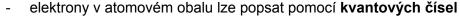
# B05. Složení atomu, chemické vazby, vlastnosti roztoků, teorie kyselin a zásad, plyny v medicíně, elektrolýza a typy elektrod, analytické metody.(Chemie pro bioinženýrství)

# Složení atomu

- jádro: kladně nabité -> protony (p<sup>+</sup> kladný náboj: e = 1,6·10<sup>-19</sup> C) + neutrony (n<sup>0</sup> neutrální náboj)
- obal: záporně nabitý -> elektrony (e<sup>-</sup> záporný náboj: -e)
  - skládá se z <u>orbitalů</u> = oblast s největší pravděpodobností výskytu elektronu
  - valenční elektrony = elektrony ve vnější vrstvě obalu, mají největší energii
- jádro zaujímá jen nepatrnou část objemu atomu, ale je v něm soustředěna většina hmotnosti atomu (p<sup>+</sup> a n<sup>0</sup> mají přibližně 2000x větší hmotnost než e<sup>-</sup>)
- protonové číslo **Z** = počet protonů v jádře (u neutrálních atomů i počet elektronů v obalu)
- nukleonové číslo **A** = počet nukleonů (p<sup>+</sup> a n<sup>0</sup>) v jádře
- neutronové číslo **N** = počet neutronů v jádře

$$A = Z + N$$

- jednotlivé prvky v Periodické soustavě prvků se liší počtem protonů v jádře
  - prvky do Z = 20 mají v jádře stejný počet p<sup>+</sup> a n<sup>0</sup>
  - prvky se Z > 20 mají v jádře více n<sup>0</sup> než p<sup>+</sup>



- <u>Hlavní kvantové číslo:</u> **n** = 1, ..., 7 (n = k, l, m, ... písmena jsou analogií k číslům)
  - udává energii e-, říká ve které vrstvě (slupce) se e- nachází
- <u>Vedlejší kvantové číslo:</u> *I* = 0, ..., n 1 (I = s, p, d, f...)
  - udává energii e<sup>-</sup> (spolu s hl. kv. č.), říká v jakém typu orbitalu se e<sup>-</sup> nachází
- Magnetické kvantové číslo: **m** = -l, ..., 0, ..., l
  - prostorová orientace orbitalu, celkem 2l+1 orientací pro každý typ orbitalu
- Spinové kvantové číslo: **s** = ± ½
  - určuje směr spinu e
- Typy orbitalů:
  - s² koule, obsahuje 1 e⁻ pár (2 e⁻ s opačným spinem)
  - p<sup>6</sup> prostorová osmička, obsahuje 3 e<sup>-</sup> páry
  - d<sup>10</sup> obsahuje 5 e<sup>-</sup> párů
  - f<sup>14</sup> obsahuje 7 e⁻ páry

	n	ı	m	n+l
1s	1	0	0	1
2s	2	0	0	2
2p	2	1	-1,0,1	3
3s	3	0	0	3
3р	3	1	-1,0,1	4
3d	3	2	-2,-1,0,1,2	5
4s	4	0	0	4
4p	4	1	-1,0,1	5

# Elektronové konfigurace

H: 1s <sup>1</sup>	Si: Ne 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
He: 1s <sup>2</sup>	P: Ne 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
Li: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	S: Ne 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Be: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	CI: Ne 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
B: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	Ar: Ne 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
C: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	K: Ar 3d <sup>0</sup> 4s <sup>1</sup>
N: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	Ca: Ar 3d <sup>0</sup> 4s <sup>2</sup>
O: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	Sc: Ar 3d1 4s2
F: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	Ti: Ar 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
Ne: 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	V: Ar 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
Na: Ne 3s1	Cr: Ar 3d4 4s2
Mg: Ne 3s <sup>2</sup>	Mn: Ar 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Al: Ne 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	

4d				
4p				
4s	↑↓			
3d	1	1	<b>↑</b>	1
3р	↑↓	↑↓	↑↓	
3s	↑↓			
2p	↑↓	↑↓	↑↓	
2s	↑↓			•
1s	↑↓			

- konfigurace prvních 25 prvků

- šipky znázorňují e⁻, směr šipky znázorňuje spin e⁻

- při konfiguraci složitějších prvků si pomáháme prvky vzácných plynů: 10Ne, 18Ar ...

