

Síla na náboj  $q$  způsobená nábojem  $Q$ :  $\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$

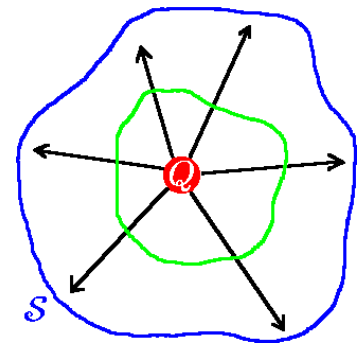
Intenzita pole:  $\vec{\mathcal{E}} = \frac{\vec{F}}{q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$

Potenciál:  $\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r}$ , platí  $\vec{\nabla}\phi \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\phi \equiv \text{grad } \phi \equiv \left( \frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \phi = -\vec{\mathcal{E}}$

Celkový tok el. pole kulovou plochou (sférou) o poloměru  $r$ :  $\int_{\text{sféra}} \vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{S} = \frac{Q}{\epsilon_0}$

Zachování počtu siločar ( $\int$  nezávisí na  $r$  ani směru plochy)

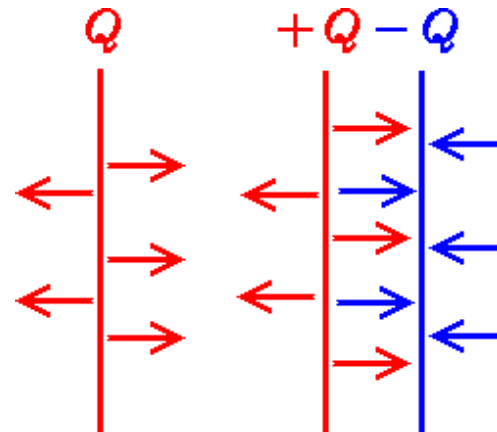
$\Rightarrow$  pro náboj **uvnitř** plochy  $S$  platí:  $\frac{Q}{\epsilon_0} = \oint_S \vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{S}$



Intenzita pole těsně u rovinné desky:  $\mathcal{E} = \frac{Q}{2\epsilon_0\mathcal{A}}$

Intenzita pole mezi deskami kondenzátoru:  $\mathcal{E} = \frac{Q}{\epsilon_0\mathcal{A}}$

( $\mathcal{A}$  = plocha desky,  $S = 2\mathcal{A}$ )



Dielektrikum = „kladný náboj (hustota  $+\rho$ ) + záporný náboj ( $-\rho$ )“

V el. poli v kondenzátoru  $Q||-Q$  se náboje posunou o  $\delta$

Stínící náboj vlevo je  $-Q_s$ , vpravo  $+Q_s$ ,  $Q_s = \mathcal{A}\delta\rho$

Efektivní náboj klesne v poměru  $1 : \epsilon_r$  (= definice  $\epsilon_r$ ):

$$Q - Q_s = Q/\epsilon_r$$

Ve stejném poměru klesne intenzita pole ( $\propto$  síla):

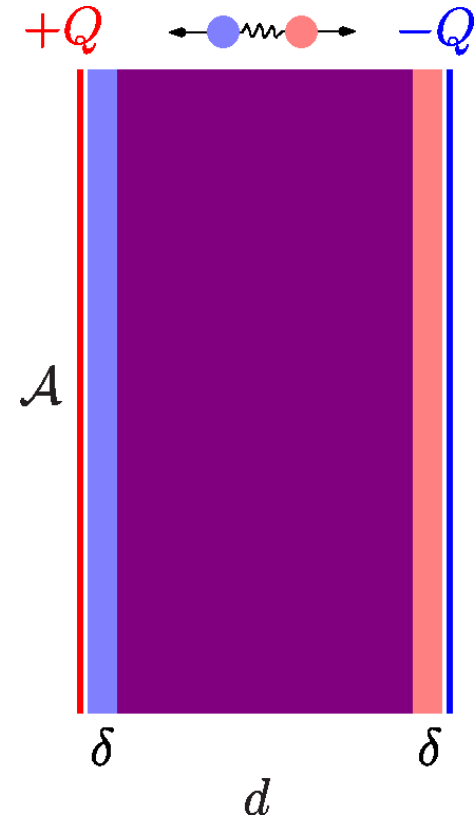
$$\mathcal{E} = \frac{Q}{\mathcal{A}\epsilon_r\epsilon_0} = \frac{Q}{\mathcal{A}\epsilon} \quad (\text{def. } \epsilon = \epsilon_r\epsilon_0)$$

Objemová hustota dipólového momentu (= polarizace) v každém objemu  $V$  je  $(V\rho\delta)/V = \rho\delta = P$ . Dohromady:

$$Q_s = \mathcal{A}\delta\rho = \mathcal{A}P = Q - \frac{Q}{\epsilon_r}, \quad \text{tj. } Q = \frac{Q}{\epsilon_r} + Q_s = \frac{Q}{\epsilon_r} + \mathcal{A}P$$

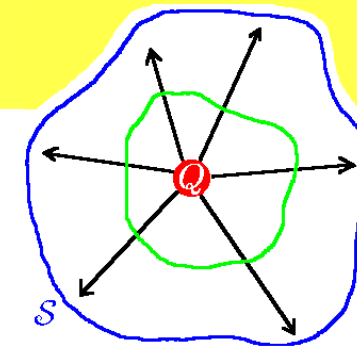
vydělíme  $\mathcal{A}$  a definujeme elektrickou indukci:  $D \equiv \frac{Q}{\mathcal{A}} = \epsilon\mathcal{E} = \frac{Q}{\mathcal{A}\epsilon_r} + P = \epsilon_0\mathcal{E} + P$

Kapacita kondenzátoru:  $C = \frac{Q}{\phi} = \frac{\mathcal{A}D}{\phi} = \frac{\mathcal{A}\epsilon\mathcal{E}}{\phi} = \frac{\mathcal{A}\epsilon}{d}$ , kde  $\mathcal{E} = \frac{\phi}{d}$



