

ELEKTROCHEMIE

- zabývá se systémy, v nichž je alespoň jedna složka přítomna ve formě iontů.

Soustavy obsahující ionty jsou vodiče.

Vodiče

- I. třídy = kovy - přenos elektřiny je zajišťován výhradně elektrony,
- II. třídy = elektrolyty - přenos elektřiny je zprostředkován ionty.

1. CHOVÁNÍ IONTŮ V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ

1.1. Základní pojmy a veličiny

Ionty vznikají v roztocích tzv. elektrolytickou disociací.

Elektrolyty

- **silné** - jsou úplně disociovány v ionty,
- **slabé** - v roztoku se ustavuje rovnováha mezi neutrálními molekulami a příslušnými ionty.

Solvatace (hydratace)

Ionty jsou v roztoku obklopeny molekulami polárního rozpouštědla.

Primární solvatační (hydratační) vrstva - molekuly rozpouštědla jsou k iontu vázány tak silně, že se v elektrickém poli pohybují současně s tímto iontem.

Sekundární solvatační (hydratační) vrstva - další molekuly rozpouštědla obklopující primární vrstvu, s iontem jsou vázány již mnohem volněji, takže se s ním v elektrickém poli zpravidla nepohybují.

Solvatované kationty a anionty jsou při dostatečném zředění daleko od sebe, takže se svými elektrickými poli navzájem neovlivňují a pohybují se nezávisle na sobě.

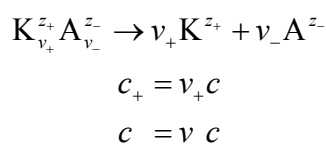
Při vyšších koncentracích se mezi ionty uplatňují coulombické interakce - patří mezi silné interakce, jsou dominantní příčinou odchylek od ideálního chování \Rightarrow při popisu roztoků elektrolytů, a to zejména silných, musíme pracovat s aktivitami a nikoliv koncentracemi i ve zředěných roztocích ($c > 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

Analytická koncentrace elektrolytu, koncentrace iontů

Analytická koncentrace = celková látková koncentrace c udává látkové množství dané látky rozpuštěné v 1 dm^3 roztoku.

Koncentrace i -tého druhu iontů c_i udává látkové množství tohoto druhu iontů v 1 dm^3 roztoku.

Silný elektrolyt je v roztoku přítomen pouze ve formě iontů \Rightarrow



Slabý elektrolyt je v roztoku přítomen ve formě iontů a neutrálních molekul \Rightarrow vztah mezi analytickou koncentrací a koncentracemi iontů je dán stupněm disociace – viz slabé elektrolyty.

Podmínka elektroneutality

Roztok elektrolytů je z makroskopického hlediska vždy elektroneutrální, tedy obsahuje stejné množství kladných a záporných nábojů. Podmínku elektroneutality vyjadřuje vztah

$$\sum_i c_i z_i = 0$$

ve kterém c_i značí koncentraci i -tého druhu iontů a z_i jeho nábojové číslo.

Aktivita a aktivitní koeficient iontů

Pro aktivitu i -tého druhu iontů a_i platí

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

kde $c_{i,\text{rel}}$ je relativní koncentrace i -tého druhu iontů ($c_{i,\text{rel}} = \frac{c_i}{c^\ominus}$, $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) a γ_i je jeho aktivitní koeficient.

Aktivitní koeficient daného druhu iontů je experimentálně nedostupný. Experimentálně lze stanovit pouze průměrný příspěvek všech druhů iontů daného elektrolytu k neideálnímu chování tohoto elektrolytu v roztoku.

⇓

Střední aktivitní koeficient γ_{\pm} , střední aktivita a_{\pm} , střední koncentrace c_{\pm}

- jsou definovány jako geometrické průměry příslušných iontových veličin. Příslušné definiční vztahy pro obecný elektrolyt $K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$:

$$\gamma_{\pm, K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}} = \sqrt{v_+^{v_+} \gamma_+^{v_+} v_-^{v_-} \gamma_-^{v_-}}$$

$$a_{\pm, K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}} = \sqrt{v_+^{v_+} a_+^{v_+} v_-^{v_-} a_-^{v_-}}$$

$$c_{\pm, K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}} = \sqrt{v_+^{v_+} c_+^{v_+} v_-^{v_-} c_-^{v_-}}$$

Mezi těmito středními veličinami platí analogický vztah jako mezi veličinami iontovými

$$a_{\pm} = c_{\pm, \text{rel}} \gamma_{\pm}$$

Teorie silných elektrolytů = teoretické odvození vztahu pro aktivitní koeficient

Pro velmi zředěné roztoky byl experimentálně nalezen vztah

$$-\log \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| \sqrt{I},$$

ve kterém A je konstanta pro dané rozpouštědlo a teplotu a I představuje iontovou sílu roztoku definovanou vztahem

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

Vztah pro aktivitní koeficient se později podařilo Debyeovi a Hückelovi odvodit teoreticky a proto se nazývá **Debyeův - Hückelův limitní zákon** (slovo limitní naznačuje, že platí pouze pro $c \rightarrow 0$).