- He: 1s<sup>2</sup>

- 1 ... hl.kv.č. - slupka 1

- s ... vedl.kv.č - orbital typu s

- index 2 ... počet e v orbitalu

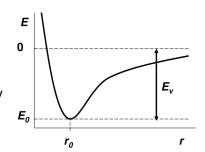
- Elektronová konfigurace (umístění e do orbitalů obalu)
  - <u>Výstavbový princip</u> (pravidlo minimální energie)
    - nejprve se zaplňují orbitaly s nižší energií (energie orbitalu = n + l)
  - Pauliho vylučovací princip
    - v atomu nemohou existovat dva e se stejnou čtveřicí kv. č. (alespoň v jednom se liší)
  - Hundovo pravidlo
    - v orbitalech se stejnou energií vznikají elektronové páry až po obsazení každého orbitalu jedním elektronem stejného spinu
  - n + l pravidlo
    - z orbitalů o stejném součtu n + l má nižší energii ten, který má nižší hl. kv. č.
- neutrální atom má stejný počet protonů a elektronů, př. C (uhlík)
- <u>kation</u> má v obalu méně e než p v jádře, př. Na (kation sodný), Ca<sup>2+</sup>(kation vápenatý)
  - atom "odštěpil" e po dodání ionizační energie
- <u>anion</u> má v obalu více e⁻ než p⁺ v jádře, př. O²-(anion oxidový), N³-(anion nitridový)
  - atom "přijal" e při uvolnění energie (elektronová afinita)
- prvky nejsnáze tvořící ionty (kation nebo anion):
  - jestliže iont má stabilnější elektronovou konfiguraci než neutrální atom
  - kationty se tvoří z atomů o větším poloměru (levá část Periodické tabulky)
  - anionty se tvoří z atomů o menším poloměru (pravá část Periodické tabulky)
- kationtem a aniontem jsou i molekuly, př. OH<sup>-</sup>(anion hydroxidový), H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(kation oxoniový)
- Relativní atomová hmotnost a molekulová:
  - bezrozměrné číslo udávající kolikrát je hmotnost atomu (molekuly) větší než 1/12 hmotnosti atomu izotopu uhlíku 612C (~hmotnost 1 atomu vodíku H)
  - atomová hmotnostní konstanta:  $m_u = m(_6^{12}C)/12 = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
  - <u>relativní atomová hmotnost:</u>  $A_r(X) = \frac{m_\chi}{m_\chi}[-]$
  - relativní molekulová hmotnost:  $M_r = \sum\limits_i A_{ri}$  součet rel.at.hm. všech prvků v molekule
- <u>látkové množství n:</u> veličina vyjadřující počet molekul (atomů) v látce

$$n=\frac{m}{M}=\frac{N}{N_A}$$
 jednotky: **mol** (1 mol = množství látky obsahující 6,022·10<sup>23</sup> částic = počet molekul ve 12 g izotopu uhlíku  $_6^{12}$ C)

- m ... hmotnost látky [g], M ... molární hmotnost [g·mol<sup>-1</sup>] (pro výpočty je shodná s M<sub>r</sub>)
- N ... počet částic v látce [-], N<sub>A</sub> ... Avogadrova konstanta = 6,022·10<sup>23</sup> [-]

### Chemické vazby

- silová interakce mezi atomy
- $\underline{\text{vazebná energie}}$  ( $\mathbf{E}_{v}$ ) = energie, která se uvolní při vzniku vazby
- <u>disociační energie</u> = energie potřebná k rozštěpení vazby
- r vzdálenost jader, r<sub>0</sub> rovnovážná vzdálenost, délka chem vazby
- E potenc. energie soustavy dvou atomů, E₀ základní stav