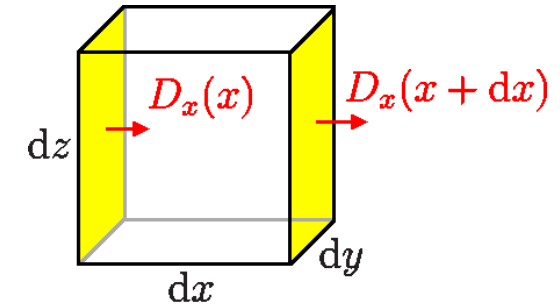
Zachovává se počet el. indukčních čar:

$$Q = \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{S}, \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}$$



Integrál spočítáme přes povrch krychličky  $dx \times dy \times dz$ :

$$\begin{aligned} dQ = dV\rho = \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{S} &= dydz[D_x(x+dx) - D_x(x)] \\ &+ dxdz[D_y(y+dy) - D_y(y)] \\ &+ dxdy[D_z(z+dz) - D_z(z)] \end{aligned}$$



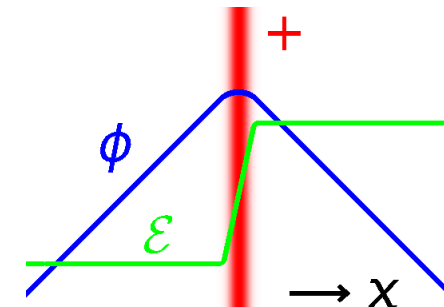
$$= dxdydz \left( \frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \right) = -dV\epsilon \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right)$$

kde  $\rho = dQ/dV$  je hustota náboje a permitivita je konstantní.

**Laplaceův operátor:**  $\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \equiv \nabla^2 \stackrel{\text{často}}{\equiv} \Delta$

**Poissonova rovnice:**  $\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$  nebo v 1D:  $\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$

zde  $\Delta$  značí:  
 $\Delta \phi = \phi^{\text{vpravo}} - \phi^{\text{vlevo}}$



Na rozhraní (pevné látky, bublina) a iontového roztoku vzniká **povrchový náboj** v důsledku různé afinity iontů různého znaménka, např.:

- Ionizace (disociace/protonizace) skupin (-COOH se nabije záporně, -NH<sub>2</sub> kladně)
- Přednostní rozpouštění či adsorpce iontů (AgCl v  $\ominus$  NaCl se nabije záporně)

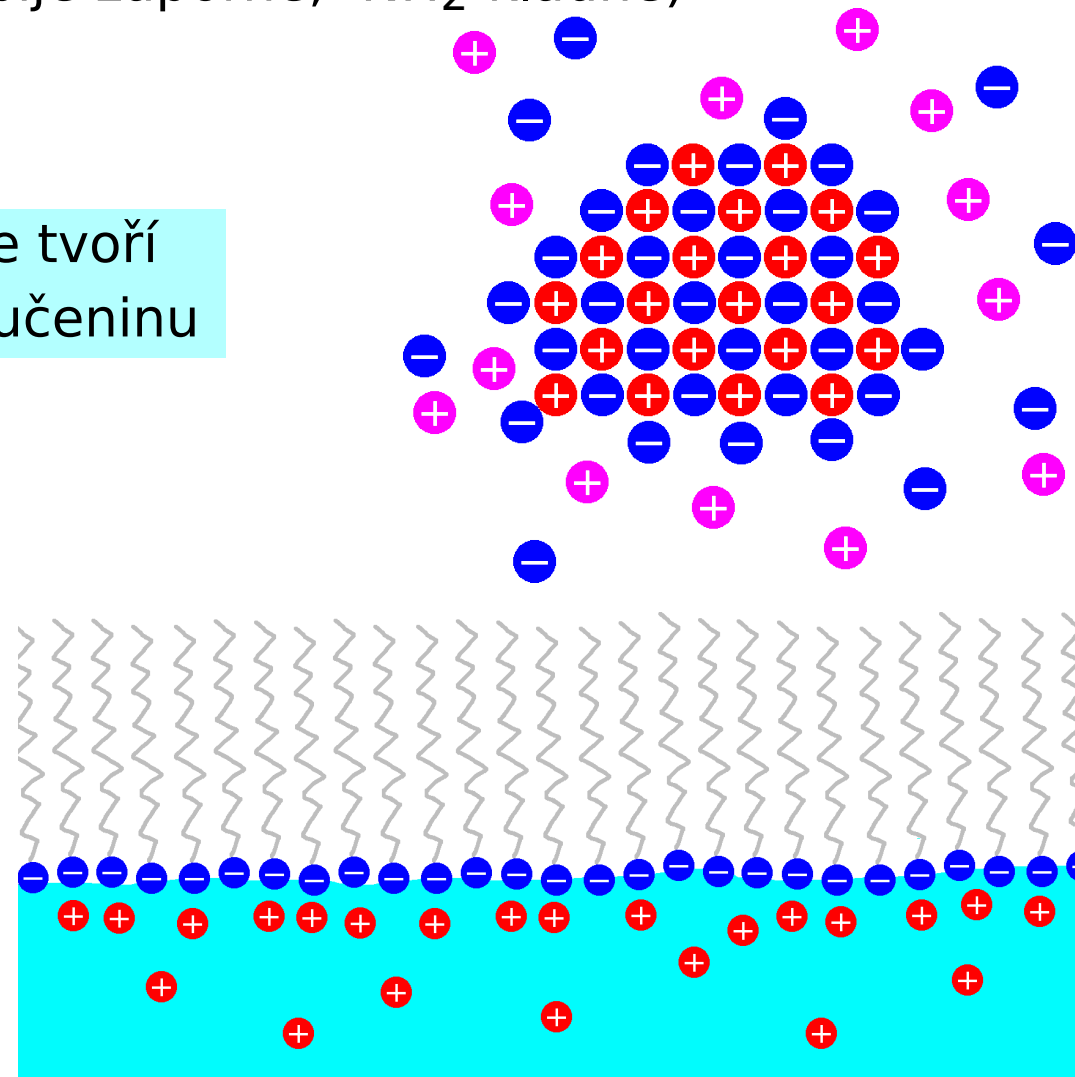
Ionty se adsorbují z  $\ominus$  na povrchu krystalu, jestliže tvoří s iontem opačného znaménka málo rozpustnou sloučeninu

Kazimierz Fajans, Friedrich Paneth, Otto Hahn

Hahn: Nobelova cena za radiochemii, štěpení uranu

- Přednostní adsorpce povrchově aktivní látky (povrch mýdlové vody je záporný)
- Izomorfní substituce (Al<sup>3+</sup>/Si<sup>4+</sup> na povrchu jílu)
- Rozštípnutí krystalu

**Otázka: co tento náboj udělá v  $\ominus$ ?**



# Elektrická dvojvrstva: Tak ne!

Mějme  $\odot$  NaCl mezi elektrodami. Intenzita elektrostatického pole =  $\mathcal{E}$ .  
Ionty s elektrodou neinteragují (o interakci až později...)  
Jak se bude měnit koncentrace  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  mezi elektrodami?

