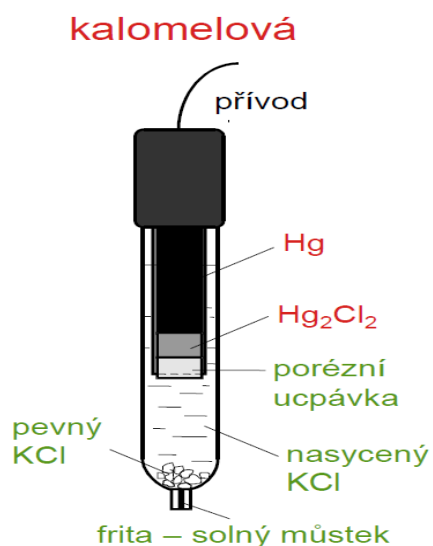
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln K_{S,\text{AgCl}} \quad (2 - 212)$$

Potenciál argentschloridové elektrody závisí na koncentraci chloridových aniontů v roztoku \Rightarrow klesá s rostoucí koncentrací aniontů.

b) Kalomelová elektroda

Schématické znázornění: $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Cl}^-(\text{aq})$

Je realizována vrstvou rtuti, do které je vložen platinový kontakt. Na rtuti je vrstvička kalomelu a jako elektrolyt se obvykle používá roztok KCl – viz obr. 44.



Obr. 44 Schéma kalomelové elektrody

Elektrodový děj lze zapsat souhrnnou reakcí:

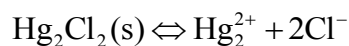


Odvození vztahu pro potenciál:

Pro potenciál poločlánku $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ v roztoku o určité aktivitě rtuťných kationtů platí:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^o + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (2 - 213)$$

Pro součin rozpustnosti chloridu rtuťného platí (částice rtuťného kationtu je dvouatomová):



$$K_{S,\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2 \quad (2 - 214)$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^o + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{S,\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^o - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2 - 215)$$

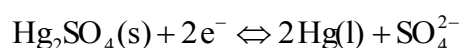
Potenciál kalomelové elektrody závisí na koncentraci chloridových aniontů v roztoku \Rightarrow klesá s rostoucí koncentrací aniontů.

c) Merkurosulfátová elektroda

Schématické znázornění: $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \mid \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Je tvořena vrstvou rtuti, na které je vrstvička síranu rtuťného a vše je převrstveno roztokem, který obsahuje sírany. Do rtuti zasahuje platinový kontakt, aby bylo možné elektrodu připojit k měřicímu přístroji. Používá se, je-li nutné vyloučit přítomnost chloridových iontů.

Elektrodový děj lze zapsat souhrnnou reakcí:



Pro součin rozpustnosti síranu rtuťného platí:

$$K_{S,\text{Hg}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (2 - 216)$$

Pro potenciál merkurosulfátové elektrody lze odvodit obdobně jako u argentsulfátové a kalomelové elektrody:

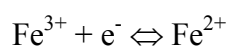
$$E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^o - \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (2 - 217)$$

ELEKTRODY OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ (elektrody redox)

Jsou tvořeny indiferentním (ušlechtilým) kovem (Pt, Au), aj.), který je ponořen do roztoku obsahujícího ionty téže látky ale v různém oxidačním stupni.

Ušlechtilý kov má stejnou funkci jako u vodíkové elektrody, zprostředkovává výměnu elektronu mezi oběma oxidačními formami, přičemž je sám chemicky inaktivní. Potenciál této elektrody závisí na schopnosti oxidované formy elektron přijmout a schopnosti redukované formy elektron uvolňovat. Potenciál této elektrody je dán Nernst – Petersovou rovnicí – viz kap. 2.7.1.

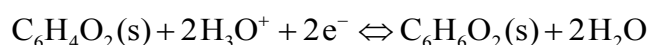
Např. v případě soustavy $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ lze vyjádřit redoxní potenciál tohoto systému rovnicí:



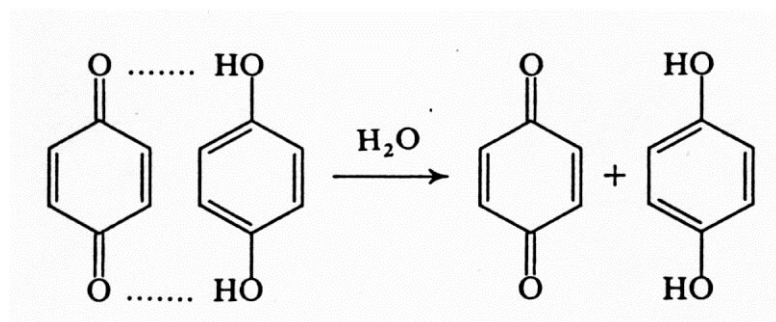
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (2 - 218)$$

Významným příkladem organické redox soustavy je systém **chinon – hydrochinon**.

Rovnováhu, která se zde ustavuje, popisuje rovnice:



Tzv. **chinhydronová elektroda (složitější organická redoxní elektroda)** indikuje polohu této rovnováhy. Je tvořena platinovým drátkem ponořeným do nasyceného roztoku chinhydronu o určitém pH. Chinhydron je ekvimolární směs chinonu (Ch) a hydrochinonu (H_2Ch). Chinhydron se velmi málo rozpouští. Při rozpouštění se štěpí na chinon a hydrochinon podle rovnice:



Hydrochinon je slabá dvojsytná kyselina, jeho disociace je však v kyselém a slabě zásaditém prostředí potlačena. Pro potenciál chinhydronové elektrody platí:

$$E_{\text{Ch}/\text{H}_2\text{Ch}} = E_{\text{Ch}/\text{H}_2\text{Ch}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ch}} \cdot (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2}{K_A \cdot a_{\text{H}_2\text{Ch}}} \quad (2 - 219)$$

Roztok je chinhydronem nasycen, proto aktivity chinonu a hydrochinonu jsou jednotkové.

$$\Rightarrow E_{Ch/H_2Ch} = E_{Ch/H_2Ch}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} \quad (2 - 220)$$

Výhody a nevýhody chinhydronové elektrody:

- tato elektroda se používá při měření pH v kyselé a slabě zásadité oblasti do $pH \cong 8$
- při vyšším pH se už uplatňuje **disociace hydrochinonu a jeho oxidace vzdušným kyslíkem, což vede k nesprávným hodnotám pH**
- není použitelná pro měření pH roztoku, které obsahují oxidující nebo redukující látky, tuky, bílkoviny, kyselinu boritou a boritany
- přidáním chinhydronu do roztoku se roztok znehodnotí
- i když má chinhydronová elektroda uvedená omezení, je často používanou elektrodou především pro její snadnou přípravu a možnost měření v malých objemech roztoků (1,0 – 0,5 ml), dále je výhodné, že ustálení potenciálu na této elektrodě probíhá rychle

IONTOVĚ SELEKTIVNÍ ELEKTRODY (ISE)

Využívají vzniku membránového potenciálu na membráně, která je nestejně propustná pro různé ionty. Tato membrána se označuje jako elektrochemická membrána (iontově selektivní membrána), její potenciál závisí prakticky na aktivitě jednoho iontu v roztoku. Někdy je však potenciál ISE ovlivňován více či méně i přítomností dalších iontů (tedy ISE nejsou za určitých podmínek zcela selektivní)

U těchto elektrod dochází na povrchu membrány k ustavení iontově výměnné rovnováhy. Pokud iontově selektivní membrána obsahuje ionty X^{z+} , které se mohou vyměňovat za ionty v roztoku (v ideálním případě za tytéž ionty X^{z+}), iontová výměna bude probíhat v závislosti na aktivitě iontů v obou fázích. Jestliže, např. aktivita iontů X^{z+} v roztoku bude menší než v membráně, budou ionty X^{z+} z membrány difundovat do roztoku. Tím vznikne v roztoku těsně u membrány přebytek kladných nábojů, který zabrání další difúzi iontů z membrány – ustaví se rovnováha. Důsledkem různých nábojů v povrchové vrstvě membrány a v roztoku těsně u membrány, je vznik elektrického potenciálu na membráně. Membrána těchto elektrod odděluje dva roztoky obsahující ion X^{z+} - **vnější analyzovaný roztok a vnitřní roztok**

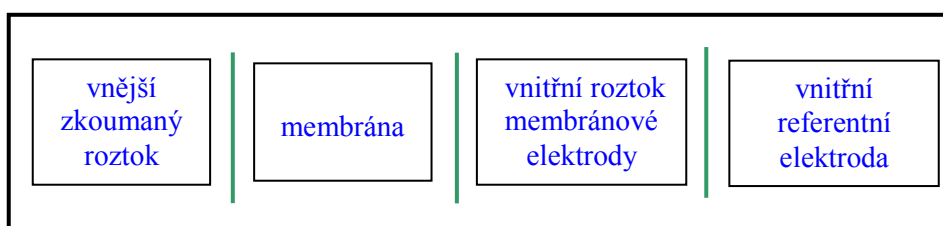
ISE, jehož složení je stálé. Na každé straně membrány vzniká odpovídající elektrický potenciál, rozdíl těchto potenciálů je membránový potenciál (Donnanův potenciál).

Membrány, které se používají, mají rozmanitou strukturu a podle toho rozdělujeme iontově selektivní elektrody do několika skupin:

a) **ISE s krystalickou membránou**, která může být homogenní (např. z krystalického AgCl, Ag₂S, aj.) nebo heterogenní (je tvořena vhodným plastem a krystalickou látkou). Tuhá membrána má tvar kruhové destičky vybroušené z monokrystalu látky, z lité, popř. slisované látky nebo z krystalické látky smíchané s pojivem (voskem, polymery). Vzniklý disk se dokonale zatmelí na konec skleněné trubice, do níž se nalije vnitřní roztok a umístí vnitřní referenční elektroda.

b) **ISE s nekrystalickou membránou**, kam patří např. elektrody se **skleněnou membránou**, které se používají k měření pH, pNa, pK, pCs, aj. a dále sem patří **elektrody s kapalnou membránou** nejčastěji iontoměničového typu (kapalné membrány mají pevnou kostru z vláken skla nebo tkaniny ze syntetického materiálu, napojenou rozpouštědlem s kapalným měničem iontů).

Schématicky si lze jednoduchou ISE znázornit:



- běžná ISE je tedy tvořena membránou z vhodného materiálu, která odděluje vnější zkoumaný roztok od vnitřního srovnávacího roztoku
- ve vnitřním roztoku je ponořena vnitřní srovnávací elektroda, pomocí níž je ISE napojena na měřicí přístroj
- potenciál ISE popisuje Nicolsky-Eisenmanova rovnice ve tvaru

$$E = K + \frac{RT}{z_X F} \cdot \ln\left([X] + \sum_i k_i [i]^{\frac{z_X}{z_i}}\right) \quad (2 - 221)$$

Kkonstanta, kterou je třeba pro danou elektrodu (membránu) zjistit

z_X je nábojové číslo iontu X (pro ionty H_3O^+ je $z_X = +1$)

$[X]$ koncentrace iontu, který selektivně difunduje membránou

$[i]$koncentrace interferujícího iontu

z_inábojové číslo interferujícího iontu

k_ikoeficient selektivity, který vyjadřuje velikost vlivu interferujícího iontu na potenciál ISE. Koeficienty selektivity udává k dané konkrétní elektrodě výrobce.

Nejrozšířenější elektrodou tohoto typu je skleněná elektroda, která se používá pro měření pH, je selektivní na H_3O^+ ionty:

- je tvořena tenkou skleněnou membránou ze speciálního sodnovápenatého skla obvykle ve tvaru skleněné baničky o průměru asi 1 cm a tloušťce stěny asi 0,1 až 1 mm
 - tato banička je natavena na hrubší skleněnou trubici. V baničce skleněné elektrody je pufr a KCl nasycený chloridem stříbrným.
 - do tohoto roztoku je ponořen stříbrný drátek, který spolu s vnitřním roztokem tvoří **tzv. vnitřní referenční elektrodu** (jedná se o **svodnou** elektrodu)
 - celý tento systém se nazývá jednoduchá skleněná elektroda
 - skleněná elektroda může být konstruována také jako kombinovaná elektroda – v jednom tělese je zabudována nejen vnitřní ale i vnější referenční elektroda
 - před vlastním měřením pH je třeba ponořit elektrodu do vodného roztoku okyseleného HCl
 - **provést tzv. máčení elektrody – na povrchu skleněné membrány se vytvoří hydratovaná vrstva – tzv. křemičitý gel**
 - takto upravená skleněná elektroda se používá k měření pH neznámého vzorku
 - **mechanismus reakcí, které probíhají na skleněné membráně při měření pH je založen na reakcích iontové výměny**
 - povrch skleněné membrány působí jako iontoměnič – je přijímána představa o výměně oxoniových iontů z roztoku, do kterého je elektroda ponořena, za sodné ionty z povrchu skla
- $$\text{H}_3\text{O}^+(\text{roztok}) + \text{Na}^+(\text{sklo}) \Leftrightarrow \text{Na}^+(\text{roztok}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{sklo})$$

- důsledkem této výměnné reakce, která probíhá na vnitřní i vnější straně skleněné membrány, je vznik membránového potenciálu, pro který **za zjednodušujících předpokladů platí:**

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2 - 222)$$

a_1 aktivita H_3O^+ iontů v proměřovaném roztoku,

a_2 aktivita H_3O^+ iontů ve vnitřním roztoku skleněné elektrody

- pro potenciál skleněné elektrody platí:

$$E = E_M + E_{AgCl/Ag} + E_{AS} \quad (2 - 223)$$

E_{AS} ...asymetrický potenciál (potenciál skleněné elektrody v případě, že na obou stranách membrány je stejný roztok)

$E_{AgCl/Ag}$ potenciál argentschloridové elektrody

- pro potenciál skleněné elektrody po úpravě platí při teplotě T a 25°C

$$E = konst. + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_1 = konst. + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H_3O^+} \quad (2 - 224)$$

$$E = konst. - 0,059 pH \quad (2 - 225)$$

Hodnota konstanty se určí kalibrací skleněné elektrody pomocí pufrů – nejčastěji se používají dva pufrů \Rightarrow provádí se **dvoubodová kalibrace**.

Při kalibraci se na pH metru nastaví závislost potenciálu na pH $\Rightarrow E = f(pH) \Rightarrow$ **směrnice této závislosti se nazývá elektrodová funkce**.