### Kovalentní vazba

- vzniká překryvem valenčních orbitalů a spojením 2 nepárových valenčních elektronů (každý z jiného atomu)
- podle počtu sdílených el. párů
  - <u>jednoduchá vazba</u>: vazbu tvoří jeden elektronový pár (nejm. vaz. E)
    - jedna vazba σ (elektronový pár je na spojnici atomových jader)
  - dvojná vazba: vazbu tvoří dva elektronové páry
    - jedna vazba  $\sigma$  a jedna vazba  $\pi$  (el. pár nad nebo pod spojnicí jader)
  - trojná vazba: vazbu tvoří tři elektronové páry (nejv. vaz. E)
    - jedna vazba  $\sigma$  a dvě vazby  $\pi$
  - <u>aromatická vazba:</u> např. v benzenovém jádře, na vazbu připadá 1,5 c c elektronového páru (3 elektrony)
- podle typu vazby (na základě rozdílu elektronegativit ΔX atomů ve vazbě)
   (elektronegativita X je schopnost atomu přitahovat elektrony chemické vazby)
   Posun vazebných elektronových párů k atomu s větší elektronegativitou
  - nepolární: el. pár je uprostřed mezi atomy (ΔX < 0,4)</li>
  - polární: el. pár je blíže elektronegativnějšímu atomu (0,4 < ΔX < 1,7)
  - iontová: elektronový pár je v obalu elektronegativnějšího atomu, vznikají ionty (kation kladný a anion - záporný) (ΔX > 1,7)

# Donor-akceptorová vazba

- elektronový pár jednoho atomu (donor dárce) je sdílen oběma atomy (akceptor příjemce)
- má stejné vlastnosti jako kovalentní vazba (je silně polární), jen se liší vznikem

### Kovová vazba

- překryv valenčních orbitalů, vznik delokalizované vazby
- valenční <u>elektrony</u> velkých atomů jsou málo přitahovány k jádru, "utrhnou se" a jsou <u>sdílené</u> všemi atomy
- kovové ionty obklopeny elektronovým plynem, energetické pásy
- je zodpovědná za vlastnosti kovů (vodivost, kujnost, tvárnost...)

### Slabé vazebné interakce

- Vodíkové můstky: vodík jedné molekuly je vázán na silně elektronegativní atom jiné molekuly
  - př. voda (mezi kyslíkem a vodíkem různých molekul)
- Van der Waalsova síla: síly mezi dvěma molekulami
  - typy: Coulombická, indukční, disperzní

# Hybridizace

- spojení několika orbitalů, spojené orbitaly mají stejnou energii
- <u>hybridní orbital **sp**</u> jeden orbital s, jeden p, vazebný úhel 180°, př. BeCl<sub>2</sub>
- hybridní orbital sp² jeden orbital s, dva p, vazebný úhel 120°, př. BF<sub>3</sub>
- hybridní orbital sp<sup>3</sup> jeden orbital s, tři p, vazebný úhel 109,5° (čtyřstěn=tetraedr), př. CH<sub>4</sub>

### Postavení atomů v molekule

- Koordinační číslo = počet sousedních atomů vázaných chemickými vazbami k danému atomu
- Vaznost = počet vazebných elektronových párů, kterými je daný atom vázán ke všem sousedním atomům
- Oxidační číslo formální náboj vč. znaménka, který by měl atom (ion) po formálním rozdělení molekuly na jednotlivé atomy nebo ionty

vzorec	vaznost	koordinační číslo	oxidační číslo	F
N≡N	3/3	1/1	0	į
O=N-O-N=O	3/3	2/2	3	ľ
N=N=O	2/4	1/2	1	j
N=O	2	1	2	l
O=N-O	3	2	4	

Pravidla pro určování oxidačních čísel:

- 1. Součet oxidačních čísel v neutrální molekule = 0, u iontů e rovno nábojovému číslu iontu
- 2. Oxidační číslo jednoatomových i víceatomových molekul jednoho prvku = 0
  - 3. Pro atom vodíku je H<sup>1</sup> (mimo hydridy a H<sub>2</sub>)
  - 4. Pro atom kyslíku je O<sup>-II</sup> (mimo O<sub>2</sub> , OF<sub>2</sub> a skupiny -O–O-)