## Naivní řešení:

elektrostatický potenciál =  $\phi(x) = -\mathcal{E}x$  ?

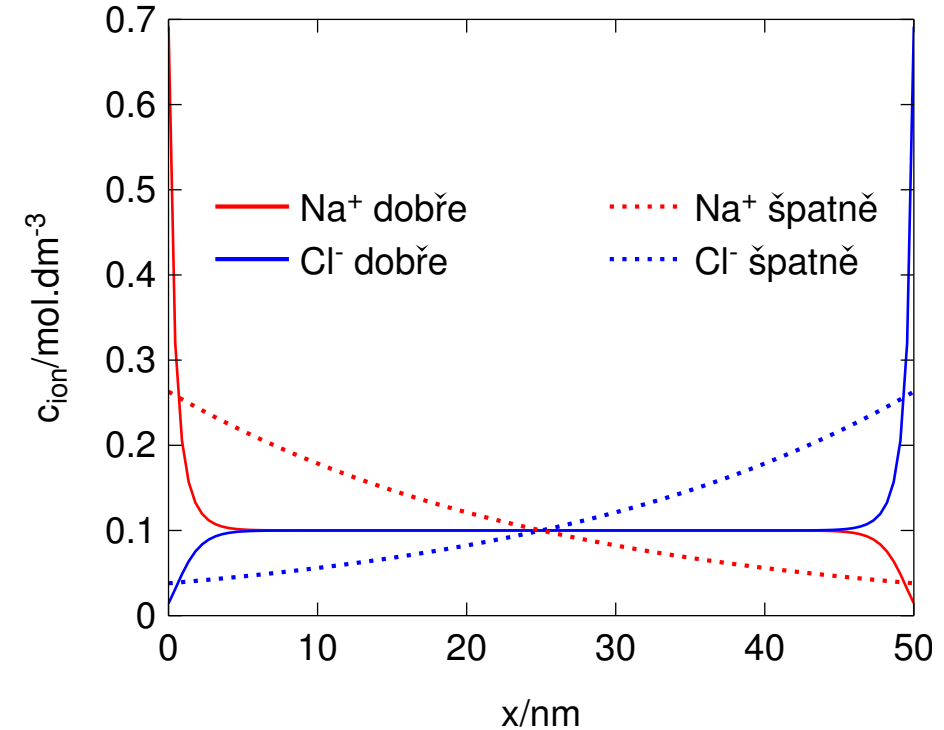
pot. energie kationtu =  $e\phi(x)$

pravděpodobnost:  $\exp\left[-e\frac{\phi(x)}{k_B T}\right] = \exp\left(e\frac{\mathcal{E}x}{k_B T}\right)$

pot. energie aniontu =  $-e\phi(x)$

pravděpodobnost:  $\exp\left[-e\frac{\phi(x)}{k_B T}\right] = \exp\left(-e\frac{\mathcal{E}x}{k_B T}\right)$

$e$  = Eulerovo číslo  
 $e$  = elementární náboj



**Příklad.** NaCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , vzdálenost elektrod = 50 nm, napětí = 50 mV  $\uparrow$

Neutralita (nulový potenciál) uprostřed

— : správně

..... : naivní řešení odporuje požadavku elektroneutality objemové fáze

1 eV = 96 485 J/mol

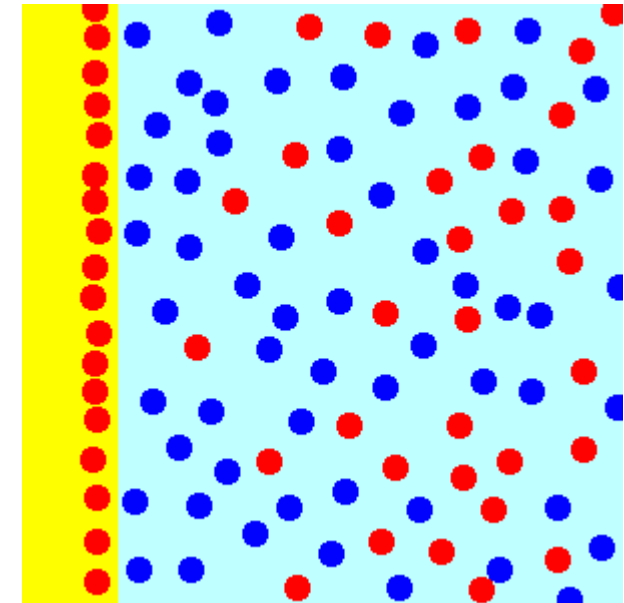
- elektrický potenciál v objemové fázi je  $\phi(\infty) = 0$
- elektrický potenciál na elektrodě je  $\phi(0) = \phi_0$   
(o původ  $\phi_0$  se zatím nebudeme starat)
- ionty jsou nabitě body, elektroda je tuhá zeď
- elektroda neinteraguje (žádná adsorpce)
- koncentraci iontů nahradíme průměrnou hodnotou  
(zanedbáváme korelace iontů)
- rozpouštědlo je dielektrické kontinuum (permitivita =  $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ )
- omezíme se na roztok soli 1:1 o koncentraci  $c$  (lze snadno zobecnit)

Poissonova rovnice: 
$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}$$

Objemová hustota náboje: 
$$\rho = \sum_i z_i \rho_i = \rho_+ - \rho_-, \text{ kde}$$

$$\rho_+ = cF \exp\left[-\frac{\phi(x)e}{k_B T}\right] \quad \rho_- = cF \exp\left[\frac{\phi(x)e}{k_B T}\right]$$

Poissonova–Boltzmannova rovnice pro potenciál: 
$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{cF}{\varepsilon} \left[ e^{\phi e/k_B T} - e^{-\phi e/k_B T} \right]$$