Elektrodová funkce se tedy určuje při kalibraci podle rovnice (2 – 225):

$$\text{Nastavíme hodnotu pufru 1} \quad E_1 = konst. - 0,059 pH_1$$

$$\text{Nastavíme hodnotu pufru 2} \quad E_2 = konst. - 0,059 pH_2$$

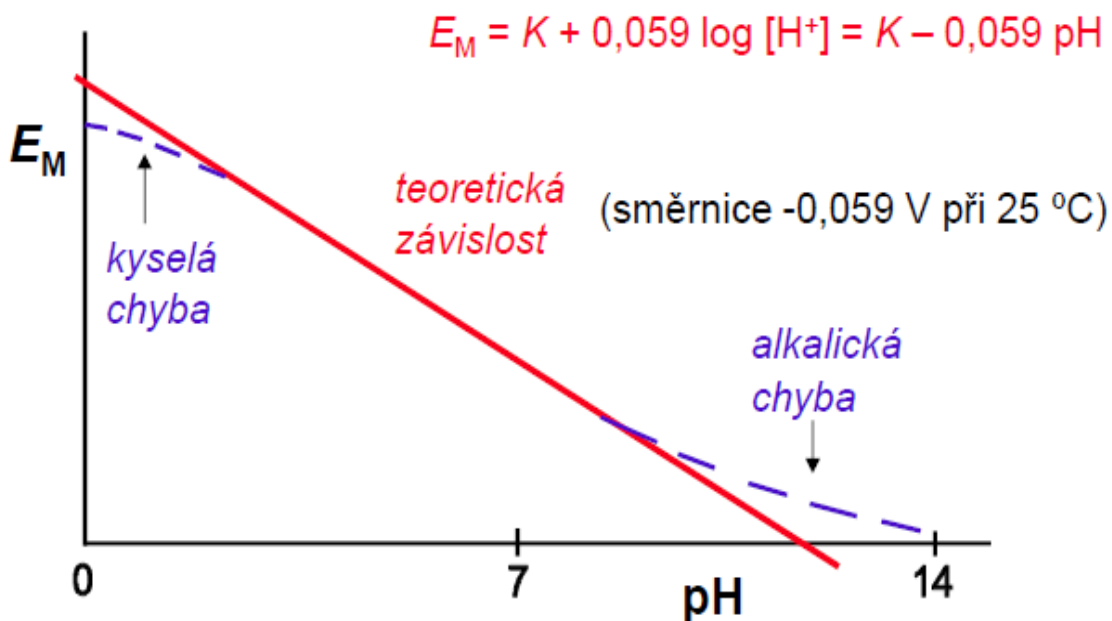
$$\Rightarrow E_2 - E_1 = -0,059 pH_2 + 0,059 pH_1 = -0,059 \cdot (pH_2 - pH_1)$$

$$\Rightarrow \Delta E / \Delta pH = -0,059$$

\Rightarrow **přírůstek pH roztoku o jednotku způsobí pokles potenciálu o 0,059 V. Jestliže, tento předpoklad splňuje skutečná elektroda, říkáme, že má nernstovskou odezvu.**

Skleněná elektroda je nejrozšířenější pro měření pH, používá se v rozmezí pH od 1 do 11.

V silně kyselých roztocích ($\text{pH} < 1$) vykazuje skleněná elektroda tzv. kyselou chybu – naměřené hodnoty pH jsou vyšší než skutečné, v silně zásaditém prostředí při ($\text{pH} > 11$) vykazuje tzv. alkalickou chybu – naměřená hodnota pH je menší než skutečná.



Obr. 45 Závislost potenciálu skleněné elektrody na pH



Řešené úlohy

Příklad 2.7.1

Vypočítejte potenciál vodíkové elektrody ponořené do roztoku kyselin při teplotě 25°C :

- $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- HClO_4 o $\text{pH} = 2$

♦ **Řešení**

Elektrodový děj:



Pro potenciál vodíkové elektrody platí:

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2}{(p_r)_{\text{H}_2}} = -\frac{2,303RT}{F} \text{pH} = -0,059 \text{pH}$$

Předpoklad: $(p_r)_{\text{H}_2} = 1$

$$a) E_{H_3O^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O^+}}{(p_r)_{H_2}} = \frac{8,314 \cdot 298,15}{96485,3} \cdot \ln(2 \cdot 0,05) = 0,059 \cdot \log(2 \cdot 0,05)$$

$$E_{H_3O^+/H_2} = -0,059V$$

$$b) E_{H_3O^+/H_2} = -0,059pH = -0,059 \cdot 2 = -0,118V$$

Příklad 2.7.2

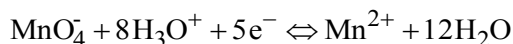
Vypočítejte redoxní potenciál systému MnO_4^- / Mn^{2+} v roztoku o $pH=1$, jestliže roztok z celkového množství manganu má 5 % v nižším oxidačním stupni při teplotě 25°C. $E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^o = 1,51V$

♦ Řešení

Pro redoxní potenciál platí Nernst-Petersova rovnice:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$

Elektrodový děj v soutavě MnO_4^- / Mn^{2+} lze vyjádřit rovnicí:



$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^o + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{0,95 \cdot (10^{-1})^8}{0,05} = 1,43V$$

Příklad 2.7.3

Vypočítejte zbytkovou koncentraci iontu ušlechtlejšího kovu v okamžiku, kdy se při elektrolýze vodného roztoku začne na katodě vylučovat kov méně ušlechtilý. Výpočet pro veďte pro případ:

- roztoku, který na počátku obsahoval 1 mol $CuSO_4$ a 1 mol $CoSO_4$ v 1 dm³ roztoku
- roztoku, který na počátku obsahoval 1 mol $CdSO_4$ a 1 mol $ZnSO_4$ v 1 dm³ roztoku

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^o = 0,337V, E_{Co^{2+}/Co}^o = -0,28V, E_{Cd^{2+}/Cd}^o = -0,402V, E_{Zn^{2+}/Zn}^o = -0,763V$$

♦ Řešení

a) pro hodnoty standardních elektrodoých potenciálů platí: $E_{Cu^{2+}/Cu}^o > E_{Co^{2+}/Co}^o \Rightarrow$ měď je ušlechtlejší kov než kobalt, proto se nejprve bude vylučovat měď, lze tedy určit její zbytkovou koncentraci v okamžiku, kdy se začne vylučovat kobalt

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^o + \frac{0,059}{2} \cdot \log [Cu^{2+}] = E_{Co^{2+}/Co}^o + \frac{0,059}{2} \cdot \log [Co^{2+}]$$

$$0,337 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [Cu^{2+}] = -0,28 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [1]$$

$[Cu^{2+}] = 1,21 \cdot 10^{-21} \Rightarrow$ **zbytková koncentrace mědi je minimální, proto lze elektrolýzou rozdělit tyto dva kovy**

b) pro hodnoty standardních elektrodoých potenciálů platí: $E_{Cd^{2+}/Cd}^o > E_{Zn^{2+}/Zn}^o \Rightarrow$ kadmium je ušlechtlejší kov než zinek, proto se nejprve bude vylučovat kadmium, lze tedy určit zbytkovou koncentraci kadmia v okamžiku, kdy se začne vylučovat kobalt

$$E_{Cd^{2+}/Cd}^o + \frac{0,059}{2} \cdot \log [Cd^{2+}] = E_{Zn^{2+}/Zn}^o + \frac{0,059}{2} \cdot \log [Zn^{2+}]$$

$$-0,402 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [Cd^{2+}] = -0,763 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [1]$$

$[Cd^{2+}] = 5,79 \cdot 10^{-13} \Rightarrow$ **zbytková koncentrace kadmia je minimální, proto lze elektrolýzou rozdělit tyto dva kovy**



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Elektrodoý, redoxní, kapalinový a membránový potenciál. Nernstova a Nernst-Petersova rovnice. Elektrody 1. a 2. druhu. Elektrody oxidačně – redukční. Iontové selektivní elektrody. Potenciál na elektrodách a jeho závislost na vybraných činitelích. Elektrodoé děje na jednotlivých poločláncích. Charakteristika skleněné elektrody.



Otázky k probranému učivu

1. Definujte elektrodoý a redoxní potenciál.
2. Charakterizujte kapalinový a membránový potenciál.
3. Popište klasifikaci elektrod.
4. Definujte hodnotu potenciálu na jednotlivých poločláncích.
5. Charakterizujte kyselou a zásaditou chybu při měření pH.

2.8. Galvanické články



Čas ke studiu: 6 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat pojem galvanický článek, elektromotorické napětí, svorkové napětí
- charakterizovat galvanické články s převodem a bez převodu iontů
- popsat chemické a koncentrační galvanické články
- aplikovat termodynamiku galvanického článku
- formulovat principy přímé potenciometrie a potenciometrických titrací
- charakterizovat využití galvanických článků



Výklad

2.8.1 Základní vlastnosti galvanických článků

Galvanické články jsou elektrochemické soustavy, tvořené minimálně dvěma elektrodami, ve kterých se vlivem elektrochemických reakcí vytváří potenciální rozdíl mezi elektrodami. Rozdíl potenciálů elektrod v galvanickém článku se nazývá elektromotorické napětí galvanického článku (EMN).

$$EMN = E_{katoda} - E_{anoda} = E_{(pozitivnější\ systém)} - E_{(negativnější\ systém)} \quad (2 - 226)$$

Elektromotorické napětí závisí na složení elektrod, koncentraci elektrolytů, teplotě, tlaku, na způsobu měření (měření při zatížení nebo v bezproudovém stavu).

$$EMN^{\circ} = E_{katoda}^{\circ} - E_{anoda}^{\circ} \quad (2 - 227)$$

EMN° standardní elektromotorické napětí galvanického článku

Anoda, na které probíhá anodická oxidace, je záporným pólem galvanického článku. **Katoda**, na které probíhá katodická redukce, je kladným pólem galvanického článku (rozdíl od elektrolyzátoru).

Otevřený galvanický článek – elektrody článku nejsou spojeny vnějším vodičem, tímto článkem nemůže procházet elektrický proud.

Uzavřený galvanický článek – elektrody článku jsou spojeny vnějším vodičem, článkem prochází proud.

Elektromotorické napětí galvanického článku je napětí na svorkách galvanického článku, jestliže článkem neprochází proud \Rightarrow je to **svorkové napětí v bezproudovém stavu**. Když článek pracuje a dodává elektrický proud s intenzitou I , pak napětí na svorkách galvanického článku je menší než EMN. EMN je tím menší, čím je odebíraný proud větší.

$$\underline{U = EMN - I \cdot R_i} \quad (2 - 228)$$

U svorkové napětí, napětí na svorkách galvanického článku

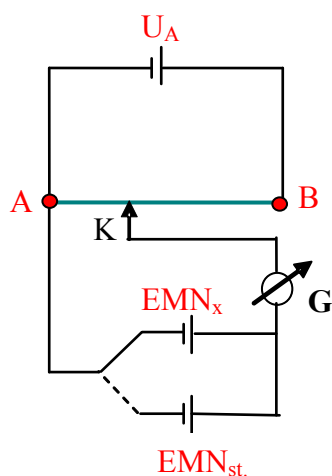
R_ivnitřní odpor galvanického článku

\Rightarrow **EMN je maximální možná hodnota svorkového napětí \Rightarrow EMN je třeba měřit v bezproudovém stavu**

Měření elektromotorického napětí:

a) Poggendorfova kompenzační metoda

Princip metody – EMN neznámého článku se porovnává s EMN **standardního galvanického článku** – schéma zapojení viz obr. 46.



Obr. 46 Schéma kompenzační metody měření elektromotorického napětí

Vlastní uspořádání je tvořeno těmito částmi:

- zdroj stejnosměrného elektrického proudu o napětí U_a (pomocná baterie – např. olověný akumulátor),
- zdroj je připojen k potenciometrickému drátu (proměnný odpor o velikosti **AB**), který je zkalibrován a opatřen stupnicí a pohyblivým jezdcem **K**,
- k potenciometru je připojen galvanoměr **G** a galvanický článek o neznámém elektromotorickém napětí **EMN_x**,

- jezdcem **K** se posunuje tak dlouho, až galvanoměrem neprochází proud – v bezproudovém stavu bude poloha jezdce v poloze **X**,

- bude-li potenciometr rozdělen na 1000 dílků, pak neznámé **EMN_x** má hodnotu:

$$EMN_x = \frac{U_A}{1000} \cdot X \quad (2 - 229)$$

- potom se místo neznámého měřeného článku připojí standardní článek, jehož **EMN_{st.}** přesně známe,

- opět posouváme jezdcem, až je dosaženo bezproudového stavu. Bude-li v bezproudovém stavu poloha jezdce ve vzdálenosti **X_{st.}**, pak pro EMN standardního článku platí:

$$EMN_{st.} = \frac{U_A}{1000} \cdot X_{st.} \quad (2 - 230)$$

$$\Rightarrow EMN_x = EMN_{st.} \cdot \frac{X}{X_{st.}} \quad (2 - 231)$$

Jako standardní článek se všeobecně používá **Westonův normální článek**:

- **katoda** - kladná elektroda - je tvořena rtutí, která je převrstvena CdSO₄(s) a je ponořena do nasyceného roztoku CdSO₄
- **anoda** – záporná elektroda – je tvořena kadmiovým amalgámem
- elektrolytem je nasycený roztok CdSO₄
- elektroodový děj na katodě: $Hg_2SO_4 + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg(l) + SO_4^{-2}$
- elektroodový děj na anodě: $Cd \Leftrightarrow Cd^{+2} + 2e^-$
- souhrnná reakce: $Cd(s) + Hg_2^{2+} \Leftrightarrow Cd^{2+} + 2Hg(l)$
- vedle neobyčejné stálosti má Westonův článek další výhodu - **EMN** prakticky nezávisí na teplotě.

b) Digitální voltmetry, které mají velký vnitřní odpor ($10^{14} \Omega$), které umožňují jednoduché měření EMN prakticky v bezproudovém stavu.

Využití galvanických článků:

a) stanovení různých fyzikálně-chemických veličin (součin rozpustnosti, standardní potenciály, střední aktivitní koeficienty, disociační konstanty, aj.)

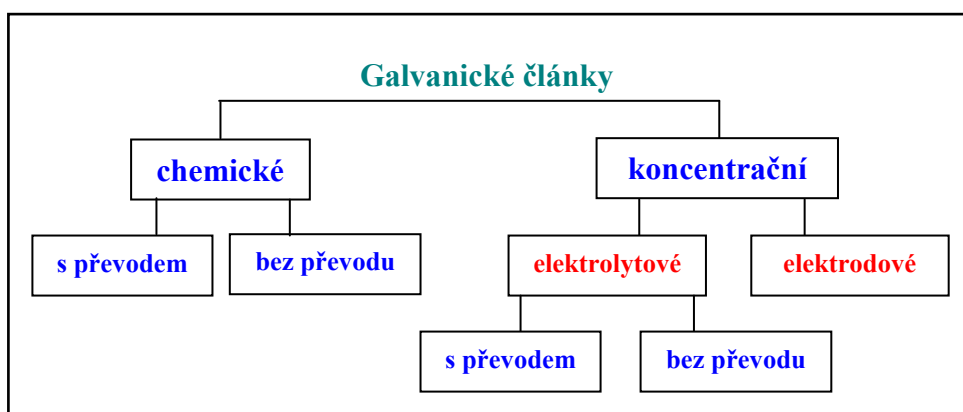
b) elektrochemické zdroje proudu – suché galvanické články, akumulátory, palivové články, aj.

Galvanické články se schématicky zapisují v řádku. Platí následující pravidla:

- vlevo se zapisuje anoda, vpravo katoda – anoda je záporným pólem galvanického článku, katoda kladným pólem,
- fázové rozhraní se vyznačuje svislou čarou |,
- jsou-li dva elektrolyty odděleny solným můstkem, který eliminuje kapalinový potenciál, zapisují se místo jedné svislé čáry dvě svislé čáry ||,
- u elektrolytu se zapisuje do závorky jeho aktivita nebo koncentrace,
- u plynových elektrod se v závorce píše tlak nebo fugacita plynu,
- mezi plynovou elektrodou a jejím nosičem se píše pomlčka,
- u elektrod druhého druhu píšeme k chemickému vzorci nerozpuštěné soli symbol (s), zdůrazňující, že nejde o sůl v roztoku.

2.8.2 Klasifikace galvanických článků

Hnací silou galvanických článků je pokles ΔG při průběhu reakce probíhající v galvanickém článku (chemická reakce, fyzikální děj - změna koncentrace v elektrolytu, na elektrodách).