### Vlastnosti roztoků

- roztok = homogenní (nebo zdánlivě homogenní) směs nejméně dvou látek (rozpouštěná látka, rozpouštědlo (v nadbytku)), částice látek jsou dokonale promísené a nereagují spolu
- pravé roztoky:
  - plynný: molekuly plynu rozptýleny v molekulách jiného plynu (př. vzduch)
  - kapalný: molekuly/ionty nízkomolekulárních látek rozptýleny v kapalině (př. sůl (NaCl) ve vodě)
  - pevný: atomy pevné látky rozptýleny mezi atomy jiné pevné látky (př. slitina kovů)

# koloidní roztoky

molekuly organických látek nebo shluky anorganických molekul rozptýlené v kapalině (př. bílkoviny ve vodě)

# Složení roztoků

- zlomky: (bezrozměrné, uvádí se v %, součet pro všechny složky v roztoku = 1) <u>hmotnostní w</u><sub>i</sub> = hmotnost i-té složky k celkové hmotnosti roztoku
  - <u>objemový φ</u><sub>i</sub> = objem i-té složky k celkovému objemu roztoku
  - molární x<sub>i</sub> = počet molů i-té složky k celkovému počtu molů
- koncentrace: veličina vztažená na jednotku objemu (hmotnosti)  $N_i = \frac{n_i v}{v} [val \cdot dm^{-3}]$ litru (dm³) roztoku
- normalita N<sub>i</sub>: počet valů rozpuštěné látky v jednom litru roztoku
- molalita m<sub>i:</sub> počet molů rozpuštěné látky v jednom kilogramu rozpouštědla
- $m_i = \frac{n_i}{m_{resm}} \quad [mol \cdot kg^{-1}]$
- Chemický ekvivalent formální v-tá část molekuly, která při dané chemické reakci odpovídá výměně jednoho atomu vodíku, jednoho protonu či jednoho elektronu.

$$\oint_{A} \frac{\upsilon_{A} A + \upsilon_{B} B \rightarrow \upsilon_{C} C + \upsilon_{D} D}{\upsilon_{A} + \upsilon_{B} B \rightarrow \upsilon_{C} C + \upsilon_{D} D}$$

$$\downarrow_{A} \frac{\upsilon_{A} A + \upsilon_{B} B \rightarrow \upsilon_{C} C + \upsilon_{D} D}{\upsilon_{A} + \upsilon_{A} + \upsilon_{A$$

- 1 val =  $v \cdot 1$  mol
- aktivita: vlastnost, která popisuje chování (vlastnost) dané látky v porovnání s jejím chováním ve zvoleném standardním stavu (např.  $a_i = c_i/c^{\Theta}$ ,  $a_i = p_i/p^{\Theta}$ )
  - aktivita látky, která je ve standardním stavu rovná 1
  - aktivita je poměr fungacit v aktuálním a standardním stavu (fungacita=veličina opravená na neideální chování)

### nasycenost roztoků:

- nenasycený: je možné rozpustit více látky
- nasycený: není možné rozpustit více látky
- přesycený: obsahuje více rozpuštěné látky, než odpovídá daným podmínkám
- vzájemná mísitelnost (rozpustnost)
  - homogenní zcela rozpustný
  - heterogenní omezeně rozpustná (část látky se rozpustí, část ne)
  - heterogenní zcela nerozpustná

### Vlastnosti kapalin/roztoků

- mezimolekulové síly vzájemný pohyb molekul
- vnitřní tření síly, které vznikají při pohybu kapaliny (a předmětů v kapalině) a působí proti jejímu pohvbu
- pseudokrystalická struktura, tvar podle nádoby
- Pascalův zákon = Tlak vyvolaný vnější silou, která působí na kapalinu v uzavřené nádobě je ve všech místech kapaliny stejný
- <u>Hydrostatický tlak</u> = tlak, který vzniká v kapalině její tíhou  $p = h \cdot \rho \cdot g$

- S rostoucí teplotou
  - většina kapalin zvětšuje svůj objem:  $V_t = V_0 (1 + \beta \Delta t)$
  - u většiny kapalin hustota klesá:  $\rho_t = \rho_0 (1 \beta \Delta t)$
  - výjimka: anomálie vody nejmenší objem a největší hustota při 4 °C
- rovnováha na rozhraní plyn kapalina při každé teplotě dochází k odpařování i kondenzaci
  - sytá pára = při určitém tlaku a teplotě par se oba pochody vyrovnají
  - bod varu = tlak sytých par dosáhne vnějšího tlaku a kapalina se odpařuje v celém objemu