Princip odvození

$$\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^{\text{o}} + RT \ln c_{\text{rel},i} + RT \ln \gamma_i$$

$$\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^{\text{id}} + RT \ln \gamma_i$$

$$\underbrace{\mu_i^{\text{real}} - \mu_i^{\text{id}}}_{\Delta \mu_i} = RT \ln \gamma_i$$

$$\Delta \mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

$$\Delta G_{T,p} = W_{\text{rev}}^*$$

⇓

$RT \ln \gamma_i$ tedy představuje práci spojenou s reverzibilním převedením jednotkového látkového množství i -tého druhu iontů z ideálního do reálného roztoku o téže koncentrace \Rightarrow určit γ_i tedy znamená vypočítat tuto práci.

Postup odvození

Zjednodušující předpoklad: mezi ionty v roztoku působí pouze coulombické interakce \Rightarrow člen $RT \ln \gamma_i$ tedy představuje elektrickou práci.

Přímý výpočet této práce není možný, ale protože se jedná o výpočet změny stavové veličiny ($\Delta G_{T,p}$), lze celý děj rozložit na sled dějů dílčích, pro které lze elektrickou práci vypočítat. Výsledná elektrická práce je pak dána součtem těchto dílčích příspěvků.

Dílčí děje:

- 1) V ideálním roztoku se ionty vybijí \rightarrow vypočte se práce spojená s vybíjením bodových nábojů.
- 2) Přenos do reálného roztoku se uskuteční s nenabitými částicemi \Rightarrow tento krok není spojen s žádnou elektrickou prací.
- 3) V reálném roztoku se vynaložením elektrické práce částice opět nabijí. V reálném roztoku se ionty svými elektrickými poli navzájem ovlivňují \Rightarrow to vyžaduje zavedení určité představy o rozložení nábojů v roztoku \rightarrow **iontová atmosféra** = zhuštění protiiontů okolo centrálního iontu. Vliv iontové atmosféry na potenciál centrálního iontu lze nahradit působením náboje o opačném znaménku, ale stejné velikosti jako má centrální ion, rozprostřeného na kulové ploše. Poloměr této

kulové plochy – iontové atmosféry - je závislý na teplotě, iontové síle roztoku a permitivitě rozpouštědla.

Výsledek odvození

$$-\log \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I}$$

Odtud pro střední aktivitní koeficient dostaneme

$$-\log \gamma_{\pm} = A|z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Konstanta A má pro vodné roztoky při teplotě 25°C hodnotu $0,509 (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2}$.

Debyeův- Hückelův limitní zákon je hrubou aproximací, lze jej použít přibližně do iontových sil $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Přesnější výpočty vedou na Debyeův- Hückelův rozšířený vztah

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}},$$

ve kterém B je konstanta, která má pro vodu a teplotu 25°C hodnotu $3,29 (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$, a představuje efektivní průměr iontu (střední vzdálenost, na kterou se ke středu centrálního iontu mohou přiblížit středy protiiontů). Vzhledem k průměrné hodnotě veličiny $a \approx 0,5 \text{ nm}$ se velmi často používá vztah