Články bez převodu – mezi roztoky elektrolytů není fázové rozhraní

Články s převodem – mezi roztoky elektrolytů je fázové rozhraní

A) CHEMICKÉ GALVANICKÉ ČLÁNKY – jejich EMN je dáno **rozdílnými chemickými reakcemi na elektrodách** (jsou tvořeny dvěma různými elektrodami).

1. Chemické galvanické články bez převodu iontů - jsou to články, které mají pouze jeden elektrolyt společný pro obě elektrody (patří zde galvanické články, v nichž se nevyskytuje kapalinové rozhraní mezi elektrolyty obou poločlánků).

Příkladem uvedeného typu článku je soustava tvořena argentschloridovou elektrodou (katoda) a vodíkovou elektrodou (anoda) – viz obr. 47.

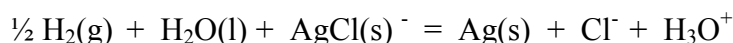


a_{\pm} střední aktivita HCl

Elektrodotý děj na anodě: $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$

Elektrodotý děj na katodě: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- = \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$

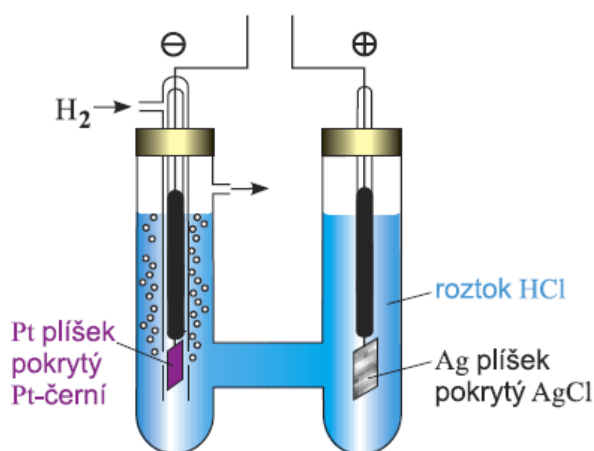
Souhrnná reakce probíhající v článku:



Pro elektromotorické napětí platí:

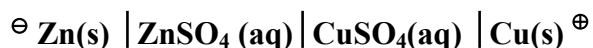
$$\begin{aligned} EMN &= E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \\ &= E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln (a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln (a_{\pm})^2 \\ EMN &= E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \cdot \ln (a_{\pm}) \end{aligned} \quad (2 - 232)$$

(předpoklad....vodík, kterým je sycena vodíková elektroda, se chová ideálně a má standardní tlak 101325 Pa)



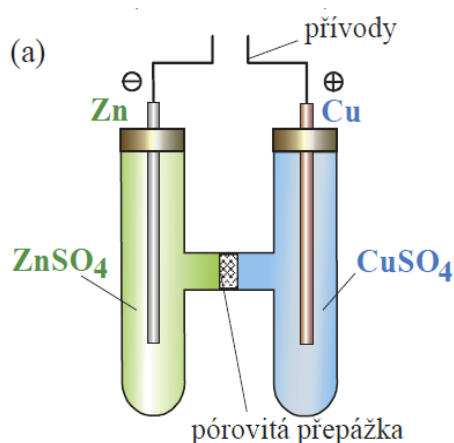
Obr. 47 Schéma článku sestaveného z vodíkové a argentschloridové elektrody

2. Chemické galvanické články s převodem iontů - elektrody nemají společný elektrolyt, každý poločlánek má svůj vlastní elektrolyt. Příkladem tohoto článku je tzv. Danielův článek (viz obr. 48), který je možné znázornit schématem:



Elektrodový děj na anodě: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Elektrodový děj na katodě: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$



Obr. 48 Schéma Danielova článku s kapalinovým rozhraním

- elektrolyty odděluje porézní přepážka frity (diafragma), která umožňuje elektrické spojení obou roztoků, ale zabraňuje jejich nadměrnému míšení,
- vložením frity mezi tyto roztoky vzniká kapalinové rozhraní \Rightarrow kapalinové rozhraní je příčinou vzniku kapalinového (difúzního) potenciálu \Rightarrow Danielův článek na obr. 47 je článek s kapalinovým rozhraním, pro jeho elektromotorické napětí platí:

$$EMN = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} + E_d \quad (2 - 233)$$

E_d kapalinový (difúzní) potenciál

$$EMN = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + E_d \quad (2 - 234)$$

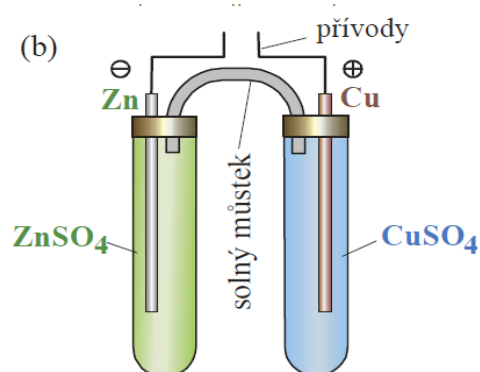
$$EMN = EMN^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} + E_d \quad (2 - 235)$$

- příčinou kapalinového potenciálu je rozdílná rychlost difúze iontů pohybujících se z míst vyšší koncentrace do míst s nižší koncentrací \Rightarrow rozdílná rychlost iontů přecházejících přes diafragmu \Rightarrow rozdílná pohyblivost iontů \Rightarrow rozdílná převodová

čísla iontů. Kapalinový potenciál bude tedy velký na hranici mezi roztoky, kdy jeden z iontů je mimořádně pohyblivý a druhý je pohyblivý méně. Když jsou pohyblivosti obou iontů přibližně stejné, jsou převodová čísla přibližně stejná a kapalinové potenciály jsou téměř nulové. Teorie kapalinových potenciálů je poměrně složitá, nejjednodušší je teoretický výklad kapalinového potenciálu na rozhraní dvou různě koncentrovaných roztoků uni-univalentních elektrolytů.

Kapalinový potenciál lze eliminovat použitím tzv. solného můstku, který propojuje oba elektrolyty:

- solný můstek představuje trubice tvaru převráceného U, je naplněná roztokem soli (indiferentním elektrolytem), jehož kationty i anionty mají zhruba stejnou pohyblivost a která nereaguje s roztoky v daném článku – nejčastěji KNO_3 , KCl , případně NH_4NO_3 ,
- solný můstek je na obou koncích uzavřen porézní přepážkou, těmito konci je ponořen do obou roztoků,
- funkce solného můstku je založená na tom, že na porézních přepážkách solného můstku vznikají dva kapalinové potenciály, které jsou však namířené proti sobě, a proto se eliminují (vřazení solného můstku kapalinový potenciál neodstraní, ale nahradí ho dvěma novými kapalinovými potenciály, které jsou opačné). Koncentrace elektrolytu v solném můstku má být co největší, tím se zaručí, že transport náboje přes kapalinové rozhraní zajišťují převážně ionty elektrolytu v solném můstku,
- **chemický galvanický článek s eliminovaným kapalinovým potenciálem** = galvanický článek se solným můstkem - viz obr. 49,
- takový článek se znázorňuje schématem:



Obr. 49 Danielův článek s eliminovaným kapalinovým potenciálem

$$EMN = EMN^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad (2 - 236)$$

B. KONCENTRAČNÍ GALVANICKÉ ČLÁNKY - skládají se z chemicky stejných elektrod.

- EMN těchto článků je vyvoláno ději fyzikální povahy – např. vyrovnáním tlaků plynů na plynových elektrodách, vyrovnáním koncentrací elektrolytů v roztocích,
- hnací silou je v případě koncentračních článků koncentrační rozdíl \Rightarrow **koncentrační gradient**,
- podle toho, mezi kterými místy v koncentračním článku existuje koncentrační spád, rozlišujeme:

1. Elektrodové koncentrační galvanické články - koncentrační rozdíly jsou na chemicky stejných elektrodách. Tyto elektrody jsou ponořeny do společného elektrolytu. Existuje několik druhů těchto článků:

Koncentrační články amalgámové – jsou tvořeny dvěma rtuťovými elektrodami obsahujícími rozpuštěný kov o rozdílné koncentraci. Elektrody jsou ponořeny do společného elektrolytu, v němž se nacházejí kationty kovu, který je rozpuštěn v amalgámu. Jako příklad uvedeného typu je článek tvořený dvěma kadmiovými amalgámovými elektrodami.

Poločlánek I - anoda Poločlánek II – katoda



Pro uvedené uspořádání musí platit: $a_1 > a_2$.

Elektrodový děj na anodě: $\text{Cd(Hg)}(a_1) = \text{Cd}^{2+} + 2 e^- \Rightarrow$ **přechod kadmia do roztoku**

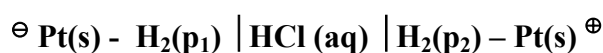
Elektrodový děj na katodě: $\text{Cd}^{2+} + 2 e^- = \text{Cd(Hg)}(a_2) \Rightarrow$ **přechod kadmia do amalgámu**

$$EMN = E_{Cd^{2+}/Cd}^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_2} - (E_{Cd^{2+}/Cd}^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_1}) = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2 - 237)$$

Tyto amalgámové event. slitinové články mají praktický význam v metalurgii, neboť dovolují zjištění aktivit složek v tuhých roztocích.

Koncentrační články plynové - jsou tvořeny dvěma stejnými plynovými elektrodami s rozdílným parciálním tlakem plynu na elektrodách - elektrody jsou ponořeny do společného elektrolytu. Jako příklad uvedeného typu článku je článek tvořený dvěma vodíkovými elektrodami s parciálními tlaky vodíku p_1 a p_2 a tyto jsou ponořeny do roztoku kyseliny chlorovodíkové.

Poločlánek I (anoda) Poločlánek II (katoda)



Pro uvedené uspořádání musí platit: $p_1 > p_2$.

Elektrodový děj na anodě: $\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$

Elektrodový děj na katodě: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$$

$$EMN = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{(p_2)^{1/2}} - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{(p_1)^{1/2}} \quad (2 - 238)$$

$$EMN = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2 - 239)$$

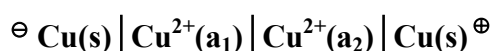
Tohoto článku bylo použito ke zjištění odchylek plynného vodíku od ideálního chování při vysokých tlacích. Porovnání vypočteného a naměřeného EMN umožňuje výpočet fugacitního koeficientu vodíku při vysokých tlacích.

2. Elektrolytové koncentrační galvanické články - skládají se ze dvou chemicky stejných elektrod, které jsou ponořeny do stejných ale různě koncentrovaných roztoků elektrolytu (rozdílné koncentrace téhož elektrolytu v obou poločláncích) - oddělení elektrolytů v těchto člancích, které musí být vodivé, je možné realizovat dvěma způsoby. **Podle způsobu oddělení elektrolytů rozlišujeme články s převodem iontů a články bez převodu iontů.**

Koncentrační galvanické články s převodem iontů - elektrolyty odděluje porézní přepážka tzv. diafragma - jsou to články s kapalinovým rozhraním \Rightarrow **články s kapalinovým potenciálem:**

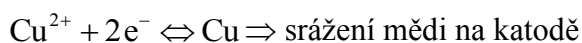
a) koncentrační článek složený ze dvou kationtových elektrod - galvanický článek je tvořen dvěma měděnými elektrodami, které jsou ponořeny do vodných roztoků CuSO_4 , které se liší koncentrací

Poločlánek I (anoda) Poločlánek II (katoda)



$$a_2 > a_1$$

katoda - elektroda ponořená do koncentrovanějšího roztoku \Rightarrow katodická redukce



anoda - elektroda ponořená do zředěnějšího roztoku \Rightarrow anodická oxidace



Na obou elektrodách probíhají děje, které vedou k vyrovnávání koncentrace v roztocích (koncentrovanější roztok se zředí, ve zředěnějším roztoku koncentrace roste).

Pro EMN tohoto článku platí:

$$EMN = E_K - E_A + E_d \quad (2 - 240)$$

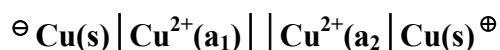
E_d kapalinový potenciál

$$EMN = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o + \frac{RT}{2F} \ln a_2 - (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o + \frac{RT}{2F} \ln a_1) + E_d \quad (2 - 241)$$

$$EMN = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} + E_d \quad (2 - 242)$$

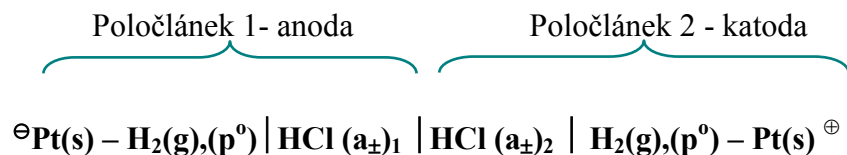
Lze sestavit koncentrační elektrolytový článek tvořený stejnými poločlánky avšak s eliminovaným kapalinovým potenciálem:

- oddělení elektrolytů a jejich propojení je pomocí solného můstku

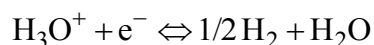


$$EMN = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2 - 243)$$

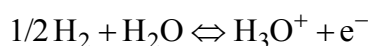
b) galvanický článek tvořený dvěma vodíkovými elektrodami sycenými pod stejným tlakem vodíku a ponořenými do dvou roztoků HCl o různých molárních koncentracích.



Katoda (elektroda s koncentrovanějším elektrolytem) – katodická redukce:



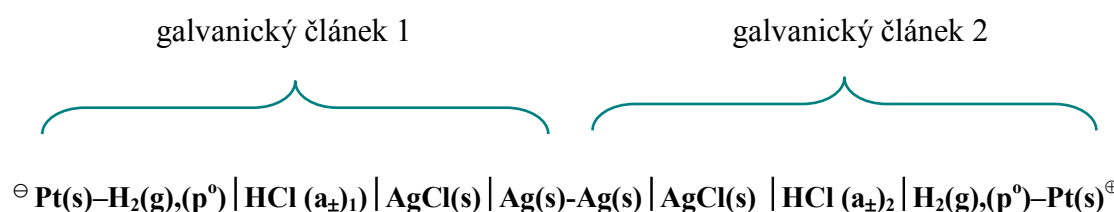
Anoda (elektroda se zředěnějším elektrolytem) – anodická oxidace:



$$EMN = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2}{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_1} + E_d = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} + E_d \quad (2 - 244)$$

$$\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \cong \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_2}{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_1} \quad (2 - 245)$$

Koncentrační galvanické články bez převodu iontů - jsou sestaveny ze dvou chemických galvanických článků orientovaných proti sobě.



Oba poločlánky jsou odděleny tak, že je znemožněn převod iontů – je to tedy článek bez kapalinového rozhraní \Rightarrow bez převodu iontů

Liší se od předcházejícího článku tím, že místo frity je zde argentschloridová elektroda. Tato elektroda je katodou vzhledem k levé vodíkové elektrodě a anodou vzhledem k pravé vodíkové elektrodě.