Raoultův zákon = parciální tlak p<sub>A</sub> syté páry složky A nad roztokem je roven tlaku syté páry čisté složky A násobený jejím molárním zlomkem v kapalné fázi

přidáním rozpuštěné látky do čistého p-tenze par nad roztokem rozpouštědla způsobí snížení jejího  $\frac{p_i^0$  tenze sytých par nad čistou tlaku syté páry

 $p_A = p_A^0 \cdot x_A$ 

 $p_B = p_B^0 \cdot x_B$ 

 $p = p_A + p_B = p_A^0 \cdot x_A + p_B^0 \cdot x_B$ 

složkou i

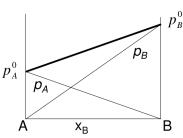
 $p_i$  – parciální tenze par složky i nad roztokem

x<sub>A</sub> – molární zlomek rozpouštědla

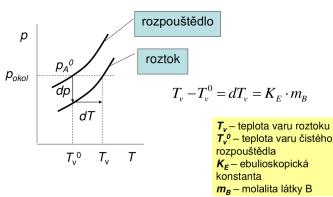
x<sub>B</sub> – molární zlomek rozpuštěné látky Snížení teploty tání/tuhnutí

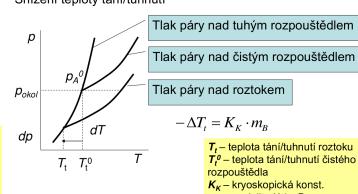
Ideální roztoky

T = konst



Zvýšení teploty varu



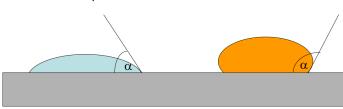


m<sub>B</sub> – molalita látky B Povrchové napětí = síla působící v povrchu kapaliny kolmo na délkovou jednotku zvolenou v libovolném

směru

- při styku dvou kapalin mluvíme o mezipovrchovém napětí
- závisí na povrchových napětí obou kapalin
- je-li výsledné napětí
  - γ > 0 kapaliny se nemísí
  - kapaliny se mísí
- Povrchově-aktivní látky (tenzidy) snižují povrchové napětí vody

Povrchové napětí - smáčivost

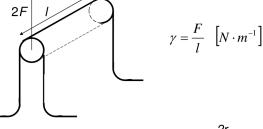


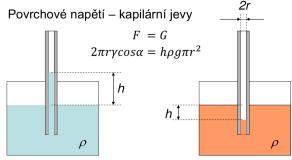
 $0 < \alpha < 90^{\circ}$  smáčí povrch

 $180^{\circ} > \alpha > 90^{\circ}$  nesmáčí povrch

 $0 < cos\alpha < 1$ 

 $-1 < cos\alpha < 0$ 





Kapilární elevace

Kapilární deprese



# Teorie kyselin a zásad

- Arheniova teorie:
  - kys = látky schopné odštěpit H<sup>+</sup>
  - zás = látky schopné odštěpit OH
- Brönsted-Lowryho teorie:
  - kyseliny = látky schopné odštěpit H<sup>+</sup>
  - zásady = látky schopné přijmout H<sup>+</sup>
- Lewisova teorie
  - kys = látky schopné přijmout el. pár
  - zás = látky schopné poskytnout el. pár
- používáme Brönsted-Lowryho teorii
  - konjugovaný pár: dvojice zásada kyselina lišící se o jeden proton H<sup>+</sup>
- amfolyt = látka, která se někdy chová jako kys, někdy jako zásada, záleží na prostředí ve kterém se nachází (jestli je kyselé/zásadité) - př. voda
- **pH** = záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových kationtů  $(H_3O^+)$  ... v podstatě koncentrace  $H^+$ , jenže ty se vážou na vodu  $pH = -log(c_{H3O^+})$ 
  - kyseliny: pH ... 0 7
  - voda (neutrální): pH = 7
  - zásady: pH ... 7 14