→  $x$

$e$  = Eulerovo číslo  
 $e$  = elementární náboj

Rovnice pro potenciál (Poisson–Boltzmann):

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{cF}{\varepsilon} \left[ e^{\phi e/k_B T} - e^{-\phi e/k_B T} \right], \quad \phi(0) = \phi_0, \quad \phi(\infty) = 0$$

- další předpoklad: linearizace (přibližné řešení pro malé potenciály) ( $\phi e/k_B T \ll 1$ , tj.  $\phi \ll 26$  mV pro 298 K):

$$\exp(x) = \frac{x^0}{0!} + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \approx 1 + x \Rightarrow \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2cF}{\varepsilon} \frac{\phi e}{k_B T} \Rightarrow \phi = \phi_0 e^{-x/\lambda}$$

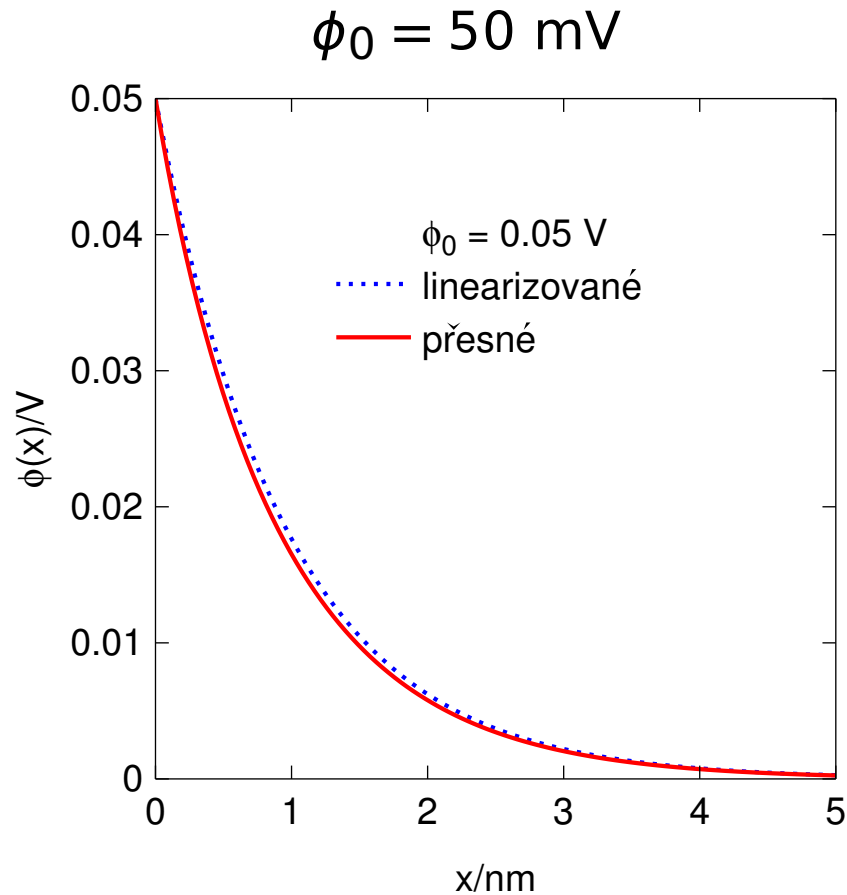
$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2cFe}} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2cF^2}} = \text{Debyeova stínící délka}, \quad \text{směs: } \lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2I_c F^2}}$$

**Příklad.** NaCl ve vodě  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C} \Rightarrow \lambda = 0.96 \text{ nm}$   
( $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_r = 78.4$ ,  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )

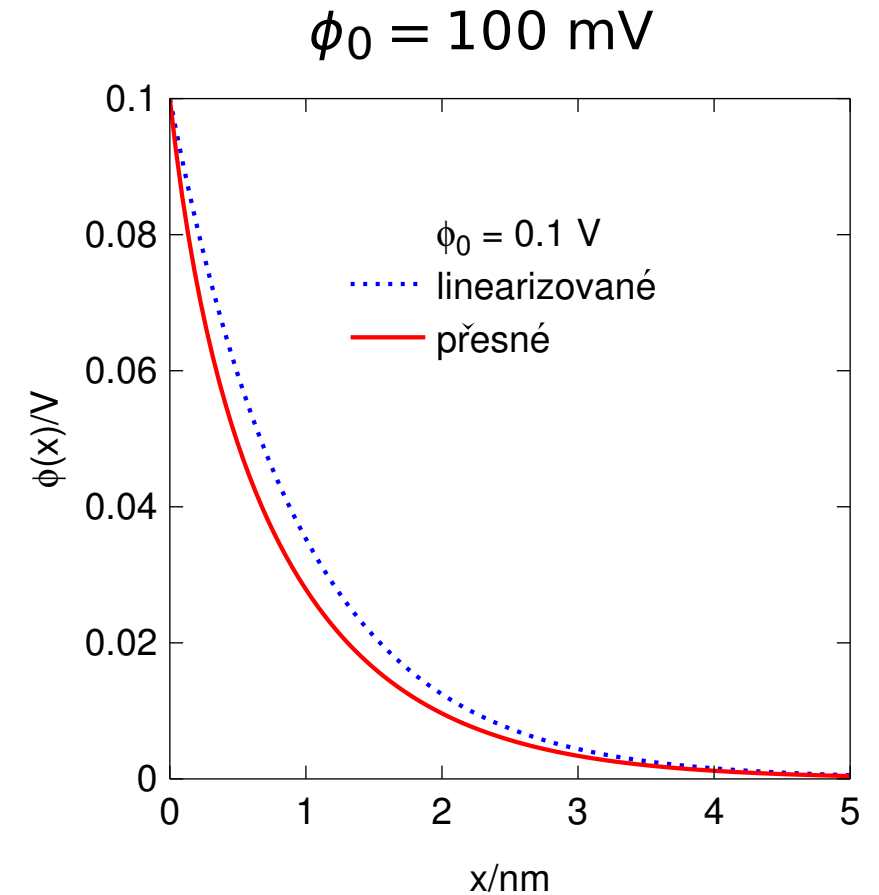
**Pro srovnání:**

- O–O vzdálenost ve vodě  $\approx 0.28 \text{ nm}$ , 120 molekul v  $\lambda$ -kouli

- Bjerrumova délka (energie páru elem. nábojů  $= k_B T$ ):  $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon k_B T} \approx 0.7 \text{ nm}$



1:1 elektrolyt,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$



Potenciál (v závislosti na vzdálenosti od povrchu) ubývá exponenciálně v důsledku stínění náboje ionty opačného znaménka

Nazývá se **difuzní vrstva**, protože lze ekvivalentně vysvětlit jako rovnováhu mezi difuzí a přitahováním k elektrodě



Nabitý povrch přitahuje **protiionty** (*counterions*).

