

Kombinované bakalářské studium

**Faradayův zákon**

Množství vyloučené látky na elektrodě je dáno Faradayovým zákonem

$$\Delta m = M_r \frac{I\tau}{z\nu F} = \frac{M_r Q}{z\nu F}$$

kde  $\Delta m$  je hmotnost vyloučené látky,  $M_r$  její molární hmotnost,  $Q = I\tau$  je prošlý elektrický náboj,  $z$  náboj příslušného iontu a  $\nu$  jeho stechiometrický koeficient,  $F$  je tzv. Faradayova konstanta, která představuje (v absolutní hodnotě) náboj 1 molu elektronů, tj.  $F = N A e = 96486,7 \text{ C/mol}$ .

Pro **elektrický odpor**  $R$  roztoku elektrolytu platí

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{L}{A} = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{A}$$

kde  $U$  je potenciálový rozdíl na elektrodách,  $I$  procházející elektrický proud,  $\rho$  resp.  $\kappa$  **měrný elektrický odpor** resp. **měrná elektrická vodivost**,  $L$  vzdálenost elektrod,  $A$  průřez vodiče, obsahující roztok elektrolytu. Jednotkou měrné vodivosti je  $\Omega^{-1}m^{-1} = S/m$ . **Konstantou vodivostní nádoby**  $C_N$  je hodnota vyjadřující geometrické vlastnosti nádoby

$$C_N = \frac{L}{A} = R\kappa$$

která se obvykle určuje kalibrací. Jednotkou je  $m^{-1}$ .**Molární elektrická vodivost**  $\Lambda$  je definována vztahem

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

kde  $c$  je molární koncentrace elektrolytu. Jednotka  $S \cdot m^2/mol$ . U slabých elektrolytů při zvýšení koncentrace rychle klesá jejich molární elektrická vodivost na několik procent limitní molární elektrické vodivosti. Tento pokles je podle Arrhenia způsoben nižším stupněm disociace a platí

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}$$

kde  $\alpha$  je stupeň disociace elektrolytu a  $\Lambda^\infty$  molární elektrická vodivost při nekonečném zředění. Pro nekonečně zředěný roztok elektrolytu je molární vodivost kationtů a aniontů aditivní

$$\Lambda^\infty = \nu_K \Lambda_K^\infty + \nu_A \Lambda_A^\infty$$

Tento vztah je vyjádřením Kohlrauschova zákona o nezávislém putování iontů.

**Iontové rovnováhy**Elektrolyt  $K_k A_a$  disociuje v rozpouštědle podle rovnice  $K_k A_a \leftrightarrow kK + aA$ Rovnovážná konstanta tohoto děje, tzv. **disociační konstanta**, je dána vztahem

$$K_d = \frac{a_K^k a_A^a}{a}$$

kde  $a_K$ ,  $a_A$ ,  $a$  jsou aktivity kationtu, aniontu resp. nedisociované formy elektrolytu.**Veličina pH** je definována

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

Hodnota  $a_{H_3O^+}$  je obvykle nahrazována rovnovážnou koncentrací oxoniových iontů  $[H_3O^+]$ . V následující tabulce jsou uvedeny (přibližné) vztahy pro výpočet rovnovážné koncentrace  $H_3O^+$  v různých typech elektrolytů:

typ elektrolytu	vztahy pro výpočet $[H_3O^+]$
Silná kyselina	$[H_3O^+] = c_{\text{kys}}$
Silná zásada	$[H_3O^+] = \frac{K_v}{c_{\text{zās}}}$
Slabá kyselina	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{\text{kys}} c_{\text{kys}}}$
Slabá zásada	$[H_3O^+] = \frac{K_v}{\sqrt{K_{\text{zās}} c_{\text{zās}}}}$
sůl slabé kys. a silné zās.	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_v K_{\text{kys}}}{c_{\text{sůl}}}}$
sůl slabé zās. a silné kys.	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_v c_{\text{sůl}}}{K_{\text{zās}}}}$
pufř: slabá kyselina	$[H_3O^+] = \frac{K_{\text{kys}} c_{\text{kys}}}{c_{\text{sůl}}}$
pufř: slabá zásada	$[H_3O^+] = \frac{K_v c_{\text{sůl}}}{K_{\text{zās}} c_{\text{zās}}}$

**Iontový součin vody a součin rozpustnosti** jako speciální případy disociační konstanty jsou dány vztahy

$$K_v = a_{H_3O^+} a_{OH^-}$$

$$K_s = a_K^k a_A^a$$

### 10.1

Z  $0,2 \text{ dm}^3$   $0,1$  molárního roztoku dusičnanu stříbrného se vylučuje elektrolyticky stříbro ( $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g/mol}$ ) proudem  $0,1 \text{ A}$ . Za jak dlouho se z roztoku vyloučí polovina původně přítomného stříbra?

Výsledek:  $(\tau = 9648,4 \text{ s})$

### 10.2

Odpor vodivostní nádoby naplněné  $0,1$  molárním roztokem KCl při  $25^\circ\text{C}$  je  $420 \Omega$ . Měrná vodivost tohoto roztoku při této teplotě je  $1,2852 \text{ S/m}$ . Naplníme-li tutěž nádobku  $0,02$  molárním roztokem síranu měďnatého, má odpor  $1440 \Omega$ . Vypočítejte molární vodivost roztoku síranu měďnatého,  $\Lambda$  ( $1/2 \text{ CuSO}_4$ ), při tomto zředění.

Výsledek:  $(\Lambda (1/2 \text{ CuSO}_4) = 9,371 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^2 / \text{mol})$

### 10.3

Odpor vodivostní nádoby naplněné  $0,01$  molárním roztokem KCl při  $25^\circ\text{C}$  je  $525 \Omega$ . Měrná vodivost tohoto roztoku při této teplotě je  $0,1412 \text{ S/m}$ . Naplníme-li tutěž nádobku  $0,1$  molárním roztokem amoniaku, má odpor  $2030 \Omega$ . Molární vodivost při nekonečném zředění při  $25^\circ\text{C}$  iontu  $\text{NH}_4^+$  je  $\Lambda^\infty = 73,4 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 / \text{mol}$ , pro iont  $\text{OH}^-$  je  $\Lambda^\infty = 198,5 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 / \text{mol}$ .

Vypočítejte disociační konstantu amoniaku při této teplotě.

Výsledek:  $(K_d = 1,83 \cdot 10^{-5})$

### 10.4

Při jaké koncentraci vodného roztoku kyseliny mravenčí je jeho  $\text{pH} = 3,75$ ? Disociační konstanta této kyseliny pro molární koncentrace je  $1,772 \cdot 10^{-4}$ . Jaká bude hodnota  $\text{pH}$ , přidáme-li k  $1 \text{ dm}^3$  tohoto roztoku  $1 \text{ cm}^3$   $0,5$  molární kyseliny chlorovodíkové?

Výsledek:  $(c_{\text{HCOOH}} = 3,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, \text{ pH} = 3,23)$