# Plyny v medicíně

# Ideální plyny

- dokonalá stlačitelnost (vlastní objem molekul je zanedbatelný, vzdálenosti mezi částicemi jsou velké)
- nulové vnitřní tření (vzájemné silové působení mezi molekulami je zanedbatelné)
- molekuly jsou v neustálém chaotickém pohybu, mají velkou kinetickou energii
- molekuly se pohybují přímočaře a ke vzájemným interakcím dochází nahodile jen při vzájemným srážkám
- Stavová rovnice ideálního plynu:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 
  - p ... tlak [Pa], V ... objem [m³], n ... látkové množství [mol],
    - R ... univerzální plynová konstanta  $R = 8,314 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , T ... teplota [K]

R...množství práce, kterou vykoná 1 mol plynu při změně teploty o 1K za norm. podmínek

# Směsi ideálních plynů

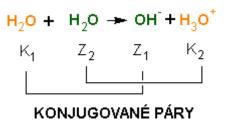
- Parciální tlak  $p_i$  = tlak, při kterém by daný plyn byl, kdyby při dané teplotě sám zabíral celý objem soustavy  $p_i = \frac{n_i^{RT}}{V} \qquad p_i = \chi_i \cdot p \qquad (\chi_i \text{ molární zlomek složky})$
- Daltonův zákon = Celkový tlak je součtem parciálních tlaků všech složek soustavy  $p = \Sigma p_i$
- Parciální objem  $V_i$   $V_i = \frac{n_i RT}{p}$
- Amagatův zákon = Celkový objem směsi je dán je součtem parciálních objemů  $V = \Sigma V_{,}$

# Reálné plyny

- vlastní objem molekul je nezanedbatelný
- reálný plyn se dá stlačit pouze na objem kapaliny, která vznikne jeho zkapalněním
- molekuly reálného plynu na sebe silově působí a to zvláště při větším přiblížení
- reálné plyny mají vnitřní tření
- odchylky od ideálního chování se objevují hlavně při větších tlacích; při zřeďování plynu se blížíme k ideálnímu chování
- Korekce stavové rovnice
  - korekce na tlak výsledný tlak uvnitř plynu je zvětšený o kohezní tlak (p<sub>i</sub>)

$$(p+p_i)=(p+\frac{a}{v^2})$$
 a...konst. Van der Waalse,  $V_{\rm m}$ ...molární objem

korekce na objem - od výsledného objemu se odečte objem zkapalněného plynu



$$(V_m - b)$$

b...konst. (objem zkapalněného 1 molu plynu)

Stavová rovnice Van der Waalsova

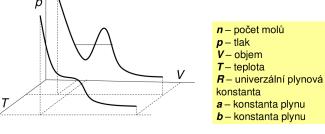
# $\begin{pmatrix} p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \end{pmatrix} \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$

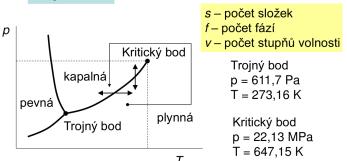
 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 

# Gibbsovo pravidlo fází



Rovnováha v jednosložkové soustavě





Katoda

Elektrolyzér

# Oxid dusný N<sub>2</sub>O - rajský plyn

- vlastnosti: menší hustota než vzduch, bezbarvý, nehořlavý, teplota varu -88 °C
- nasládlá vůně, inhalace vede k radostné náladě nebo spontánnímu smíchu
- použití: slabší anestetikum, nízká toxicita při nízké expozici, vynikající analgetikum
- N<sub>2</sub>O: O<sub>2</sub> 1:1 při porodech, zubních zákrocích, akutní medicíně
- N<sub>2</sub>O: O<sub>2</sub> 4:1 celková narkóza

# Oxid uhličitý CO<sub>2</sub>

- dýchací plyn, fotosyntéza, teplota sublimace -80 °C, suchý led, skleníkový efekt
- použití: lepší regenerace a prokrvení tkáně, uvolnění svalů, rozšíření kapilár, snížení bolesti
- karboxyterapie zavedení pod kůži, krátkodobé změny pH
- reakcí s Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> roste pH do zásaditých hodnot