## Gouy-Chapman

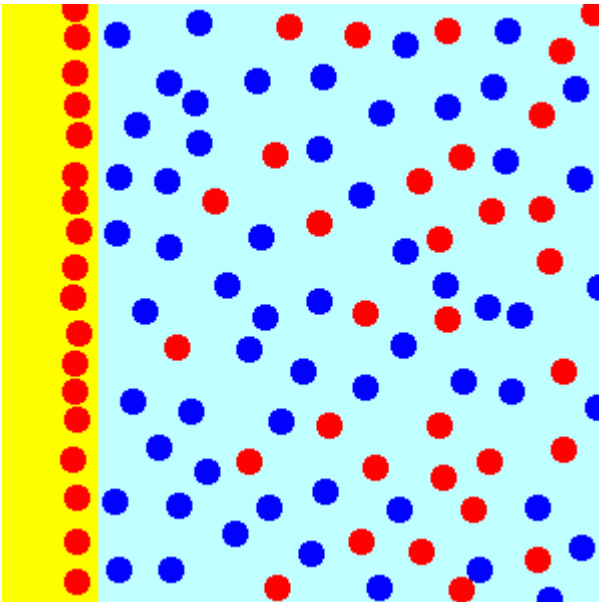
nabitý povrch

---

difuzní vrstva postupně  
odstíní náboj

---

neutrální roztok



## Helmholtz

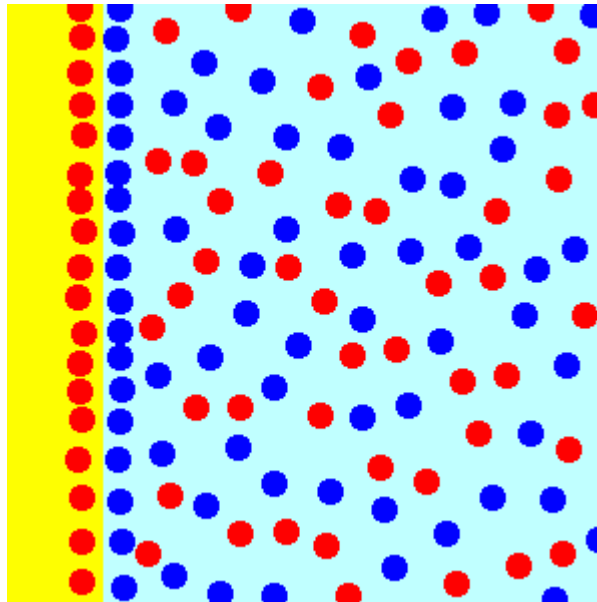
nabitý povrch

---

adsorbované protiionty stíní  
celý náboj

---

neutrální roztok



## Stern

nabitý povrch

---

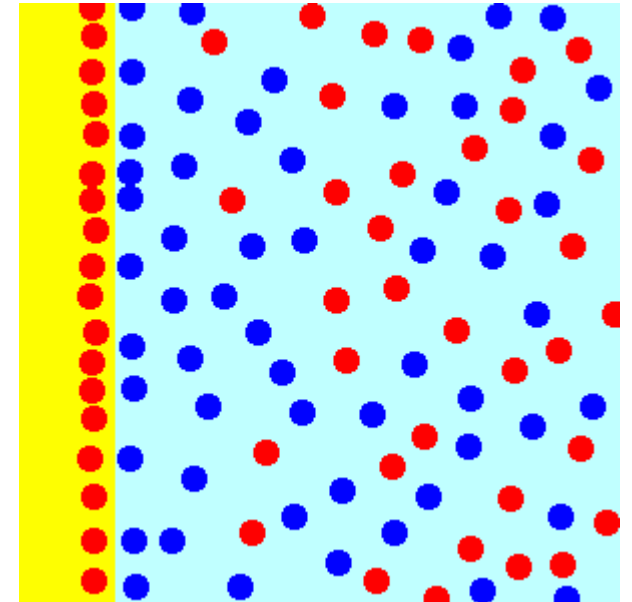
adsorbované protiionty stíní  
část náboje

---

difuzní vrstva stíní  
zbylý náboj

---

neutrální roztok



(povrchový náboj) = – (náboj Gouyovy–Chapmanovy vrstvy)

$$\sigma = - \int_0^{\infty} (\rho_+ - \rho_-) dx = - \int_0^{\infty} cF \left\{ \exp \left[ -\frac{\phi(x)e}{k_B T} \right] - \exp \left[ \frac{\phi(x)e}{k_B T} \right] \right\} dx$$

Použijeme linearizovanou teorii,  $\exp(x) \approx 1 + x$ , protože  $\phi(x)e/k_B T \ll 1$

$$\sigma \approx \int_0^{\infty} 2cF \frac{\phi(x)e}{k_B T} dx = \int_0^{\infty} 2cF \frac{\phi_0 e^{-x/\lambda} e}{k_B T} dx = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon}{\lambda^2} \phi_0 e^{-x/\lambda} dx = \frac{\epsilon}{\lambda} \phi_0 \quad (1)$$

Kapacita Gouyovy–Chapmanovy dvojvrstvy na jednotku plochy jako kondenzátoru:

$$\frac{C}{A} = \frac{\sigma}{\phi_0} = \frac{\epsilon}{\lambda}$$

Zpravidla se měří diferenciální kapacita,  $d\sigma/d\phi$ , protože obecně  $\sigma \propto \phi$

**Příklad.** Molekula mýdla zaujímá na povrchu plochu asi  $a = 0.2 \text{ nm}^2$ . Protionty jsou v  $\odot$  o koncentraci  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  v průměru  $\lambda = 1 \text{ nm}$  daleko.

