

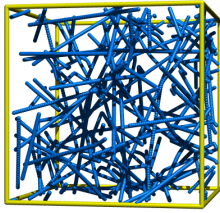


## Ionty

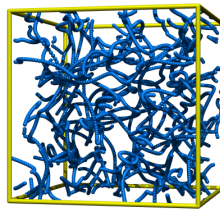
traj/traj.sh 11/23  
AB19

Plazma, roztoky elektrolytů:

- interakce náboj-náboj ubývá pomalu
- velké odchylky od ideálního chování
- neexistuje viriálový rozvoj



helium T=300K



helium T=10000K

## Debyeova-Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů

12/23  
AB19

Zjednodušující předpoklady:

- rozpuštědlo je homogenní dielektrické kontinuum
- ionty (může být několik druhů) aproximujeme tuhou nabitou kuličkou o průměru  $\sigma$ ; jiné než elektrostatické interakce zanedbáváme
- rozložení iontů v okolí vybraného iontu popisujeme pravděpodobnostně jako spojité rozložení náboje (iontová atmosféra); korelace iontů v atmosféře zanedbáváme
- platí  $ze\phi \ll k_B T$  - alespoň „pro většinu iontů“
  - pro 1:1 nastane pro dostatečně zředěný roztok ( $< 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ )
  - pro  $|z| > 1$  nutné mnohem zředěnější roztoky

Iontová síla:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad \text{často pomocí molalit: } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

sčítá se přes všechny ionty v roztoku

## Aktivní koeficienty iontů – příklad 1

16/23  
AB19

Vypočítejte střední aktivní koeficient iontů v  $\phi$  CaCl<sub>2</sub>,  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{1}{2} [2^2 c + 1^2 \cdot 2c] = 3c$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A z_{\oplus} z_{\ominus} \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} = -A \cdot 2 \cdot 1 \cdot \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} = -1.176 \cdot 2 \cdot \frac{\sqrt{0.03}}{1 + \sqrt{0.03}} = -0.3473 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.71$$

Iontová síla pro jednu sůl o molaritě  $c$  v roztoku (použije se elektroneutralita):

$$I_c = \frac{1}{2} z_{\oplus} z_{\ominus} (v_{\oplus} + v_{\ominus}) c$$

$$A = 1.176 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

$$a = 1 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

## Debyeova-Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů

13/23  
AB19

Výsledky (stíněný Coulombův nebo Yukawův potenciál)

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{ze}{r} \rightarrow \phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{ze}{r} \exp(-r/\lambda) \quad \text{stínění}$$

Debyeova délka (velikost iontové atmosféry):

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2I_c F^2}} \quad \lambda = 0.96 \text{ nm pro 1:1, } c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

v kouli o poloměru  $\lambda$  je 120 H<sub>2</sub>O

často se značí  $\kappa = 1/\lambda$

Aktivní koeficient iontu:

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} \approx -Az_i^2 \sqrt{I_c} \quad \text{bodové ionty (limitní zákon)}$$

$$A = \frac{e^3 N_A^2 \sqrt{2}}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} \quad (= 1.176 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ pro vodu } 25^\circ\text{C})$$

$$a = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon RT}} \sigma \quad (\hat{=} 1 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ pro } \sigma = 0.3 \text{ nm})$$

- Použitelnost max. do  $I_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  (jednomocné), jinak ještě míň

## Aktivní koeficienty iontů – příklad 2

17/23  
AB19

Vypočítejte střední aktivní koeficient iontů v  $\phi$  CH<sub>3</sub>COOH,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , je-li stupeň disociace  $\alpha = 0.013$

$$c_{\oplus} = c_{\ominus} = \alpha c, \quad I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{1}{2} [1^2 c_{\oplus} + 1^2 c_{\ominus}] = c_{\oplus} = c\alpha = 0.0013 \text{ mol dm}^{-3}$$

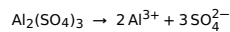
$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot 1 \cdot 1 \cdot \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} = -1.176 \cdot \frac{\sqrt{0.0013}}{1 + \sqrt{0.0013}} = -0.0409 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.96$$

$$A = 1.176 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

$$a = 1 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

## Roztok silného elektrolytu

14/23  
AB19



Obecně:



Elektroneutralita (zde definují:  $z_{\oplus} > 0, z_{\ominus} > 0$ ):

$$v_{\oplus} z_{\oplus} = v_{\ominus} z_{\ominus}$$

$\Rightarrow \gamma_{\oplus}$  a  $\gamma_{\ominus}$  nejsou samostatně měřitelné běžnými metodami

Střední chemický potenciál (1 = rozpouštědlo, 2 = sůl)

$$\mu_{2\pm} = \frac{v_{\oplus} \mu_{\oplus} + v_{\ominus} \mu_{\ominus}}{v_{\oplus} + v_{\ominus}}$$

Střední aktivita ( $v = v_{\oplus} + v_{\ominus}$ )

$$a_{2\pm} = \sqrt{a_{\oplus}^{v_{\oplus}} a_{\ominus}^{v_{\ominus}}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i$$

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{\ominus}}{RT}\right)$$

## Roztok silného elektrolytu

15/23  
AB19

Střední aktivní koeficient

$$\gamma_{2\pm} = \frac{\sqrt{\gamma_{\oplus}^{v_{\oplus}} \gamma_{\ominus}^{v_{\ominus}}}}{\gamma_{2\pm}^{\text{Debye-Hückel}}} = \frac{\sqrt{\gamma_{\oplus}^{v_{\oplus}} \gamma_{\ominus}^{v_{\ominus}}}}{-Az_{\oplus} z_{\ominus} \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}}}$$

kde  $A = 1.176 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ,  $a = 1 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$

Z definice středního chem. pot.  $v_{\oplus} z_{\oplus} = v_{\ominus} z_{\ominus}$

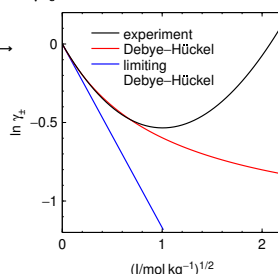
$$\mu_{2\pm} = \frac{v_{\oplus} \mu_{\oplus} + v_{\ominus} \mu_{\ominus}}{v_{\oplus} + v_{\ominus}}$$

kteřá platí i pro dodatkový chem. pot.  $\mu^E = RT \ln \gamma$

$$\frac{\ln \gamma_{2\pm}}{-A\sqrt{I_c}(1 + a\sqrt{I_c})} = \frac{v_{\oplus} z_{\oplus}^2 + v_{\ominus} z_{\ominus}^2}{v_{\oplus} + v_{\ominus}}$$

$$= \frac{v_{\oplus} z_{\oplus} + v_{\ominus} z_{\ominus}}{v_{\oplus} + v_{\ominus}}$$

$$= z_{\oplus} z_{\ominus}$$



## Rozpustnost málo rozpustné soli

19/23  
AB19

Příklad. Součin rozpustnosti síranu barnatého je  $1.0 \times 10^{-10}$ . Vypočítejte rozpustnost BaSO<sub>4</sub>

a) v čisté vodě:

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_S} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$$

$$I_c = \frac{1}{2} [2^2 c + 2^2 c] = 4c$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot 2 \cdot 2 \sqrt{I_c} = -1.176 \cdot 4 \cdot \sqrt{4 \times 10^{-5}} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.971$$

$$K_S = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_S/\gamma_{\pm}} = 10.3 \mu\text{mol L}^{-1} \approx 10 \mu\text{mol L}^{-1}$$

Obecně vede k transcendentní rovnici, lze řešit numericky softwarem nebo iteracemi (z nové koncentrace spočítáme nový aktivní koeficient).

b) v 0.01 M roztoku NaCl:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \ll [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow I_c \approx [\text{NaCl}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot 2 \cdot 2 \sqrt{I_c} (1 + \sqrt{I_c}) = -1.176 \cdot 4 \cdot \sqrt{0.01} (1 + \sqrt{0.01}) \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.652$$

$$K_S = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_S/\gamma_{\pm}} = 15.3 \mu\text{mol L}^{-1} \approx 15 \mu\text{mol L}^{-1}$$