Celkové *EMN* je dáno součtem elektromotorických napětí jednotlivých článků:

$$EMN = EMN_1 + EMN_2 \quad (2 - 246)$$

$$EMN^0 = E_{AgCl/Ag}^0 - E_{H_3O^+/H_2}^0 = E_{AgCl/Ag}^0 \quad (2 - 247)$$

Pro galvanický článek uvedený vlevo (**galvanický článek 1**) platí:

$$\begin{aligned} EMN_1 &= EMN^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} = EMN^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\pm})_1^2 = \\ &= EMN^0 - \frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm})_1 \end{aligned} \quad (2 - 248)$$

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{H_3O^+} \cdot a_{Cl^-}} \quad (2 - 249)$$

Článek uvedený vpravo (**galvanický článek 2**) je zapojený v obráceném pořadí, pro jeho EMN_2 platí:

$$\begin{aligned} EMN_2 &= -EMN^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} - \left(-\frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}\right) = -EMN^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\pm})_2^2 = \\ &= -EMN^0 + \frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm})_2 \end{aligned} \quad (2 - 250)$$

Po dosazení dostáváme:

$$EMN = -EMN^0 + \frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm})_2 + EMN^0 - \frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm})_1 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (2 - 251)$$

Hodnota EMN je kladná, když $a_2 > a_1$.

V tomto galvanickém článku probíhají děje:

- v galvanickém článku **1 narůstá koncentrace zředěnějšího roztoku,**
- v galvanickém článku **2 klesá koncentrace koncentrovanějšího roztoku.**

⇒ koncentrace se vyrovnávají, aniž by ionty přecházeli z jednoho roztoku do druhého.

⇒ **koncentrační článek bez převodu iontů, kde EMN vzniká v důsledku samovolného vyrovnávání koncentrace obou elektrolytů .**

2.8.3 Termodynamika galvanického článku

- je sledována souvislost mezi **EMN** galvanického článku a termodynamickými veličinami, které charakterizují reakci probíhající v galvanickém článku,
- z termodynamického hlediska představuje galvanický článek soustavu, která produkuje **vratnou elektrickou práci,**

- vratná elektrická práce = vratná práce neobjemová = vratná práce užitečná. Je to práce, která je spojena s přenosem elektrického náboje přes určitý potenciálový rozdíl,
- podle chemické termodynamiky je vratná užitečná práce, kterou soustava při konst. T a konst. p vymění s okolím, rovna změně Gibbsovy energie soustavy.

$$dW_{rev}^{\prime} = dG \quad (2 - 252)$$

- po integraci rovnice (2 - 252) $\Rightarrow W_{rev}^{\prime} = \Delta G$ (2 - 253)

W_{rev}^{\prime} užitečná vratná práce, např. práce elektrická, vyměněná při konst. T a konst. p

Pro elektrickou práci dále platí:

$$W_{rev,el.}^{\prime} = -EMN \cdot Q \quad (2 - 254)$$

Q náboj, který prošel při uvažovaném ději potenciálovým rozdílem EMN

$$Q = z \cdot F \quad (2 - 256)$$

Dále platí:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot EMN \quad (2 - 257)$$

z počet elementárních nábojů vyměněných při souhrnné reakci, která probíhá v galvanickém článku

Jako zdroj elektrické energie může sloužit pouze takový článek, v němž probíhá samovolný děj $\Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow EMN > 0$

Souvislost mezi reakční entalpií pro reakci, která probíhá v galvanickém článku a EMN galvanického článku:

- Gibbs-Helmholtzova rovnice v neintegrovatelné formě, která platí pro izobarický děj má tvar

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (2 - 258)$$

$$\Delta H = \Delta G - T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (2 - 259)$$

$$\Delta G = W_{rev,el.}^{\prime} = -z \cdot F \cdot EMN \quad (2 - 260)$$

Dosazení a úprava:

$$\Delta H = -z \cdot F \cdot EMN + T \cdot z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial EMN}{\partial T} \right)_p \quad (2 - 261)$$

$$\Delta H = z \cdot F \cdot [T \cdot \left(\frac{\partial EMN}{\partial T}\right)_p - EMN] \quad (2 - 262)$$

ΔH je reakční entalpie pro reakci probíhající v článku

$\left(\frac{\partial EMN}{\partial T}\right)_p$ teplotní koeficient elektromotorického napětí při stálém tlaku

⇒ proměření EMN a teplotní závislosti EMN umožňuje určit reakční entalpii pro reakci probíhající v článku. Takto zjištěné hodnoty se shodují s hodnotami reakčních entalpií stanovených kalorimetricky.

Souvislost mezi reakční entropií pro reakci, která probíhá v článku, a elektromotorickým napětím galvanického článku:

$$G = f(p, T) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (2 - 263)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2 - 264)$$

Dále platí:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (2 - 265)$$

$$\Delta S = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial EMN}{\partial T}\right)_p \quad (2 - 266)$$

Měření teplotní závislosti EMN umožňuje vypočítat změnu reakční entropie pro reakci probíhající v článku.

Chemická reakce obecného typu, která probíhá za konstantní teploty a tlaku:



Pro chemickou reakci platí reakční izoterma:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \left[\frac{(a_L)^l \cdot (a_M)^m}{(a_B)^b \cdot (a_C)^c} \right]_{\text{nerovnovážné aktivity}} \quad (2 - 267)$$

Tento vztah představuje reakční izotermu pro soustavu mimo rovnováhu.

Je-li chemická reakce v rovnováze, platí:

$$\Delta G_T = 0 \Rightarrow \Delta G_T^o = -R \cdot T \cdot \ln K_a = -R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{(a_L)^l \cdot (a_M)^m}{(a_B)^b \cdot (a_C)^c} \right]_{\text{rovnovážné aktivity}} \quad (2 - 268)$$

Tento vztah představuje **reakční izotermu pro soustavu v rovnováze**, veličina a představuje rovnovážné aktivity.

$$-z \cdot F \cdot EMN = \Delta G_T^o + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{(a_L)^l \cdot (a_M)^m}{(a_B)^b \cdot (a_C)^c} \right]_{\text{nerovnovážné aktivity}} \quad (2-269)$$

$$EMN = -\frac{\Delta G_T^o}{z \cdot F} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{(a_L)^l \cdot (a_M)^m}{(a_B)^b \cdot (a_C)^c} \right]_{\text{nerovnovážné aktivity}} \quad (2-270)$$

$$EMN = EMN^o - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{(a_L)^l \cdot (a_M)^m}{(a_B)^b \cdot (a_C)^c} \right]_{\text{nerovnovážné aktivity}} \quad (2-271)$$

Tento vztah představuje reakční izotermu pro reakci probíhající v galvanickém článku

- **nazývá se Nernstova rovnice.**

$$EMN^o = -\frac{\Delta G_T^o}{z \cdot F} \quad (2-272)$$

EMN^o **standardní elektromotorické napětí galvanického článku**, tj. napětí článku, v němž všechny složky jsou ve svých standardních stavech. Dále platí reakční izoterma pro soustavu v rovnováze (2-268):

$$\Rightarrow EMN^o = -\frac{\Delta G_T^o}{z \cdot F} = \frac{RT \cdot \ln K_a}{z \cdot F} \quad (2-273)$$

Tyto vztahy mají mimořádný význam jak pro výpočet rovnovážných konstant dějů probíhajících v galvanickém článku, tak pro výpočet EMN vratných článků v závislosti na aktivitách reagujících látek.

2.8.4 Teorie kapalinového potenciálu

- nejjednodušší příklad kapalinového potenciálu je kapalinový potenciál na rozhraní dvou různě koncentrovaných roztoků uni-univalentního elektrolytu,
- je sledován galvanický článek s převodem iontů:

Poločlánek I

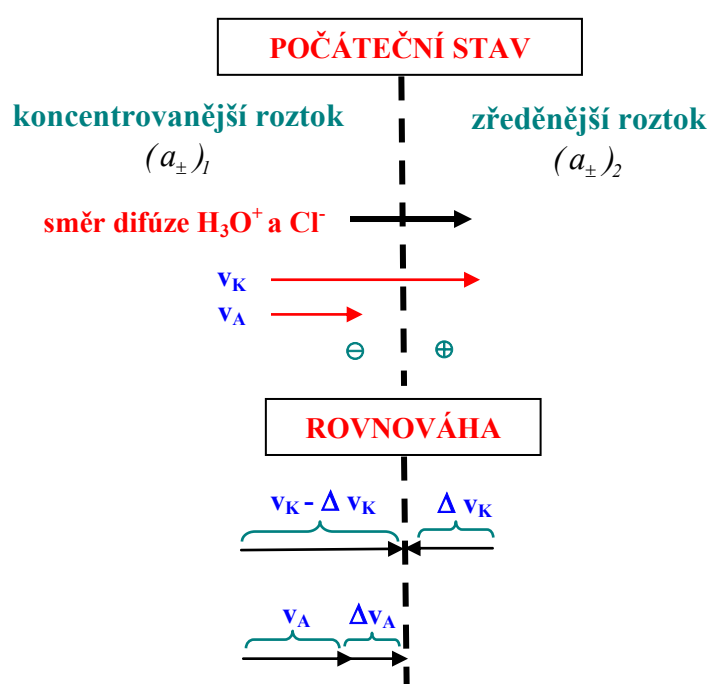
Poločlánek II



koncentrovanější

zředěnější

- pro koncentrace elektrolytů v poločláncích platí $(a_{\pm})_1 > (a_{\pm})_2$,
- ve schématu je rozhraní mezi dvěma různě koncentrovanými roztoky – **rozhraní je příčinou vzniku kapalinového potenciálu**,
- na tomto rozhraní se koncentrace vyrovnává difúzí, a to přechodem elektrolytu z koncentrovanějšího roztoku do roztoku zředěnějšího - zleva doprava,
- protože H_3O^+ ion je pohyblivější než Cl^- ion, přejde do zředěnějšího roztoku více rychlejších iontů H_3O^+ , zředěnější roztok bude mít povahu pozitivního náboje, koncentrovanější roztok bude mít povahu záporného náboje – viz obr. 50.



Obr. 50 Schématické znázornění vlivu difúzního potenciálu na rychlost iontů

- na rozhraní těchto dvou roztoků vzniká **elektrická dvojvrstva** \Rightarrow zředěnější roztok bude odpuzovat rychlejší ionty H_3O^+ , protože má souhlasný náboj \Rightarrow difúze rychlejších iontů H_3O^+ se zpomaluje \Rightarrow difúze pomalejších iontů Cl^- se bude urychlovat,
- při dosažení rovnováhy se rychlosti difúze iontů vyrovnají \Rightarrow z koncentrovanějšího roztoku do zředěnějšího budou přecházet za určitou dobu stejné množství kationtů a aniontů, takže opačné náboje obou roztoků se nemění,

- na rozhraní mezi roztoky se udržuje trvalý konstantní potenciálový rozdíl, který nazýváme **difúzním neboli kapalinovým potenciálem**.

Hodnotu difúzního potenciálu E_d lze určit touto úvahou:

- difúzní potenciál je takový potenciálový rozdíl mezi roztoky, který urychlí pomalejší ionty a zpomalí rychlejší ionty tak, že se jejich rychlosti vyrovnají,
- difúzní potenciál zpomalí rychlost difúze kationtů z hodnoty v_k na hodnotu $(v_k - \Delta v_k)$,
- difúzní potenciál urychlí rychlost difúze pomalejších aniontů z hodnoty v_A na hodnotu $(v_A + \Delta v_A)$,
- difúze v důsledku koncentračního rozdílu uděluje oběma iontům rychlosti v_K a v_A v normálním směru, tj. z koncentrovanějšího roztoku do zředěnějšího, difúzní potenciál uděluje iontům rychlosti Δv_k a Δv_A v opačných směrech,
- kapalinový potenciál vypočteme pomocí elektrické práce spojené s přechodem iontů koncentračním rozhraním.
- necht' koncentračním rozhraním projde náboj o velikosti 1 F (96485,3 C)
- přes rozhraní směrem ke kladně nabitému roztoku přejde náboj $Q_A = t_A \cdot F$, přenesený t_A moly aniontů – anionty konají elektrickou práci W'_A :

$$W'_A = t_A \cdot RT \ln \frac{(a_A)_2}{(a_A)_1} \quad (2 - 274)$$

$(a_A)_1$aktivita aniontu v poločlánku 1

- směrem k zápornému roztoku projde náboj $Q_K = t_K \cdot F$, přenesený t_K moly kationtů, t_K a t_A jsou převodová čísla aniontů a kationtů
- kationty vykonají elektrickou práci:

$$W'_K = t_K \cdot RT \ln \frac{(a_K)_1}{(a_K)_2} = -t_K \cdot RT \ln \frac{(a_K)_2}{(a_K)_1} \quad (2 - 275)$$

- celková elektrická práce vykonaná ionty bude

$$W' = W'_K + W'_A = t_A \cdot RT \ln \frac{(a_A)_2}{(a_A)_1} - t_K \cdot RT \ln \frac{(a_K)_2}{(a_K)_1} \quad (2 - 276)$$

- jsou-li oba dva roztoky zředěné, můžeme považovat aktivity aniontů a kationtů za stejné a ztotožnit je se střední aktivitou uni-univalentního elektrolytu $a_K = a_A = a_{\pm}$

$$W' = (t_A - t_K) \cdot RT \cdot \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (2 - 277)$$

- pro celkovou elektrickou práci dále platí

$$W' = (t_A - t_K) \cdot RT \cdot \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = -E_d \cdot F \quad (2 - 278)$$

E_dkapalinový(difúzní) potenciál

$$t_K + t_A = 1 \Rightarrow E_d = (2t_A - 1) \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (2 - 279)$$

- pro převodové číslo iontu platí:

$$t_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A} \quad (2 - 280)$$

$$E_d = \left(2 \cdot \frac{\lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A} - 1\right) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = \frac{2\lambda_A - \lambda_K - \lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (2 - 281)$$

$$E_d = -\frac{\lambda_K - \lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (2 - 282)$$

\Rightarrow difúzní potenciál je tím větší, čím větší je rozdíl v molárních vodivostech iontů \Rightarrow čím větší je rozdíl mezi pohyblivostmi iontů \Rightarrow bude tedy velký na hranici roztoků, kdy jeden z iontů je mimořádně pohyblivý \Rightarrow kdy jeden z iontů je H_3O^+ nebo OH^- .

Když jsou pohyblivosti obou iontů stejné \Rightarrow jsou přibližně stejná převodová čísla \Rightarrow $E_d \approx 0$.

Pro elektromotorické napětí sledovaného galvanického článku s převodem platí:

$$EMN = E_K - E_A + E_d \quad (2 - 283)$$

$$EMN = E_{\text{AgCl/Ag}}^o - \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{\pm})_2 - [E_{\text{AgCl/Ag}}^o - \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{\pm})_1] + (2t_A - 1) \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (2 - 284)$$

$$EMN = 2t_A \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (2 - 285)$$

2.8.5 Potenciometrie

- metoda založená na měření rovnovážného napětí galvanického článku
- používá se jako přímá **potenciometrie** nebo **potenciometrické titrace**

Přímá potenciometrie je metoda určování různých fyzikálně chemických veličin a kvantitativního stanovení látek na základě měření elektromotorického napětí článku.

Potenciometricky lze určovat koncentraci látek, aktivitní koeficienty, pH, disociační konstanty, součiny rozpustnosti, převodová čísla iontů, aj..