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$$

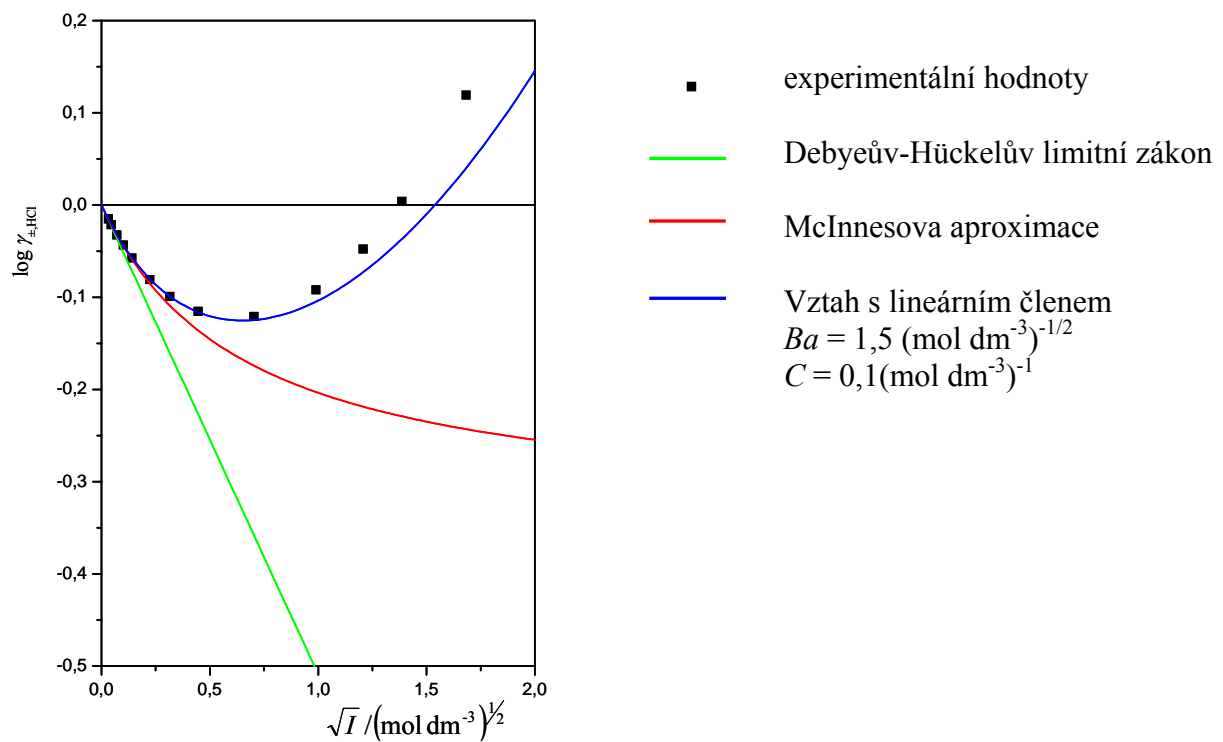
označovaný jako **McInnesova aproximace**. Použitelnost tohoto vztahu je přibližně do iontových sil $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Další zpřesnění → Debyeův- Hückelův rozšířený vztah s lineárním členem

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - CI$$

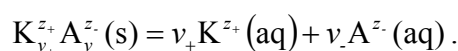
- semiempirický vztah - parametry a a C je nutno zjistit experimentálně.

Závislost středního aktivního koeficientu HCl na iontové síle roztoku



Málo rozpustné silné elektrolyty

V nasyceném roztoku se ustavuje rovnováha mezi nerozpuštěným elektrolytem a jeho ionty v roztoku



Tuto rovnováhu lze popsat rovnovážnou termodynamickou konstantou, která se označuje jako produkt (součin) rozpustnosti P

$$P = a_+^{v_+} a_-^{v_-}.$$

Míru rozpustnosti dané látky můžeme také charakterizovat veličinou nazvanou přímo rozpustnost s , která vyjadřuje celkovou látkovou molární koncentraci daného elektrolytu v nasyceném roztoku.

Jaký je vztah mezi rozpustností a produktem rozpustnosti?

Za předpokladu ideálního chování iontů v nasyceném roztoku platí

$$P = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = c_{\text{rel},+}^{v_+} c_{\text{rel},-}^{v_-} = (v_+ s_{\text{rel}})^{v_+} (v_- s_{\text{rel}})^{v_-} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} s_{\text{rel}}^{v_+ + v_-},$$

kde $s_{\text{rel}} = \frac{s}{c^\ominus}$.

Jak lze ovlivnit rozpustnost málo rozpustného elektrolytu?

- 1) Teplotou – produkt rozpustnosti je funkcí teploty - vliv teploty závisí na hodnotě rozpouštěcí entalpie – viz Termodynamika, Ovlivňování rovnovážného složení.
- 2) Přídavkem elektrolytu se společným iontem - viz Termodynamika, Ovlivňování rovnovážného složení.
- 3) Přídavkem indiferentního elektrolytu (elektrolyt, který nemá žádný společný ion s daným málo rozpustným elektrolytem) → vliv iontové síly.