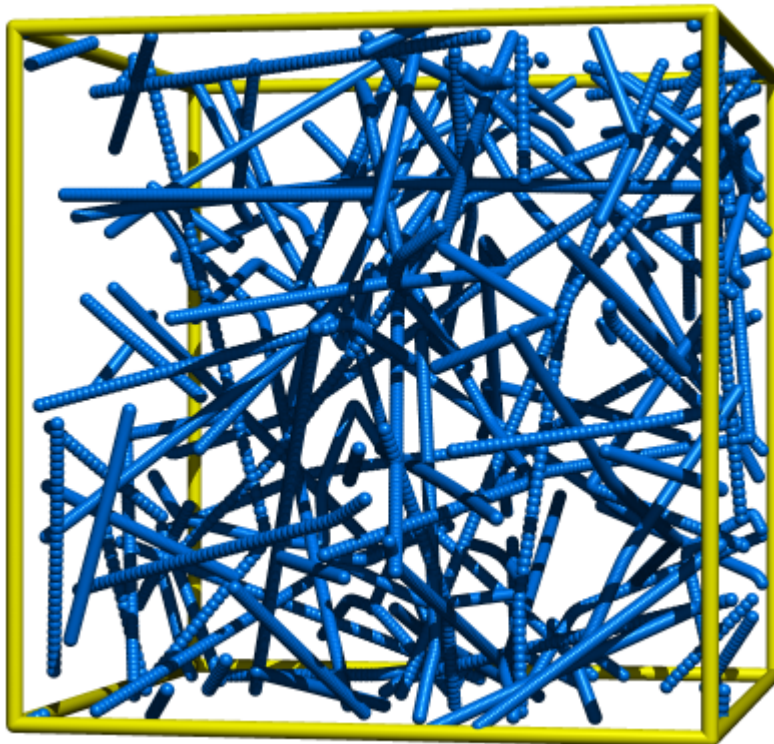
- Jaký je povrchový náboj?
- Jaké kapacitě kondenzátoru (na  $\text{m}^2$ ) to odpovídá? ( $\epsilon_r = 78$ .)
- Jaký je potenciál povrchu mýdlové vody?

a)  $-0.8 \text{ C m}^{-2}$ , b)  $0.7 \text{ F m}^{-2}$ , c)  $-1.1 \text{ V}$  (mnohem méně, protože nejsou splněny předpoklady)

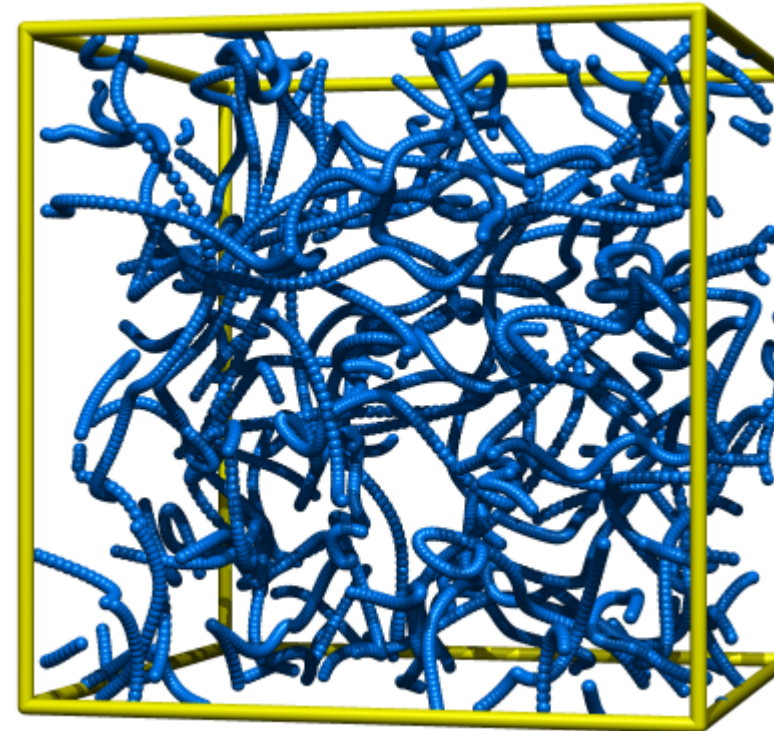
# ionty

Plazma, roztoky elektrolytů:

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



helium  $T=300\text{ K}$



helium  $T=10\ 000\text{ K}$

Zjednodušující předpoklady:

- rozpouštědlo 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:**

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

často pomocí molalít:  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$

sčítá se přes všechny ionty v roztoku

Výsledky (stíněný Coulombův nebo Yukawův potenciál)

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

stínění  
↙

Debyeova délka (velikost iontové atmosféry):

často se značí  $\kappa = 1/\lambda$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2I_c F^2}}$$

$\lambda = 0.96 \text{ nm}$  pro 1:1,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   
v kouli o poloměru  $\lambda$  je 120  $\text{H}_2\text{O}$

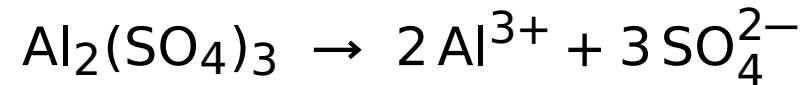
Aktivitní koeficient iontu:

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} \quad \overset{\sigma=0}{\approx} -Az_i^2 \sqrt{I_c} \quad \text{bodové ionty (limitní zákon)}$$

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

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

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



Obecně:



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

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

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

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

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

**Střední aktivita** ( $\nu = \nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}$ )

$$a_{2\pm} = \sqrt[\nu]{a_{\oplus}^{\nu_{\oplus}} a_{\ominus}^{\nu_{\ominus}}}$$

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i \\ a_i &= \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{\ominus}}{RT}\right)\end{aligned}$$

## Střední aktivitní koeficient

$$\gamma_{2\pm} = \sqrt[{\nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}}]{\gamma_{\oplus}^{\nu_{\oplus}} \gamma_{\ominus}^{\nu_{\ominus}}}$$

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

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}}$$

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

Test pro  $\odot$  NaCl  $\rightarrow$

Z definice středního chem. pot.