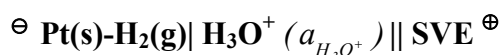
Princip:

- výběr měrné (indikační) elektrody, jejíž potenciál závisí na koncentraci iontů, které chceme stanovit, a doplníme buď srovnávací (srovnávací) elektrodou, jejíž potenciál je konstantní nebo další měrnou elektrodou. Ze změřeného napětí článku určíme výpočtem obsah stanovované složky nebo hledanou fyzikálně chemickou veličinu

- **nejčastější praktické využití potenciometrie je při měření hodnot pH roztoků.** K tomuto měření lze využít elektrodu vodíkovou, chinhydronovou nebo skleněnou. Referenční elektrodou je nejčastěji argentchloridová nebo kalomelová elektroda

Aplikace vodíkové elektrody pro měření pH

- měření elektromotorického napětí galvanického článku, který sestává ze standardní vodíkové elektrody (katoda) a vodíkové elektrody (anoda, symbol SVE)



Pro EMN' článku platí:

$$EMN' = E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})} = -\frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2 - 286)$$

- v praxi se obvykle místo referenční standardní vodíkové elektrody používá kalomelová elektroda, měří se tedy EMN článku



Pro EMN tohoto článku platí:

$$EMN = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} + EMN' \quad (2 - 287)$$

$$EMN' = EMN - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} = -\frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2 - 288)$$

$$\text{Pro teplotu } 25^{\circ}\text{C} \Rightarrow EMN' = 0,059 \text{ pH} \quad (2 - 289)$$

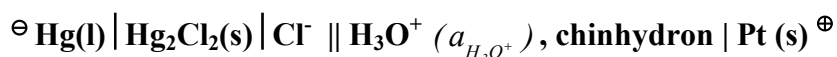
$$\text{pH} = (EMN - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}) / 0,059 \quad (2 - 290)$$

Praktické využití vodíkové elektrody je omezené, je experimentálně náročná, na měření se musí používat velmi čistý vodík, který neobsahuje sloučeniny síry, arsenu a fosforu, které představují katalytické jedy pro platinovou čerň. Vodíková elektroda je nepoužitelná v oxidačním resp. silně redukčním prostředí.

Aplikace chinhydronové elektrody pro měření pH

- v kyselých a neutrálních roztocích se místo vodíkové elektrody používá obvykle elektroda chinhydronová - snadná příprava, je použitelná pro měření kyselosti roztoků s pH menším než 8

- měří se tedy elektromotorické napětí článku EMN^*



$$EMN^* = E_{\text{Ch}/\text{H}_2\text{Ch}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Ch}/\text{H}_2\text{Ch}}^o + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} \quad (2 - 291)$$

- pro teplotu 25°C platí

$$EMN^* = E_{\text{Ch}/\text{H}_2\text{Ch}}^o - 0,059 \text{ pH} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} \quad (2 - 292)$$

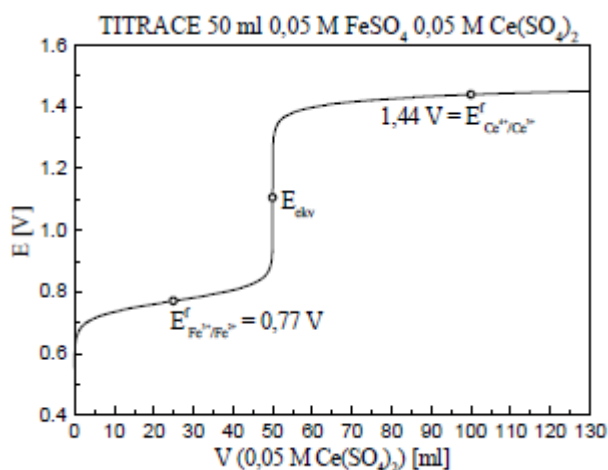
$$\text{pH} = -(EMN^* - E_{\text{Ch}/\text{H}_2\text{Ch}}^o + E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}) / 0,059 \quad (2 - 293)$$

- nejrozšířenější čidlo pro měření pH je elektroda skleněná. Při pečlivém měření je možné stanovit pH s přesností 0,01 jednotek pH.

- dále je možné přímou potenciometrií stanovit standardní potenciál, součin rozpustnosti, disociační konstanty, střední aktivitní koeficienty, rovnovážné konstanty reakcí probíhajících v galvanickém článku, aj. – viz řešené příklady na konci této kapitoly.

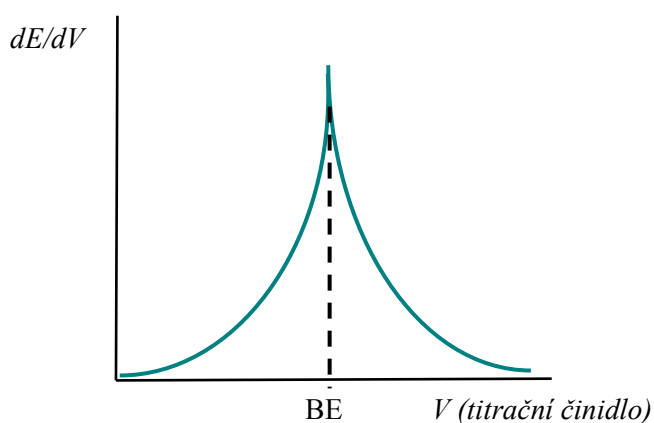
Potenciometrické titrace – stanovení bodu ekvivalence měřením elektromotorického napětí vhodně sestaveného galvanického článku v závislosti na objemu přidávaného titračního činidla. Z titrační křivky se vyhodnotí bod ekvivalence (jsou to titrace, při kterých sledujeme závislost potenciálu měrné elektrody na přídatku titračního činidla.) Změna potenciálu v okolí bodu ekvivalence je charakterizována tzv. potenciálovým skokem.

Potenciometrické titrační křivky mají typický esovitý charakter – na svislou osu se vynáší závislost $EMN = f(V_{\text{titrační činidlo}})$. Bod ekvivalence odpovídá inflexnímu bodu křivky - viz. obr. 51.



Obr. 51 Znárodnění potenciometrické titrační křivky

S výhodou se využívá derivačních titračních křivek, při kterých se místo *EMN* pozoruje poměr jeho změny ΔE k příslušnému objemu přidaného titračního činidla ΔV . Poměr $\Delta E/\Delta V$, resp. dE/dV se v blízkosti bodu ekvivalence mění velmi prudce - bod ekvivalence představuje maximum - viz obr. 52.



Obr. 52 Diferenciální křivka pro potenciometrickou titraci

Potenciometricky lze sledovat průběh titrací všech látek, jejichž ionty určují potenciál některé měrné elektrody.

Volba měrné elektrody:

Neutralizační titrace - skleněná elektroda

oxidačně redukční reakce - platinová redoxní elektroda

Srážecí titrace - např. stříbrná elektroda v argentometrii, nebo ISE citlivá na jeden ze srážených iontů

Komplexotvorné titrace – ISE citlivá na stanovený ion

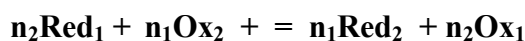
Rozbor oxidačně-redukční potenciometrické titrace:

- jsou uvažovány dva oxidačně-redukční systémy Ox_1/RED_1 a Ox_2/RED_2

elektrodový děj pro systém 1 $\text{Ox}_1 + n_1 e^- = \text{RED}_1$

elektrodový děj pro systém 2 $\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{RED}_2$

- mezi těmito oxidačně-redukčními systémy se ustaví rovnováha



- rovnováha je charakterizována rovnovážnou konstantou. Ponoříme-li do této směsi Pt-elektrodu, lze její potenciál vyjádřit buď pomocí systému 1 nebo systému 2 (v soustavě jsou vedle sebe jsou dvě redoxní systémy a protože elektroda nemůže mít současně dva různé redoxní potenciály, koncentrace složek se upraví tak, že oběma soustavám odpovídá stejný redoxní potenciál)

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_1^o + \frac{RT}{n_1 F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox},1}}{a_{\text{red},1}} = E_2^o + \frac{RT}{n_2 F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox},2}}{a_{\text{red},2}} \quad (2 - 294)$$

- **titrace čisté redukované formy systému 1 (Red_1) přidávkem oxidované formy systému 2 (Ox_2), systém Ox_2 představuje titrační činidlo**

- během celé titrace platí

$$n_1 \cdot [\text{Red}_2] = n_2 \cdot [\text{Ox}_1] \quad (2 - 295)$$

- v bodě ekvivalence dále platí

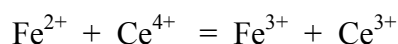
$$n_2 \cdot [\text{Red}_1] + n_2 \cdot [\text{Ox}_1] = n_1 \cdot [\text{Red}_2] + n_1 \cdot [\text{Ox}_2] \quad (2 - 296)$$

$$n_2 \cdot [\text{Red}_1] = n_1 \cdot [\text{Ox}_2] \quad (2 - 297)$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} \quad (2 - 298)$$

Jako příklad lze sledovat titraci železnatých iontů ceričitými ionty:

- do roztoku Fe^{2+} se ponoří platinová redoxní elektroda spolu s kalomelovou
- titračním činidlem je roztok síranu ceričitého
- při této titraci se ustavuje rovnováha



- pro rovnovážnou konstantu platí (pro jednoduchost jsou používány rovnovážné koncentrace)

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]} \quad (2 - 299)$$

- v každém okamžiku titrace platí (zanedbáme-li pro jednoduchost změnu objemu roztoku při titraci)

$$c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] \quad (2 - 300)$$

c_{Fe} ...původní koncentrace železnatých iontů v roztoku

- podobně v každém okamžiku pro celkovou koncentraci iontů ceru v roztoku platí

$$c_{\text{Ce}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] \quad (2 - 301)$$

- protože vznik iontu Fe^{3+} je doprovázen současným vznikem iontu Ce^{3+} , pak v každém okamžiku platí: $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = c$

\Rightarrow v každém okamžiku titrace platí

$$[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{Fe}} - c \quad (2 - 302)$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = c_{\text{Ce}} - c \quad (2 - 303)$$

- dosazení do rovnovážné konstanty

$$K = \frac{c^2}{(c_{\text{Fe}} - c) \cdot (c_{\text{Ce}} - c)} \quad (2 - 304)$$

- v bodě ekvivalence je celková koncentrace iontů železa a ceru stejná

$$\Rightarrow c_{\text{Fe}} = c_{\text{Ce}}$$

- po úpravě platí

$$K = \left(\frac{c_{\text{ekv}}}{c_{\text{Fe}} - c_{\text{ekv}}} \right)^2 \quad (2 - 305)$$

c_{ekv}koncentrace Fe^{3+} nebo Ce^{3+} v bodě ekvivalence

Změna potenciálu platinové elektrody ponořené do titrovaného roztoku?

- během titrace jsou v roztoku vedle sebe dvě redox soustavy - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Potenciál redoxní elektrody je dán vztahem:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}} \quad (2 - 306)$$

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{Ce}^{4+}}} = \frac{RT}{F} \ln K = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} \quad (2 - 307)$$

Vztah (2 - 307) umožňuje výpočet rovnovážné konstanty oxidačně-redukční reakce pomocí standardních redoxních potenciálů obou systémů. Použitím příslušných údajů pro E° a pro teplotu 25°C dostaneme hodnotu $K \cong 10^{14}$ a tudíž reakce probíhá prakticky kvantitativně.

Pro bod ekvivalence platí:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] \quad \text{a} \quad [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

$$\left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]_{\text{ekv.}} = \frac{c_{\text{ekv.}}}{c_{\text{Fe}} - c_{\text{ekv.}}} = \sqrt{K} \quad (2 - 308)$$

$$\ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]_{\text{ekv.}} = \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{\text{ekv.}} = \frac{\ln K}{2} = \frac{F \cdot (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ})}{2RT} \quad (2 - 309)$$

Pro potenciál elektrody v bodě ekvivalence dostaneme

$$E_{\text{ekv.}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{ekv.}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \frac{F(E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ})}{2RT} \quad (2 - 310)$$

$$E_{\text{ekv.}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{1}{2} (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}) = \frac{1}{2} (E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}) \quad (2 - 311)$$

Potenciál oxidačně-redukční elektrody v titrovaném roztoku se v bodě ekvivalence rovná aritmetickému průměru obou standardních redoxních potenciálů.

2.8.6 Polarizace a příbuzné jevy

Prochází-li elektrolyzérem nebo galvanickým článkem proud, pak potenciály každé z elektrod nabudou hodnot, jež se liší od rovnovážných, které by elektrody měly mít v témž systému bez průchodu proudu \Rightarrow při průchodu elektrického proudu elektrochemickou soustavou dochází vlivem elektrodových dějů ke změnám ve složení elektrolytu, popř. i ke

změněm na elektrodách \Rightarrow tím se samozřejmě mění potenciál elektrody příslušející původnímu bezproudovému stavu.

Při průchodu elektrického proudu elektrochemickou soustavou produkty elektrodových reakcí způsobují vznik galvanického článku, jehož elektromotorické napětí potlačuje elektromotorické napětí původního článku nebo elektrolýzu. Uvedený jev se nazývá polarizací elektrod a příslušné elektromotorické napětí vzniklého galvanického článku se nazývá polarizační napětí U_p :

- elektroda se polarizací snaží zabránit průchodu proudu
- polarizace elektrod je jedním z konkrétních případů obecného principu akce a reakce
- **příčinou polarizace je malá rychlost některého z dílčích článků celkového elektrodového děje.** Elektrodovou reakci je možno považovat za soubor následných dějů podobně jako heterogenní reakce:
 1. difúze výchozích látek k elektrodě,
 2. adsorpce výchozích látek na elektrodě,
 3. přenos elektronu mezi adsorbovanými molekulami či ionty výchozích látek a elektrodou
 4. desorpce produktu z elektrody
 5. difúze produktu směrem od elektrody.

Rozdělení elektrod podle schopnosti polarizace:

- **polarizovatelné elektrody** – podléhají polarizaci - vykazují výraznou závislost potenciálu na procházejícím proudu - většinou se jedná o elektrody s malým povrchem, které jsou ponořeny do roztoku s nízkou koncentrací příslušných iontů - mimořádný význam má **rtuťová kapková elektroda, která představuje dokonale polarizovatelnou elektrodu.**
- **nepolarizovatelné elektrody** – nepodléhají polarizaci - zachovávají si svůj rovnovážný potenciál i při průchodu proudu \Rightarrow jsou to elektrody s velkým povrchem, ponořené do roztoku s poměrně vysokou koncentrací iontů, respektivně jsou pokryty těžce rozpustnou solí - tyto elektrody obvykle nemění svůj potenciál ani při průchodu velkých proudů. Patří mezi ně zejména elektrody druhého druhu.

Polarizace elektrod roste s klesajícím povrchem elektrody, s klesající koncentrací a rostoucí proudovou hustotou (proudová intenzita na jednotku plochy elektrody). K významné polarizaci dochází jak u galvanických článků, tak při elektrolýze. Technickými úpravami se

dá vliv polarizace elektrod omezit. Zmenšení polarizačního napětí se označuje jako **depolarizace**.

Polarizační napětí je elektromotorické napětí galvanického článku, který vznikl v důsledku polarizace jedné či obou elektrod při průchodu proudem. Je vždy opačného směru než vnější polarizující napětí:

- je uvažován galvanický článek, který je připojen k vnějšímu zdroji stejnosměrného proudu tak, že záporná elektroda galvanického článku (anoda) je spojena se záporným pólem zdroje a kladná elektroda (katoda) je spojena s kladným pólem zdroje.
- bude-li vnější elektrické napětí větší než vlastní elektromotorické napětí galvanického článku, bude článkem procházet proud v opačném směru, tj. nastane elektrolýza. Intenzita proudu I bude daná Kirchhoffovým zákonem:

$$U - U_p = I \cdot R \quad (2-312)$$

U_p **elektromotorické napětí galvanického článku, který vzniká polarizací elektrod, proto se v tomto případě označuje jako polarizační napětí**

U *vnější napětí*

$$R = R_e + R_v + R_z \quad (2-313)$$

R celkový odpor okruhu

R_e vnitřní odpor elektrolytického zařízení

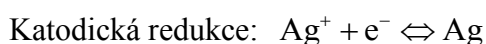
R_v odpor vodiče

R_z vnitřní odpor vnějšího zdroje proudu

Podle příčin, které vedly ke změně potenciálu elektrody, rozeznáváme koncentrační a chemickou polarizaci.