### Ozon O<sub>3</sub>

- <u>účinky:</u> čistí tepny a žíly, normalizuje tvorbu hormonů a enzymů
- zlepšuje funkci mozku a paměti, oxiduje toxiny, likviduje volné radikály, podporuje proces uzdravování
- čistí krev a lymfu, pomáhá proti zánětům, snižuje bolest, utišuje nervy, zastavuje krvácení, předchází šokům, snižuje srdeční arytmie, předchází a léčí nakažlivé nemoci
- zabíjí viry a bakterie, proto se dříve využíval k dezinfekci místností (dnes UV lampy)

# Elektrolýza a typy elektrod

### Elektrolýza

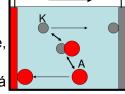
- do elektrolytu (roztok/tavenina) vložíme elektrody připojené ke zdroji stejnosměrného elektrického proudu

vlivem působení proudu dochází k rozpadu elektrolytu (v roztoku jsou Anoda disociované ionty, které migrují k elektrodám) a chemickým změnám na elektrodách

- <u>elektrody:</u>
  - katoda (-): záporná elektroda, probíhá na ní redukce, přitahuje kationty
  - anoda (+): kladná elektroda, probíhá na ní oxidace, přitahuje anionty
- elektrolýza se využívá například k galvanickému pokovování předmětů (předmět se zapojí jako katoda, jako anoda se zapojí kov), čištění kovů, galvanickému leptání...
- opak elektrolýzy jsou chemické články (výroba elektrického proudu na základě elektrické vodivosti elektrolytů)

# - elektrická vodivost elektrolytů:

- 1. Disociace na ionty: Iontová rovnováha, Stupeň disociace  $K_x A_y \leftrightarrow x K^{y+} + y A^{x-}$
- Migrace iontů k elektrodám: transport náboje a hmoty difuze, driftová rychlost viskozita elektrolytu



3. Výměna nábojů na elektrodách: oxidace a redukce, elektrická dvojvrstva

# - Faradayovy zákony

1. Faradayův zákon: hmotnost vyloučené látky na elektrodě je úměrná celkovému náboji, který prošel elektrolytem

- 
$$m=A\cdot I\cdot t=A\cdot Q$$
 kde m ... hmotnost, I ... proud, t ... čas, Q ... náboj A ... elektrochemický ekvivalent látky  $A=\frac{M}{z\cdot F}$ 

- 
$$m=\frac{I\cdot t\cdot M}{z\cdot F}$$
 M ... molární hmotnost, F ... Faradayova konst  $F=e\cdot N_A$  z ... nábojové číslo

- <u>2. Faradayův zákon:</u> (pro více různých látek) podíl hmotností dvou látek vyloučených z elektrolytu stejným nábojem je v poměru jejich chemických ekvivalentů (ekvivalentových hmotností)

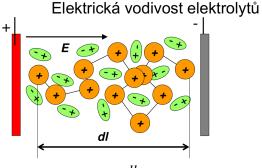
$$- \quad m_{i} = \frac{\frac{M_{i} \cdot I \cdot t}{z_{i} \cdot F}, \frac{m_{1}}{m2} = \frac{M_{1}}{z_{1}} \cdot \frac{z_{2}}{M_{2}} = \frac{M_{ekv1}}{M_{ekv2}} \qquad \qquad \mathsf{M}_{\mathsf{ekv}} \dots \, \mathsf{ekvivalentov\acute{e}} \, \, \mathsf{hmotnosti}$$

# - Měrná vodivost $\sigma = \frac{1}{\rho} [Sm^{-1}]$

- závisí na teplotě, při změně o 1°C se změní o 2%
- pro zředěné roztoky stoupá lineárně s koncentrací
- při středních koncentracích nabývá maxima
- při vysokých koncentracích opět klesá (zdůvodnění):
  - a) u silných elytů vzájemné ovlivňování iontů
  - b) u slabých elytů klesá α málo disociovaných molekul
- závisí na koncentraci zavádíme molární měrnou vodivost