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

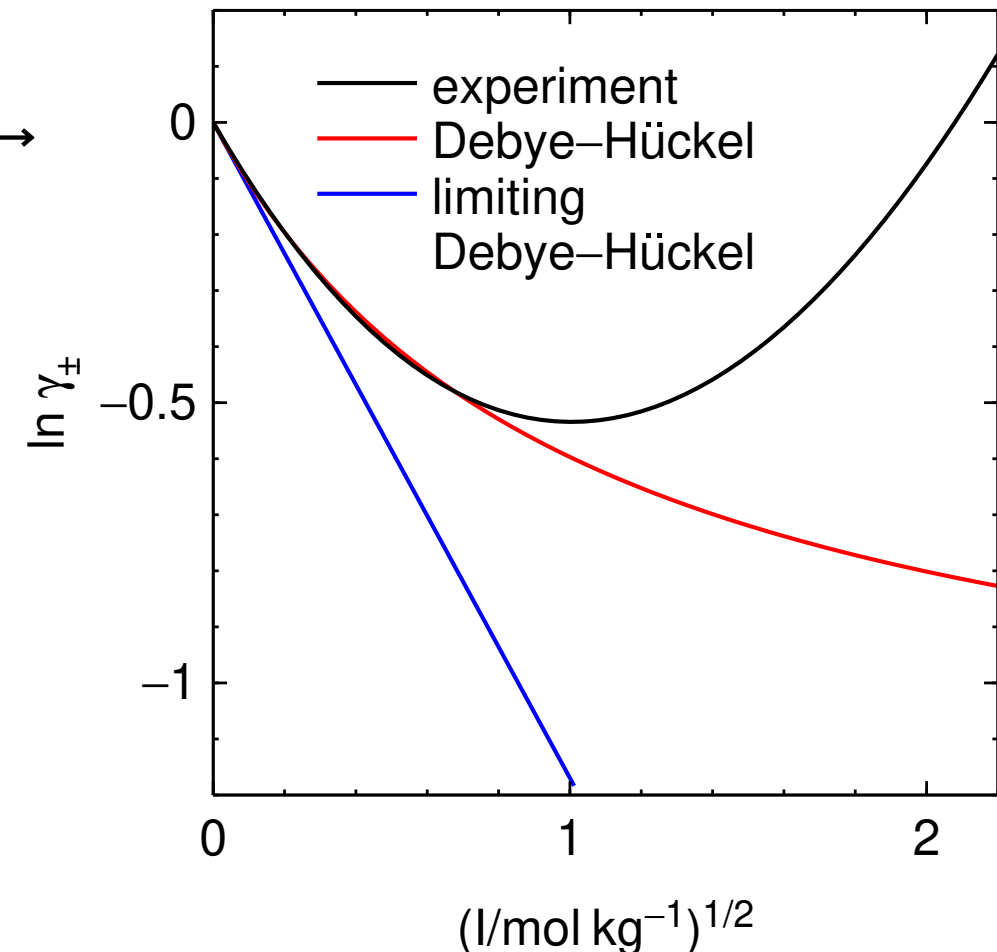
$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_{\oplus}\mu_{\oplus} + \nu_{\ominus}\mu_{\ominus}}{\nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}}$$

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

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

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

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



Vypočtete střední aktivní koeficient iontů v  $\odot$   $\text{CaCl}_2$ ,  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$

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

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

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

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

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



Vypočtete střední aktivní koeficient iontů v  $\odot$   $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , je-li stupeň disociace  $\alpha = 0.013$

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

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

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

Vypočtete aktivní koeficient protonů v  $\odot$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ , je-li disociace do 1. stupně úplná a do 2. stupně 60 %.

látka	zač.	1. st.	2. st.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$c$	0	0
$\text{HSO}_4^-$	0	$c$	$0.4c$
$\text{H}^+$	0	$c$	$1.6c$
$\text{SO}_4^{2-}$	0	0	$0.6c$
náboj	0	$-c + c = 0$	$-0.4c + 1.6c - 2 \cdot 0.6c = 0$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 0.4c + 1^2 \cdot 1.6c + 2^2 \cdot 0.6c] = 2.2c = 0.022 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\ln \gamma_{\text{H}^+} = -A \cdot 1^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} = -1.176 \frac{\sqrt{0.022}}{1 + \sqrt{0.022}} = -0.1519$$

$$\underline{\gamma_{\text{H}^+} = 0.859}$$

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

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

**Příklad.** Součin rozpustnosti síranu barnatého je  $1.0 \times 10^{-10}$ . Vypočtete rozpustnost  $\text{BaSO}_4$

**a)** v čisté vodě:

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

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

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

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

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

**b)** v 0.01 M roztoku NaCl:

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

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

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

- klesne v  $\odot$  obsahujícím jeden z iontů  
např. rozpustnost  $\text{BaSO}_4$  klesne po přidání  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  nebo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- poněkud stoupne v přítomnosti jiných (neinteragujících) iontů, protože klesnou aktivitní koeficienty iontů tvořících sůl  
např.  $\text{BaSO}_4$  v roztoku  $\text{NaCl}$
- může se také změnit v důsledku změny pH, dochází-li k hydrolýze  
např. vápenec a oxid uhličitý, štávelan vápenatý v  $\odot$  kyseliny štávelové
- může se změnit v důsledku komplexace  
např.  $\text{AgCl}$  v roztoku  $\text{KCl}$  má několikanásobně vyšší rozpustnost než v čisté vodě, protože vznikají komplexní ionty  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_4^{3-}$

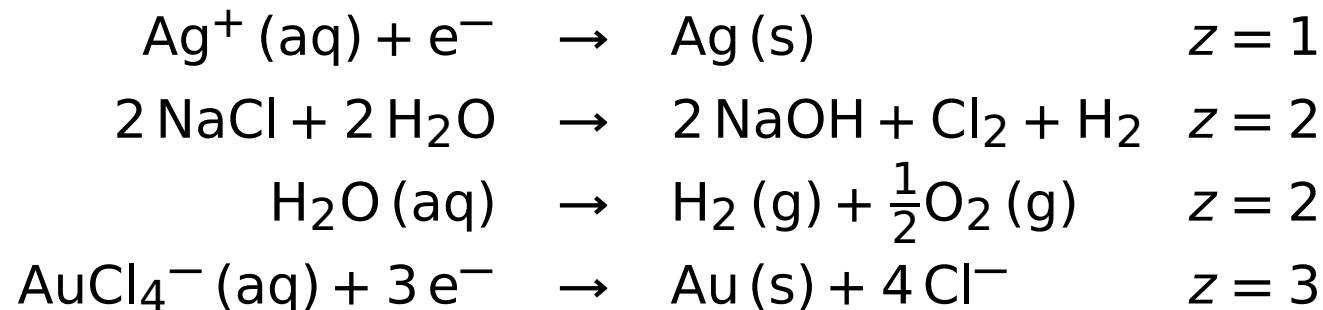
Elektrolýza je technika, která používá stejnosměrný elektrický proud k uskutečnění reakce.