Koncentrační polarizace je vyvolána změnou koncentrace iontu, na němž závisí potenciál elektrody. Řídícím dějem je tedy difúze. Viz následující konkrétní příklad:

- je uvažována elektrolýza roztoku AgNO_3 , do kterého jsou ponořeny dvě stříbrné elektrody \Rightarrow elektrody mají tudíž stejný elektrodový potenciál \Rightarrow EMN tohoto článku bude nulové,
- při vložení vnějšího napětí na elektrody, článkem bude procházet proud, který vyvolá na elektrodách tyto děje:



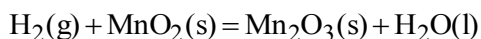
Anodická oxidace: $\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

- v okolí anody se hromadí kationty Ag^+ , které jsou difúzí částečně převáděny do roztoku, v okolí záporné elektrody je naopak deficit iontů Ag^+ (srážení Ag na katodě) \Rightarrow vznikne galvanický koncentrační článek, jehož rovnovážné elektromotorické napětí (polarizační napětí) je namířeno proti vnějšímu napětí U ,
- pokud je polarizace vyvolána pouze koncentračními změnami v okolí elektrod, jsou její hodnoty v dostatečně koncentrovaných roztocích při malých proudových hustotách poměrně malé a lze je ještě snížit mícháním a zvyšováním teploty (podporuje vyrovnávání koncentračních rozdílů difúzí). Koncentrační polarizaci však nelze mícháním úplně odstranit, protože na povrchu elektrody ulpívá tenká tzv. difúzní vrstva, která při míchání nesdílí pohyb okolní kapaliny.

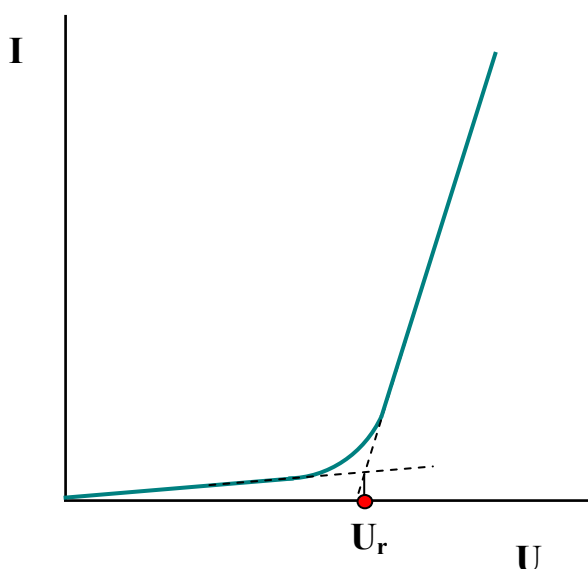
Chemická polarizace je podmíněna vznikem produktu při elektrolýze buď u povrchu elektrody, nebo v roztoku. Řídicím dějem je přenos náboje. Viz následující konkrétní příklad:

- je uvažována elektrolýza kyseliny chlorovodíkové s použitím inertních (Pt) elektrod,
 - potenciál těchto elektrod v bezproudovém stavu je stejný,
 - potenciál elektrod se změní průchodem proudu, na katodě se vylučuje vodík, na anodě chlór,
 - katoda se chová jako elektroda vodíková, anoda jako elektroda chlorová,
 - \Rightarrow v polarizovaném systému vzniká galvanický článek, jehož $EMN (U_p)$ je namířeno proti vnějšímu tedy polarizujícímu napětí,
 - se zvyšujícím vnějším napětím se zvyšuje i napětí nově vzniklého článku,
 - aby byla dosažena znatelná intenzita proudu a tedy znatelný elektrolytický rozklad, musí vnější napětí překročit určitou minimální hodnotu U_r , kterou nazýváme **rozkladným napětím daného elektrolytu**,
 - **rozkladné napětí** je skutečné napětí zdroje, při kterém začne elektrolýza nerušeně probíhat,
 - závislost proudu procházejícího soustavou v závislosti na plynule zvětšovaném polarizujícím napětí tzv. **polarizační křivka** má obvykle tvar znázorněný na obr. 53 - rozkladné napětí můžeme stanovit podle místa ohybu této křivky,
 - chemickou polarizaci nelze potlačit stejnými metodami jako polarizaci koncentrační.
- Odstraňování produktů vzniklých chemickou polarizací – tzv. depolarizace – je**

možné uskutečnit pouze chemickou reakcí s vhodnou látkou tzv. depolarizátorem. Při průchodu proudu galvanickým článkem vzniká často na katodě vodík, který polarizuje elektrodu a tím snižuje elektromotorické napětí článku. Jako katodické depolarizátory pro vodík slouží různé oxidovadla např. MnO_2 , aj. - stejný účinek jako v suchých galvanických článcích (Leclancheových článcích) – na katodě suchého článku vzniká vodík a ten reaguje s burelem – burel je depolarizátor.



Často vzniká na anodě kyslík, který polarizuje anodu. Jako depolarizátory kyslíku slouží různé redukovadla – např. ethanol, který se s vylučovaným kyslíkem oxiduje na acetaldehyd resp. až na kyselinu octovou.



Obr. 53 Stanovení rozkladného napětí na základě závislosti intenzity proudu na vnějším napětí

Vysvětlení průběhu křivky:

- po vložení velmi malého vnějšího napětí na elektrochemickou soustavu v krátkém okamžiku dosáhne tlak plynu na elektrodách takovou hodnotu, že se polarizační napětí galvanického článku vyrovná s vnějším (polarizujícím) napětím a proud se přeruší,
- zpočátku nejsou plyny schopny rychle uniknout z roztoku, protože jejich parciální tlaky jsou malé – jsou nižší než okolní atmosférický tlak,
- udržuje se jenom velmi malý elektrický proud, který je způsobený oddifundováním malého množství plynů z elektrod do okolního roztoku, tento slabý proud, který prochází článkem ještě před dosažením rozkladného napětí, se jmenuje **zbytkový proud**,

- s rostoucím vnějším napětím roste tlak uvolněných plynů,
- při určitém vnějším napětí - tj. při rozkladném napětí dosáhne parciální tlak plyných produktů hodnoty vnějšího tlaku - plyny začnou opouštět elektrodu ve formě bublin,
- s dalším zvyšováním vnějšího napětí opačně působící elektromotorické napětí už neroste, takže proudová intenzita bude s vloženým napětím růst lineárně. **Hodnota U_r odpovídá rozkladnému napětí elektrolytu.**

Teoreticky by se mělo polarizační napětí rovnat rozkladnému napětí - obvykle bývá rozkladné napětí vyšší než polarizační. Příčina je kinetická - malá rychlost některého z dílčích dějů, které tvoří elektrodový děj. **Místo rozkladných napětí je účelnější měřit tzv. rozkladný potenciál (vylučovací potenciál) každé elektrody zvlášť.** Polarizace elektrod způsobuje, že galvanické články dodávají proud menší, než odpovídá jejich elektromotorickému napětí, a dále v elektrolyzérech je nutné použít vyššího napětí vnějšího zdroje.

Kvantitativní mírou polarizace je **přepětí**. Všeobecně můžeme **přepětí** definovat jako rozdíl mezi vylučovacím (rozkladným) potenciálem a termodynamickým vratným potenciálem dané elektrody. Velikost přepětí závisí především na chemické povaze vylučované látky, na materiálu elektrod, na stavu jejich povrchu, na proudové hustotě a na teplotě:

- např. platina, pokrytá platinovou černí syčená vodíkem při tlaku 101325 Pa ponořená do roztoku o jednotkové aktivitě oxoniových kationtů představuje standardní vodíkovou elektrodu, jejíž potenciál byl konvenčně položen rovný nule. Tato elektroda je prakticky dokonale vratná – tj. vylučování vodíku i jeho rozpouštění probíhá při stejném, tj. nulovém potenciálu,
- z termodynamického hlediska by se rozkladný potenciál vodíku neměl změnit, kdyby se platina nahradila jiným kovem, protože tento kov se nezúčastňuje elektrodové reakce,
- ve skutečnosti však už náhrada houbovitě platiny lesklou platinou zvýší záporný rozkladný potenciál vodíku,
- změna potenciálu elektrody, způsobená nevratností procesu na uvedených kovech je tedy přepětí elektrody.

Největší teoretický a technologický význam má **přepětí vodíku**, vylučování vodíku je jedním z nejstarších elektrochemických procesů, na různých kovech probíhá tento proces s větším či menším přepětím - nejmenší je na platině, největší je na rtuti, na platině pokryté houbovitou platinou je prakticky nulové.

Podle Caspariho je přepětí vodíku definováno jako rozdíl mezi potenciálem elektrody, na které se právě začíná vylučovat vodík, a potenciálem vratné vodíkové elektrody ve stejném roztoku. Dále bylo zjištěno, že přepětí vodíku prakticky nezávisí na pH, s rostoucí teplotou klesá, s rostoucí proudovou hustotou přepětí roste. Pro tuto závislost definoval Tafel empirický vztah:

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (2-314)$$

a, b.....konstanty, charakteristické pro danou soustavu

a.....individuální konstanta - závisí na charakteru a kvalitě kovu, dále čistotě a stavu povrchu elektrody

b.....tato konstanta je pro všechny kovy přibližně stejná = 0,12 V

Výklad přepětí vodíku - existuje několik hypotéz - všechny shodně předpokládají, že při redukci oxoniového iontu na katodě probíhá následně několik dějů, z nichž jeden je podstatně pomalejší než ostatní, limituje rychlost celého procesu. Tento dílčí nejpomalejší děj je příčinou přepětí.

Mechanismus vylučování vodíku - předpokládá se, že elektrodový děj vylučování vodíku je souhrnem těchto dějů:

1. Migrace iontů H_3O^+ ke katodě
2. Vybití oxoniového iontu na katodě = katodická redukce podle Volmerovy reakce, při které vzniká adsorbovaný vodíkový atom



3. Vznik molekulárního vodíku z adsorbovaného vodíkového atomu – adsorbovaný vodíkový atom však může podléhat dvěma různým reakcím:

Tafelova reakce – rekombinace vodíkových atomů



Heyrovského reakce - adsorbovaný vodíkový atom může též reagovat s oxoniovým iontem a může dojít k jeho elektrochemické desorpci



4. Vyloučení rozpuštěného plynného vodíku ve formě bublinek

Dnes se všeobecně předpokládá, že nejpomalejším tedy limitujícím krokem je druhý krok. Podobně jako přepětí vodíku na katodě zvyšuje hodnotu jeho redukčního potenciálu, přepětí kyslíku na anodě zvyšuje jeho oxidační potenciál, což podporuje jeho oxidační reakce.

Přepětí vodíku má značný technický význam, jeho důsledky jsou příznivé i nepříznivé:

a) příznivé důsledky vodíkového přepětí

- umožnění katodické redukce některých látek, které k jejímu uskutečnění vyžadují značně negativní potenciál, aniž tomu brání vývoj vodíku – např. elektrolytická výroba neušlechtilých kovů z vodných roztoků - z vodného roztoku je možné získávat i tak málo ušlechtilé kovy jako Zn, Ni, Co, Mn, aj.,
- velké přepětí vodíku na olovu umožňuje nabíjení oloveného akumulátoru -

Pb(s) | PbSO₄(s) | H₂SO₄ (20 – 30%) | PbO₂(s) | Pb(s)

při nabíjení se redukuje síran olovnatý na Pb podle reakce $\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ (kdyby nebylo velké přepětí vodíku na olovu, nebylo by možné nabít akumulátor, veškerá dodávaná elektrická energie by se spotřebovala na rozklad vody a tudíž vylučování vodíku).

b) nepříznivé důsledky vodíkového přepětí

- zvyšuje spotřebu elektrické energie při průmyslové elektrolýze.

Polarografie je elektrochemická metoda založená na elektrolýze mezi polarizovatelnou a nepolarizovatelnou elektrodou při plynule zvyšovaném napětí. Polarizovatelnou elektrodu tvoří **rtuťová kapková elektroda**, je tvořena kapkami rtuti, které odkapávají ze skleněné kapiláry do zkoumaného roztoku. Na rtuťové kapce dochází k oxidaci nebo redukci sledované látky, kapka má velmi malý povrch, takže je na ni velká proudová hustota \Rightarrow **elektroda je dobře polarizovatelná**. **Nepolarizovatelná elektroda (referentní elektroda)** je tvořena nejčastěji velkoplošnou Hg elektrodou (tzv. rtuťové dno - rtuť nalitá na dně nádoby), případně elektrodou kalomelovou nebo argentchloridovou).

Na takto vytvořený článek se vkládá napětí z vnějšího zdroje zpravidla tak, že rtuťová kapková elektroda je katodou. Změnou vloženého napětí se mění potenciál na rozhraní mezi

rtuťovou kapkou a roztokem, zatímco srovnávací elektroda má potenciál konstantní. Potenciál velké rtuťové anody E_a je tedy stálý.

Pro elektromotorické napětí článku U_p , který je tvořen rtuťovou kapkovou elektrodou (s potenciálem E_k) a velkou rtuťovou anodou, obecně platí:

$$U_p = E_a - E_k \quad (2-315)$$

Je-li vnější polarizující napětí U , pak podle (2-312) platí:

$$U - E_a + E_k = I \cdot R \quad (2-316)$$

Pro potenciál rtuťové kapkové elektrody platí:

$$E_k = E_a - U + I \cdot R \quad (2-317)$$

Pokud se k roztoku přidá v nadbytku nějaký indiferentní elektrolyt (např. KCl), odpor okruhu (daný hlavně odporem roztoku R) se zmenší natolik, že lze zanedbat člen ($I \cdot R$).

Po úpravě platí:

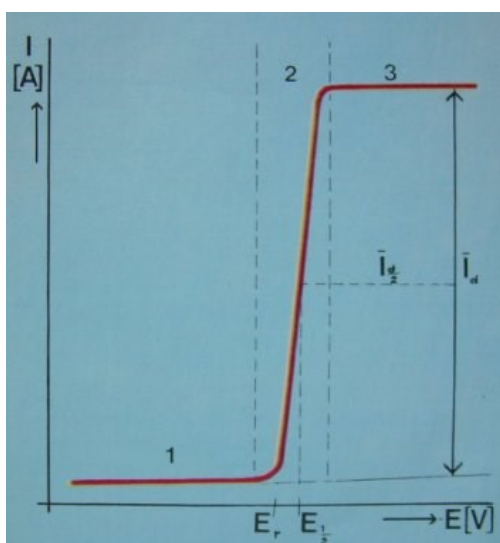
$$E_k = E_a - U \quad (2-318)$$

Potenciál nepolarizovatelné rtuťové anody E_a je stálý, proto změna vnějšího napětí U způsobuje pouze změnu potenciálu rtuťové kapkové elektrody \Rightarrow všechny změny na polarizačních křivkách souvisí s elektrolytickým procesem na rtuťové kapkové elektrodě.