## Rozpustnost málo rozpustné soli

20/23  
AB19

- klesne v  $\phi$  obsahujícím jeden z iontů  
např. rozpustnost BaSO<sub>4</sub> klesne po přidání Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nebo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- poněkud stoupne v přítomnosti jiných (neinteragujících) iontů, protože klesnou aktivní koeficienty iontů tvořících sůl  
např. BaSO<sub>4</sub> v roztoku NaCl
- může se také změnit v důsledku změny pH, dochází-li k hydrolyze  
např. sulfidy (HS<sup>-</sup>), vápenec a oxid uhličitý, štavelan vápenatý v  $\phi$  kyseliny šťavelové
- může se změnit v důsledku komplexace  
např. AgCl v roztoku KCl má několikanásobně vyšší rozpustnost než v čisté vodě, protože vznikají komplexní ionty AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, AgCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AgCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>

Elektrolýza je technika, která používá stejnosměrný elektrický proud k uskutečnění reakce.

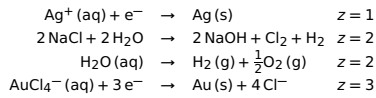
- výroba Al, Li, Mg, H<sub>2</sub> [+O<sub>2</sub>], Na/NaOH, Cl<sub>2</sub>
- galvanické pokovování (Ni, Cr, Ag, Au)
- odstraňování těžkých kovů
- elektroflotace (plyn → pěna, která se oddělí)

Historicky se Faradayův zákon formuloval jako „dva zákony“: (1) hmotnost vyloučené látky je úměrná náboji, (2) stejný náboj vyloučí stejné množství „ekvivalentů“ (M/z). Jiný je Faradayův zákon elektromagnetické indukce.

$q$  = náboj  
 $I$  = el. proud  
 $t$  = čas  
 $z$  = počet vyměněných elem. nábojů

$$q = It = nzF = \frac{m}{M} zF$$

Faradayova konstanta  $F = eN_A \hat{=} 96485 \text{ C mol}^{-1}$



$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$   
 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

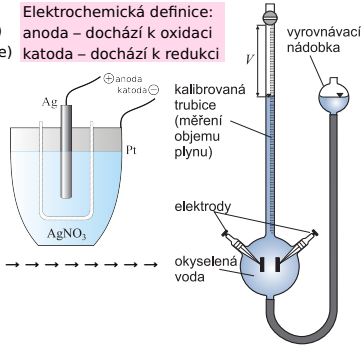
Pozn.: výkon  $P = IU$  (zde  $U$  = napětí, budeme značit  $E$  nebo  $\Delta\phi$ ), el. práce  $W = Pt = IUt = Uq$

Coulometrie

Při elektrolýze:  
**anionty jdou k anodě** (odevzdají  $\text{e}^-$  = oxidace)  
**kationty jdou ke katodě** (přijmou  $\text{e}^-$  = redukce)

**Elektrochemická definice:**  
 anoda – dochází k oxidaci  
 katoda – dochází k redukci

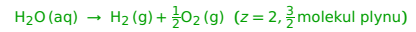
- Coulometr na stříbro  
 katoda: Pt  
 elektrolyt: AgNO<sub>3</sub>  
 anoda: Ag
- Coulometr na měď  
 katoda: Cu  
 elektrolyt: CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + ethanol  
 anoda: Cu
- Coulometr na třaskavý plyn → → → → →  
 katoda: inertní  
 elektrolyt: okyselená voda  
 anoda: inertní



credit: Ag coulometer: E. Generalic, <https://glossary.periodni.com/glossary.php?ten=silver+coulometer>

Příklad

**Příklad.** Jaký proud procházel coulometrem, jestliže za 30 minut vzniklo 36.5 cm<sup>3</sup> třaskavého plynu? Teplota 25 °C, tlak 99.2 kPa, tlak nasycených par vody 3.2 kPa.



Látkové množství směsi H<sub>2</sub> (g) +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub> (g) (bez vodní páry):

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(99200 - 3200) \cdot 36.5 \times 10^{-6}}{8.3145 \cdot 298.15} = 0.0014135 \text{ [mol]}$$

Látkové množství elektronů:

$$n_{\text{e}^-} = \frac{2}{3/2} n$$

Proud:

$$I = \frac{q}{t} = \frac{n_{\text{e}^-} F}{t} = \frac{2/3 \cdot 0.0014135 \cdot 96485}{30 \cdot 60} = 0.101 \text{ [A]}$$