- 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)

## Faradayův zákon

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

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



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

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

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

Při elektrolýze:

**anionty jdou k anodě** (odevzdají  $e^-$  = oxidace)

**kationty jdou ke katodě** (přijmou  $e^-$  = redukce)

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

● Coulometr na stříbro

katoda: Pt

elektrolyt:  $AgNO_3$

anoda: Ag

● Coulometr na měď

katoda: Cu

elektrolyt:  $CuSO_4 + H_2SO_4 + ethanol$

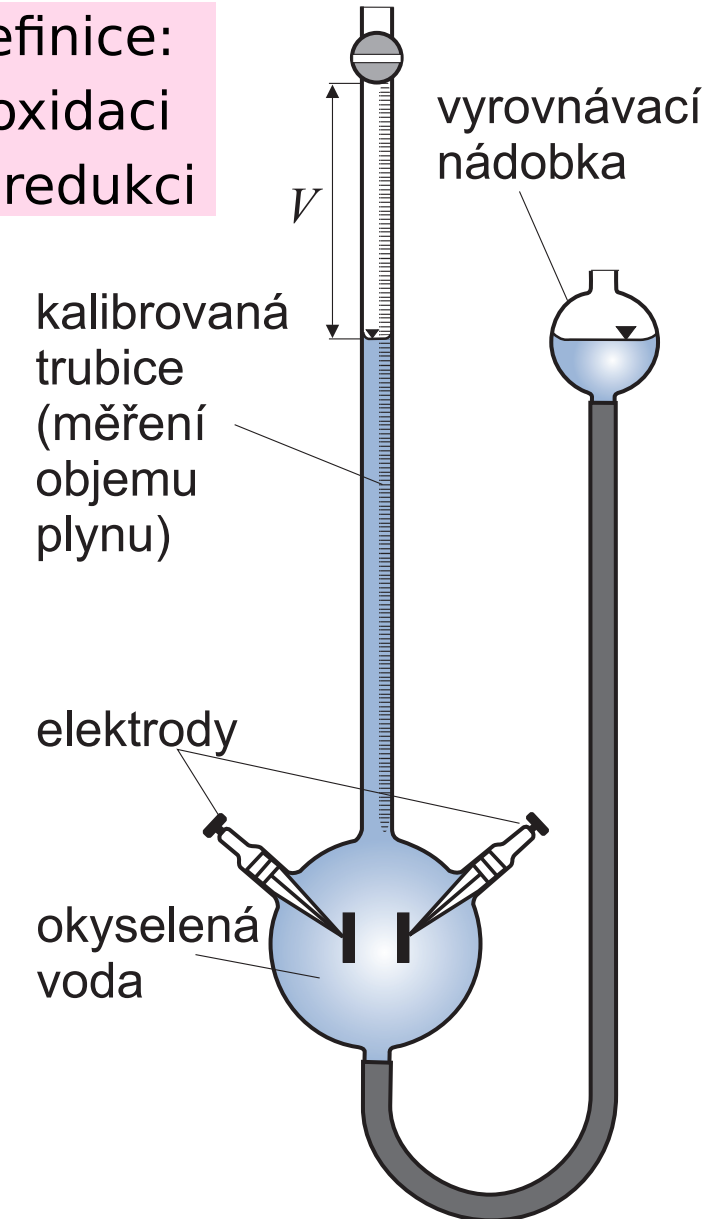
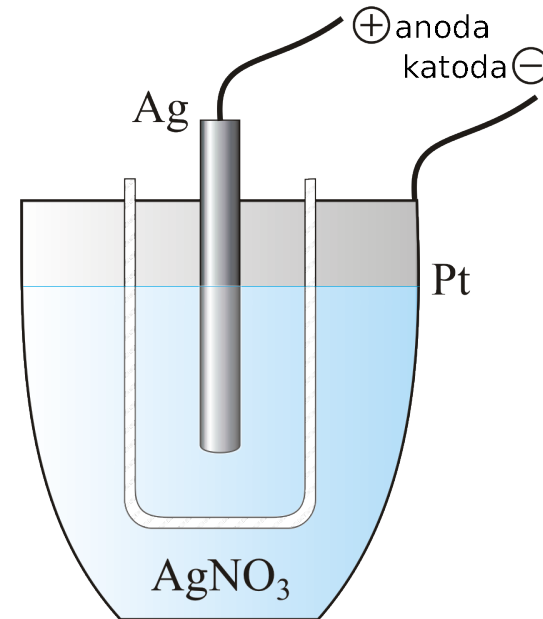
anoda: Cu

● Coulometr na třaskavý plyn → → → → → → → → → → → → → → → →

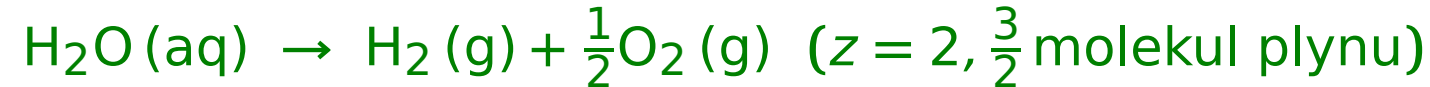
katoda: inertní

elektrolyt: okyselená voda

anoda: inertní



**Příklad.** Jaký proud procházel coulometrem, jestliže za 30 minut vzniklo  $36.5 \text{ cm}^3$  třaskavého plynu? Teplota  $25 \text{ °C}$ , tlak  $99.2 \text{ kPa}$ , tlak nasycených par vody  $3.2 \text{ kPa}$ .



Látkové množství směsi  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  (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:

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

Proud:

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