Výhody kapkové elektrody:

- její povrch se neustále obnovuje, takže vyloučený produkt se na ni nemůže hromadit a tím ovlivňovat potenciál,
- na povrchu této elektrody má vodík značné přepětí, proto dochází k jeho vylučování při značně negativních potenciálech, což umožňuje stanovení velmi neušlechtilých kovů (alkalické kovy) a dále lze provádět analýzu i v kyselých roztocích, aniž by se vylučoval vodík,
- v důsledku velmi malé intenzity procházejícího proudu se na kapkové elektrodě vylučuje velmi malé množství analyzované látky, proto se její koncentrace v roztoku prakticky nemění.

Grafickým záznamem závislosti proudové intenzity na vnějším napětí je tzv. **polarografická vlna (polarografická křivka)**, která má tvar naznačený na obr. 54.



Obr. 54 Polarografická vlna

Vysvětlení průběhu křivky:

- v oblasti **1** roste proudová intenzita s napětím jen nepatrně, protože vznikající polarizační napětí způsobené změnou potenciálu dobře polarizovatelné kapkové elektrody se neustále vyrovnává s vnějším napětím. Potenciál kapkové elektrody, na kterém polarizační napětí závisí, stoupá tedy současně s vnějším napětím, dokud není dosaženo rozkladného napětí E_r .
- v oblasti **2** je vnější napětí větší než polarizační napětí, proto intenzita proudu s vnějším napětím roste. Je-li kapková elektroda polarizována katodicky, k povrchu kapky migrují kationty, vybíjejí se a ve formě zředěného amalgámu odkapávají. S růstem proudové intenzity dochází k rychlejšímu vybíjení iontů na kapkové elektrodě, proto koncentrace iontů v blízkém okolí elektrody se zmenšuje. Vzroste-li proudová intenzita natolik, že prakticky všechny ionty, které difundují k elektrodě, se vybijí, koncentrace iontů v okolí elektrody klesne na nulu. Koncentrační rozdíl je maximální, je roven koncentraci roztoku c .
- v oblasti **3** intenzita proudu s rostoucím napětím už neroste. Je dosaženo tzv. **nasyceného proudu - difúzního proudu - limitního proudu I_a** . Pro jeho intenzitu odvodil D. Ilkovič vztah:

$$I_a = k \cdot z \cdot F \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}.$$

znábojové číslo iontů

FFaradayova konstanta

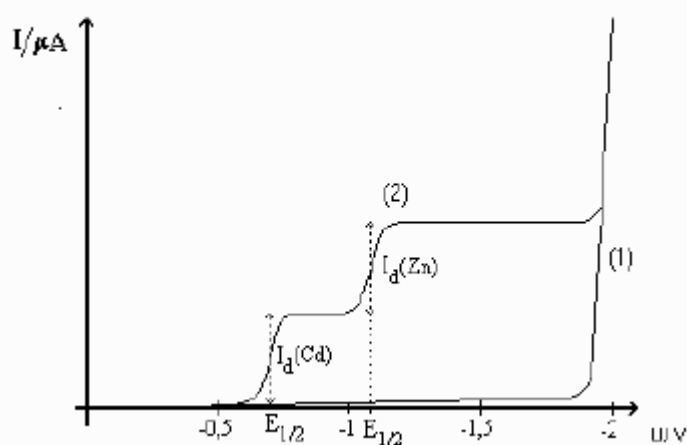
ckoncentrace iontů

Ddifúzní koeficient iontů v daném roztoku

mhmotnost rtuti, která vyteče z kapiláry za 1 s

kkonstanta - pro její číselnou hodnotu platí: $k = 0,627 \cdot 10^{-2} m^2 \cdot kg^{-2/3}$

Pro daný roztok a danou kapkovou elektrodu jsou všechny veličiny kromě koncentrace c konstantní. **Z hodnoty difúzního proudu, tj. z výšky polarografické vlny, je možné stanovit koncentraci roztoku. Půlvlnový potenciál $E_{1/2}$, který odpovídá inflexnímu bodu křivky** (ve kterém vlna dosahuje polovinu své výšky) **je v daném elektrolytu konstantou pro každou látku** \Rightarrow **z hodnoty půlvlnového potenciálu je možné kvalitativně určovat ionty v roztoku.** Jsou-li v roztoku přítomny různé ionty a jejich půlvlnové potenciály se navzájem dostatečně liší (alespoň o 0,2 V) lze uskutečnit jak kvalitativní (podle polohy vln) tak kvantitativní analýzu (podle výšky vln). Na obr. 55 je znázorněný polarografický záznam (polarogram) směsi několika iontů. Polarograficky se tedy dá současně provádět kvalitativní i kvantitativní analýza.



Obr. 55 Polarografický záznam pro směs několika iontů ve vodném roztoku

Výhodou polarografické metody je její velká citlivost a univerzálnost. Kvantitativně je možné stanovit koncentraci až $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, přičemž na analýzu postačuje velmi malé množství roztoku. Stanovit lze nejen ionty, ale i organické sloučeniny, které se na katodě redukují. V mnohých případech je možné kapkovou elektrodu polarizovat anodicky, což umožňuje stanovovat anionty, resp. molekuly, které se na anodě oxidují.

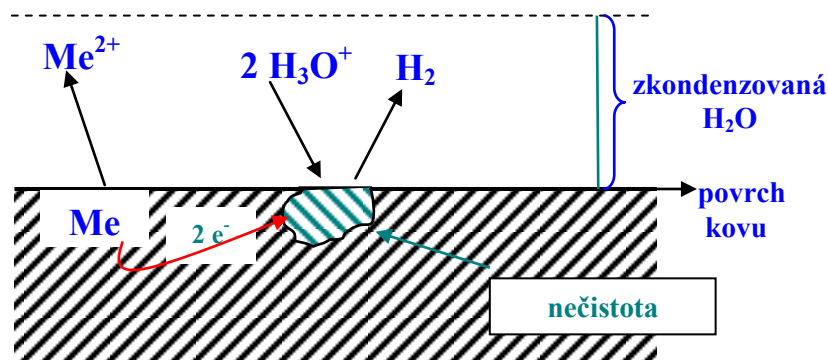
Polarografie se používá v chemickém průmyslu, metalurgii, geologii, potravinářství, lékařství a při kontrole čistoty životního prostředí, k určování velkého počtu anorganických i organických látek vyskytujících se v různých materiálech i ve stopových koncentracích, k vysvětlení kinetiky některých reakcí při řešení struktury organických látek. Objevitelem polarografie je prof. Jaroslav Heyrovský (Nobelova cena v roce 1959 v oboru chemie za objev a rozvoj polarografické analytické metody).

Koroze kovů nazýváme pomalou oxidací povrchové vrstvy kovů, ke které dochází při jejich styku s okolním prostředím. Koroze kovů má velmi rozmanité formy a klasifikuje se podle různých hledisek – podle vnitřního mechanismu rozlišujeme **korozi chemickou a elektrochemickou**.

Chemická koroze probíhá v korozním prostředí elektricky nevodivém - obvykle je způsobena agresivními látkami plynného skupenství.

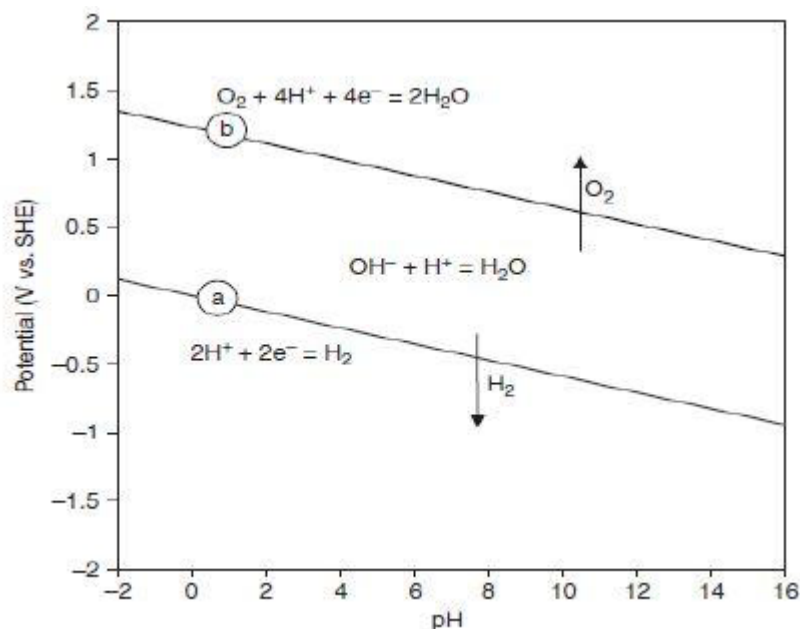
Elektrochemická koroze probíhá v elektricky vodivém prostředí, tj. v prostředí elektrolytu. Důležitou roli při vysvětlení elektrochemické koroze kovových materiálů hraje elektrochemie. Jako reprezentativní příklad je sledována atmosférická koroze kovů ve vlhkém prostředí – viz obr. 56:

- na povrchu kovu, který je vystaven vlhkému prostředí, se vytvoří vrstvička zkondenzované vodní páry, v níž se rozpouštějí různé látky \Rightarrow vzniká roztok elektrolytu,
- změny, které na povrchu kovu za těchto podmínek probíhají, představují **elektrochemický proces** – dochází k výměně iontů mezi kovem a roztokem za účasti volných elektronů,
- vlivem nehomogenit v kovu (příměsi a deformace) vzniknou na povrchu kovu tzv. lokální galvanické články, tyto články jsou vlastně spojeny nakrátko,
- **na záporných elektrodách** (které se vlastně v nauce o korozi nazývají **anodická fáze**, protože jsou polarizovány anodicky) se kov rozpouští - anodické rozpouštění kovu podle reakce: $\text{Me} \Leftrightarrow \text{Me}^{z+} + z \text{e}^-$,
- **na kladných elektrodách** (které se v nauce o korozi označují jako **katodická fáze**) dochází k vylučování vodíku podle reakce: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- korodující vliv vlhkého kyslíku spočívá v tom, že depolarizuje vodíkové mikroelektrody (katody) podle reakce $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$, čímž napomáhá rozpouštění kovu na anodické fázi lokálního článku.



Obr. 56 Schématické znázornění elektrochemické koroze

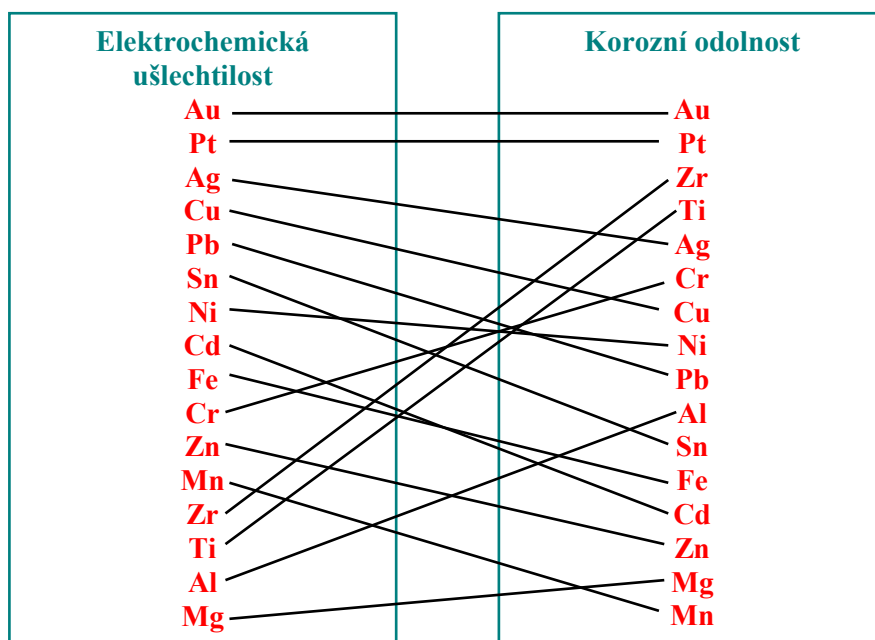
Reálný obraz o možnostech koroze kovů ve vodném roztoku poskytují $E - pH$ diagramy (Pourbaixovy diagramy), zobrazují fáze, ve kterých je kov přítomen v závislosti na redox potenciálu a pH roztoku. Konstruují se na základě známých termodynamických údajů o reakcích, podle kterých může koroze probíhat, nebo které mohou její průběh ovlivnit. Pourbaix sestrojil $E - pH$ diagramy pro celou řadu kovů. V diagramech je dvěma šikmými rovnoběžkami vyznačen pás stability vody, vně tohoto pásu dochází ke spontánnímu rozkladu vody ($E = -0,059pH$, $E = 1,227 - 0,059pH$) - viz obr. 57.



Obr. 57 Pásmo stability vody

Přímky **(a)** a **(b)**, které jsou grafickým vyjádřením Nernstovy rovnice příslušných reakcí, vymezují pásmo stability vody. Pod čarou **(a)** se voda rozkládá za vzniku plynného vodíku, nad čarou **(b)** se voda rozkládá za vzniku plynného kyslíku – viz obr. 57.

Jako hranici mezi stabilitou a korozí byla zvolena koncentrace 10^{-6} mol.dm⁻³. Pod touto hranicí se kov považuje za imunní. Porovnáním plochy imunity v oblasti stability vody pro jednotlivé kovy lze získat stupnici termodynamické ušlechtilosti kovů podobnou, jak je uvedena v levém sloupci na obr. 58. Diagramy $E - pH$ umožňují posoudit též praktickou odolnost kovů danou nejen imunitou, ale i pasivitou kovu v oblasti stability vody. Pasivita je vyvolána vznikem ochranné vrstvy na povrchu kovu. Získaná stupnice by přibližně odpovídala pravému sloupci na obr. 58.

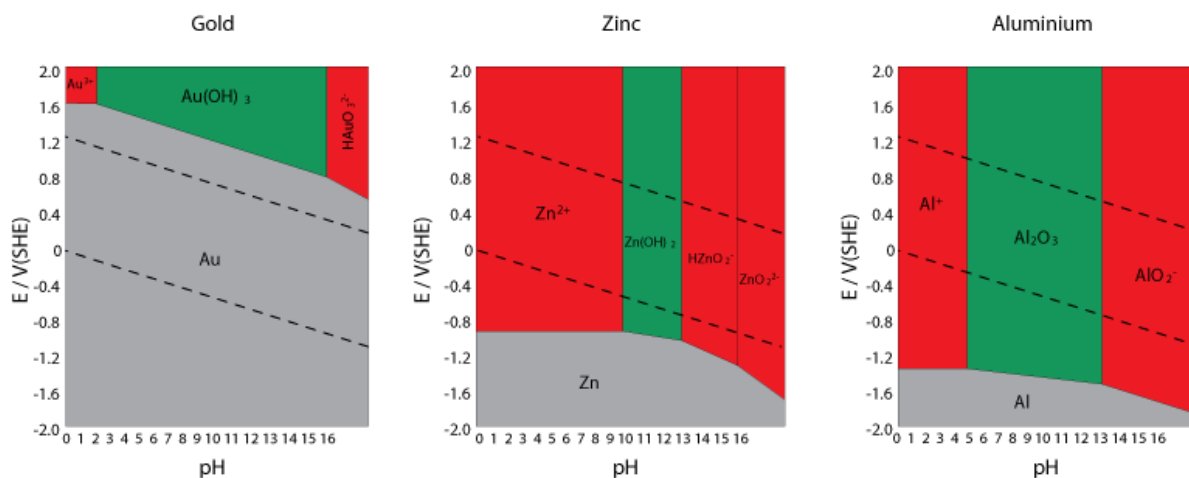


Obr. 58 Srovnání elektrochemické a korozní odolnosti kovů

Diagramy $E-pH$ lze dobře využít pro odhad stability kovu ve vztahu k potenciálu a pH, nutno však brát v úvahu, že diagramy neříkají nic o rychlosti reakcí, což je pro použití kovů z korozního hlediska rozhodující kritérium. Několik ukázek $E - pH$ diagramů uvádí obr. 59.

Pro protikorozní ochranu byla vypracována řada metod:

- pomocí vrstvy laků a smaltů,
- pokovením vrstvou ušlechtilejšího kovu,
- tzv. katodická ochrana kovu,
- pasivace – vytvoření souvislé oxidové vrstvy, aj.



Obr. 59 $E - pH$ diagramy (šedá plocha – plocha imunity kovu, zelená plocha – oblast pasivace, červená plocha - oblast koroze rozpouštěním)



Řešené úlohy

Příklad 2.8.1

Vypočítejte EMN článku při teplotě 25°C, který se skládá z vodíkové elektrody sycené vodíkem při tlaku 96,15 kPa a z 0,1 M argentchloridové elektrody, jež jsou obě ponořeny do roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1 mol.dm⁻³ se středním aktivitním koeficientem HCl $\gamma_{\pm} = 0,796$.

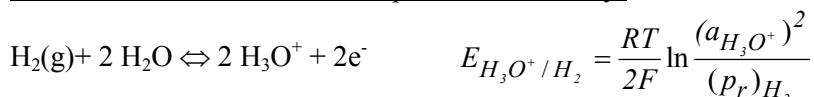
Standardní potenciál argentchloridové elektrody je roven $E_{AgCl/Ag}^{\circ} = 0,222V$.

♦ Řešení

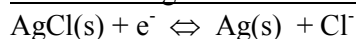
$$EMN = E_{katoda} - E_{anoda}$$

$$E_{AgCl/Ag}^{\circ} > E_{H_3O^+/H_2}^{\circ} \Rightarrow \text{argentchloridová elektroda je katodou a vodíková elektroda je anodou galvanického článku}$$

Reakce na vodíkové elektrodě a potenciál elektrody:



Reakce na argentchloridové elektrodě a potenciál argentchloridové elektrody:



- argentchloridová elektroda patří mezi elektrody 2. druhu a jejich potenciál se odvozuje pomocí součinu rozpustnosti málorozpustné soli.

- potenciál argentchloridové elektrody je dán vztahem

$$E_{AgCl/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{S,AgCl}}{a_{Cl^-}} = E_{AgCl/Ag}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

- základní souvislosti mezi středními a iontovými veličinami

$$a_{\pm} = \sqrt{x+y} \sqrt{(a_+)^x (a_-)^y} = (c_r)_{\pm} (\gamma_{\pm}) \quad (\gamma_{\pm}) = \sqrt{x+y} \sqrt{(\gamma_K)^x \cdot (\gamma_A)^y}$$

$$(c_r)_{\pm} = \sqrt[x+y]{[(c_r)_K]^x \cdot [(c_r)_A]^y}$$

$$EMN = E_{AgCl/Ag} - E_{H_3O^+/H_2} = E_{AgCl/Ag}^0 - 0,059 \log a_{Cl^-} - \frac{0,059}{2} \log \frac{(a_{H_3O^+})^2}{(p_r)_{H_2}}$$

$$EMN = E_{AgCl/Ag}^0 - 0,059 \log(a_{H_3O^+} \cdot a_{Cl^-}) + \frac{0,059}{2} \log(p_r)_{H_2}$$

$$a_{H_3O^+} \cdot a_{Cl^-} = (a_{\pm})^2 = (\gamma_{\pm})^2 (c_r)_{\pm}^2$$

$$EMN = 0,222 - 0,059 \log(0,1^2 \cdot 0,796^2) + \frac{0,059}{2} \log \frac{96150}{101325}$$

$$EMN = 0,321V$$

Příklad 2.8.2

Do vodného roztoku o $pH = 4$ obsahujícím dvojjchromanové a chromité ionty byla ponořena Pt elektroda a roztok byl spojen solným můstkem s kalomelovou elektrodou. Elektromotorické napětí článku bylo při teplotě $25^{\circ}C$ $EMN = 509 mV$. Znázorněte schéma galvanického článku a vypočítejte jaký byl podíl dvojjchromanových a chromitých iontů ve vodném roztoku?

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1,33 V \quad E_{kal.} = 0,281 V$$

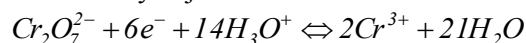
♦ Řešení

$$EMN = E_{katoda} - E_{anoda}$$

$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} > E_{kalomelová} \Rightarrow$ redoxní elektroda $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ je katodou a kalomelová elektroda je anodou galvanického článku

$$EMN = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E_{kalomelová}$$

Elektrodotý děj na katodě:



Pro potenciál systému $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ platí:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

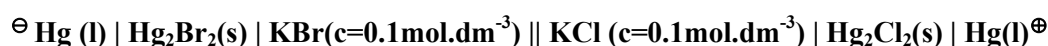
$$EMN = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [10^{-4}]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} - 0,281$$

$$\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} = 12,544 = \frac{1-x}{x^2}$$

$$x = 0,248 \Rightarrow Cr^{3+} = 24,8\% \Rightarrow Cr_2O_7^{2-} = 75,2\%$$

Příklad 2.8.3

Vypočítejte součin rozpustnosti Hg_2Br_2 při teplotě $25^{\circ}C$ pomocí elektromotorického napětí galvanického článku



Jsou dány tyto údaje:

EMN závisí na teplotě vztahem $EMN = 0,1318 - 0,000188 \cdot t$ [V]

t je teplota ve °C

Potenciál 0,1 M kalomelové elektrody při 25°C je roven $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,3335\text{V}$.

Střední aktivitní koeficient 0,1 M KBr při 25°C $\gamma_{\pm} = 0,772$.

Standardní elektrodový potenciál rtuťové elektrody (poločlánu $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$) je roven

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} = 0,799\text{V}$$

♦ Řešení

$$EMN = E_{\text{kalomelová}} - E_{\text{merkurobromidová}} = 0,1318 - 0,000188 \cdot 25 = 0,1271\text{V}$$

(ve schématu galvanického článku je katoda vždy vpravo)

Galvanický článek je tvořen kalomelovou a merkurobromidovou elektrodou, což jsou elektrody 2.druhu.

$$EMN = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}}$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - EMN = 0,3335 - 0,1271 = 0,2064\text{V}$$

$E_{\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}}$ potenciál merkurobromidové elektrody se odvozuje pomocí součinu rozpustnosti $\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s})$

Pro potenciál poločlánu $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ platí: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l})$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

$$K_{\text{S,Hg}_2\text{Br}_2} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot (a_{\text{Br}^-})^2$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_{\text{S,Hg}_2\text{Br}_2}}{(c_{\text{Br}^-} \cdot \gamma_{\pm})^2}$$

$$0,2064 = 0,799 + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_{\text{S,Hg}_2\text{Br}_2}}{(0,1 \cdot 0,772)^2}$$

$$K_{\text{S,Hg}_2\text{Br}_2} = 4,865 \cdot 10^{-23}$$

Příklad 2.8.4

Elektromotorické napětí galvanického článku

⊖ Pt - $\text{H}_2(\text{g})$ ($p=120\text{ kPa}$) | H_2SO_4 ($c=0,1\text{ mol.dm}^{-3}$) | $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ | $\text{Hg}(\text{l})$ ⊕

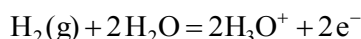
má při teplotě 25°C hodnotu 0,739 V. Standardní elektrodový potenciál merkurosulfátové elektrody

$$E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^{\circ} = 0,6151\text{V}. \text{ Vypočtete střední aktivitní koeficient kyseliny sírové.}$$

♦ Řešení

V článku probíhají reakce:

Anoda - vodíková elektroda: anodická oxidace



Katoda – merkurosulfátová elektroda katodická redukce: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$

$$EMN = E_{\text{katoda}} - E_{\text{anoda}}$$

$$EMN = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^o - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2}{(p_r)_{\text{H}_2}}$$

$$EMN = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^o + \frac{0,059}{2} \log (p_r)_{\text{H}_2} - \frac{0,059}{2} \cdot \log [(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}]$$

$$EMN = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^o + \frac{0,059}{2} \log (p_r)_{\text{H}_2} - \frac{0,059}{2} \log (a_{\pm})^3$$

Jestliže uvažujeme elektrolyt K_xA_y , platí:

$$(a_{\pm})^{x+y} = (a_{\text{K}})^x \cdot (a_{\text{A}})^y (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Pro vodný roztok kyseliny sírové platí:

$$(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = (a_{\pm})^3 = [(c_r)_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}]^3$$

$$[(c_r)_{\pm}]^3 = (c_r)_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \cdot (c_r)_{\text{SO}_4^{2-}} = (2,0,1)^2 \cdot 0,1 = 0,004$$

Po dosazení do vztahu pro EMN dostáváme:

$$0,739 = 0,615 + \frac{0,059}{2} \log \frac{120000}{101325} - \frac{0,059}{2} \log [0,004 \cdot (\gamma_{\pm})^3] \Rightarrow$$

$$\underline{\gamma_{\pm} = 0,265}$$

Příklad 2.8.5

Vypočítejte, při jakém vodíkovém přepětí je možno elektrolyticky vylučovat zinek z roztoku o koncentraci ZnSO_4 rovné $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ při teplotě 40°C a $\text{pH} = 6$. $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o = -0,762 \text{ V}$, $(p_r)_{\text{H}_2} = 1$.

♦ Řešení

Pro elektrodový potenciál poločlánku Zn^{2+}/Zn za daných podmínek platí:

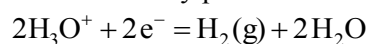
Katodická redukce: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762 + \frac{8,314 \cdot 313}{2 \cdot 96485,3} \cdot \ln 0,04$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,8054 \text{ V}$$

Pro elektrodový potenciál vodíkové elektrody za daných podmínek platí:



$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -\eta_{\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2}{(p_r)_{\text{H}_2}}$$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -\eta_{\text{H}_2} + \frac{RT \cdot \ln 10}{2F} \cdot \log (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2 = -\eta_{\text{H}_2} - \frac{RT \cdot \ln 10}{F} \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -\eta_{\text{H}_2} - \frac{RT \cdot \ln 10}{F} \cdot \text{pH} = -\eta_{\text{H}_2} - 0,062 \text{ pH}$$

V okamžiku rovnováhy bude platit:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}$$

$$-0,8054 = -\eta_{\text{H}_2} - 0,062 \text{ pH}$$

Aby proběhlo přednostní vylučování Zn před vodíkem, musí platit:

$$-0,8054 > -\eta_{H_2} - 0,062pH$$

$$-0,8054 > -\eta_{H_2} - 0,062 \cdot 6$$

$$\eta_{H_2} > 0,433V$$



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Elektromotorické napětí galvanických článků, jeho měření. Rozdělení galvanických článků a popis jednotlivých kategorií. Termodynamika galvanického článku. Výklad kapalinového potenciálu. Principy přímé potenciometrie a potenciometrických titrací. Polarizace, přepětí, polarografie, elektrochemická koroze.



Otázky k probranému učivu

1. Definiujte elektromotorické napětí galvanického článku.
2. Charakterizujte jednotlivé kategorie galvanických článků.
3. Definiujte termodynamické veličiny pro galvanický článek.
4. Odvoďte velikost kapalinového potenciálu.
5. Charakterizujte možnosti přímé potenciometrie.
6. Diskutujte možnosti potenciometrických titrací.
7. Charakterizujte polarizaci elektrod a důsledky tohoto jevu.

3. SEZNAM POUŽITÉ A DOPORUČENÉ LITERATURY

- [1] ATKINS, P. W. *Fyzikálna chemia (Časť 1, 2a, 2b, 3)*. 1.vydání. Bratislava : Slovenská technická univerzita, 1999. 355, 204, 321, 308 s.
- [2] ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. Fourth Edition, Oxford: Oxford University Press, 1993. 995 p.
- [3] ADAMCOVÁ, Z. a kol. *Příklady a úlohy z fyzikální chemie*. Praha: SNTL, 1989. 666 s.
- [4] ATKINS, P., De Paula, J. *Elements of Physical chemistry*. Fifth Edition. Oxford: University of Oxford, 2009. 578 p.
- [5] BAGOTSKY, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition*. Hoboken, N.J: John Wiley, 2006. 722 p. Elektronická verze:
<<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/047174199X>>
- [6] BUREŠ, M., ČERNÝ, Č., CHUCHVALEC, P. *Fyzikální chemie II*. Praha: VŠCHT, 1994. 335 s.
- [7] ČŮTA, F., POPL, M. *Instrumentální analýza*. Praha: SNTL. 1986. 295 s.
- [8] DOBROVSKÁ, J., PEŘINOVÁ, K. *Teoretické základy technologických procesů v příkladech* [online] 2008. Dostupné z WWW:
<<http://www.fmmi.vsb.cz/cs/okruhy/urceno-pro/studenty/podklady-ke-studiu/studijni-opory/>>.
- [9] DUDEK, R., PEŘINOVÁ, K., KALOUSEK, J. *Teorie technologických procesů* [online] 2012. Dostupné z WWW: <<http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/TTP/index.htm>>.
- [10] DVOŘÁK, J., KORYTA, J., BOHÁČKOVÁ, V. *Elektrochemie*. Praha: SNTL. 1983. 410 s.
- [11] FISCHER, O. a kol. *Fyzikální chemie*. Praha: SNTL, 1983. 333 s.
- [12] KELLÖ, V., TKÁČ, A. *Fyzikálna chémia*. 3.upr.vyd. Bratislava : Alfa, 1977. 802 s.
- [13] KMEŤOVÁ, D. *Teoria pyro, hydro a elektrometalurgie*. 2.vydanie. Košice : Edičné stredisko Vysokej školy technickej, 1983. 377 s.
- [14] LEITNER, J., VOŇKA, P. *Termodynamika materiálů*. 1.vydání. Praha : VŠCHT, 1992. 346 s.
- [15] LISÝ, M., VALKO, L. *Příklady a úlohy z fyzikální chemie*. Bratislava: ALFA, 1979. 814 s.
- [16] MOORE, W. J. *Fyzikální chemie*. 2.vydání. Praha : SNTL, 1981. 974 s.
- [17] NOSEK, V. *Koroze a technologie povrchových úprav*. [online]. Dostupné z WWW:
<http://www.technomat.cz/data/katedry/kmt/KMT_KPU_CV_06_CZE_Nosek_Procvicovani_Pourbaixovych_diagramu.pdf>
- [18] NOVÁK, J. a kol. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: VŠCHT, 2011. [online] 2011. Dostupné z WWW:
<<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>>

- [19] VLÁČIL, F. a kol. *Příklady z chemické a instrumentální analýzy*. Praha: SNTL, 1983. 427 s.
- [20] *Základy fyzikální chemie* [online]. 2004. Dostupné z WWW: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/index.htm>>
- [21] *Elektroanalytické metody*. Sborník přednášek z kurzu. 1.vydání. Český Těšín: 2THETA, 2001.
- [22] Další dostupné elektronické informační zdroje.