- Molární měrná vodivost 
$$\lambda = \frac{\sigma}{c} [Sm^2mol^{-1}]$$

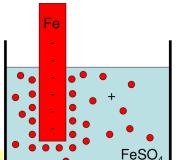
- při zřeďování se mění změny v disociaci a interakci mezi ionty a molekulami rozpouštědla
  - a) silné elektrolyty (zcela disociovány)  $\lambda$  klesá s rostoucí koncentrací, závislost  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  je téměř lineární
  - b) slabé elektrolyty (koncentrace iontů dána stupněm disociace)  $\alpha$  se ředěním zvětšuje  $\Rightarrow$   $\lambda$  výrazně vzrůstá s klesající koncentrací
- u velmi zředěných roztoků (c ≤ 10<sup>-3</sup> M) je vodivost elytu ovlivněna vodivostí samotného rozpouštědla



Driftová rychlost  $v_D = \frac{dl}{dt} = b \cdot E$ 

Pohyblivost  $b = \frac{v_D}{E}$ 

 $oldsymbol{v_D}$  – driftová rychlost  $oldsymbol{E}$  – intenzita elektrického pole  $oldsymbol{b}$  – pohyblivost iontů



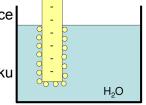
 $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + e^{-}$ 

lontové rovnováhy na fázovém rozhraní

lontová rovnováha na fázovém rozhraní

# Elektrická dvojvrstva

- rovnováha: kov x voda, potenciálový rozdíl
- vnitřní vrstva (nabitý povrch) součást pevné fáze na povrchu o tloušťce jednoho iontu (plocha nese el. náboj)
- vnější vrstva nabitý povrch přitahuje protiionty, které neutralizují jeho náboj
- výsledek působení elektrolytického rozpouštěcího tlaku a osmotického tlaku na rozhraní elektroda - elektrolyt



Zn

- Elektrolytický rozpouštěcí tlak síla, která uvolňuje kationty z kovu do roztoku
  - velký rozpouštěcí tlak méně ušlechtilé kovy
  - malý rozpouštěcí tlak ušlechtilé kovy
- Osmotický tlak tlak iontů kovu již přítomných v elektrolytu (působí proti rozpouštěcímu tlaku)
  - usazuje ionty z roztoku na elektrodu (do krystal. mřížky)
  - brání uvolňování kationtů z elektrody
- Méně ušlechtilý kov
  - kationty kovu přecházejí do elektrolytu
  - elektroda se nabíjí záporně přitahuje k sobě kationty z elektrolytu ⇒ vznik dvojvrstvy
- Ušlechtilý kov
  - kationty kovu z roztoku se vylučují na elektrodě
  - elektroda se nabíjí kladně přitahuje k sobě záporně nabité ionty ⇒ vznik dvojvrstvy
- Beketova řada kovů stupnice ušlechtilosti kovů udává na jaký potenciál (-,+) se daný kov v
  roztoku své soli nabíjí

# Elektrický potenciál

 práce potřebná k přenesení náboje 1C z nekonečné vzdálenosti přes elektrolyt do vnitřku kovové elektrody

# Elektrochemický potenciál

- celková práce potřebná k přenesení náboje 1C a jemu odpovídajícího množství hmoty
- nelze oddělit práci elektrickou a chemickou
- nosiči náboje ionty ⇒ přenos náboje a hmoty

# Povrchové dipóly

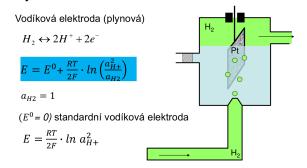
 elektrony v kovu se uvolní a vytvoří na povrchu elektronovou vrstvu, která spolu s vnitřními kladnými ionty tvoří dipólový povrch kovu

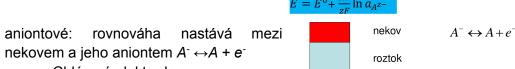
# Typy elektrod

- elektroda + elektrolyt = poločlánek
- <u>I. druhu (kationtové, aniontové)</u> = elektroda v roztoku svých iontů
  - kationtové: rovnováha nastává mezi kovem a jeho kationtem K<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> ↔ K

- Vodíková elektroda (plynová)  $Me \mid Me^{z+}$   $Me^{z+} + z e^{-} = Me$ 







- Chlórová elektroda

Chlórová elektroda  $\mathit{Cl}_2 + 2 \ e^- \ \longleftrightarrow 2 \ \mathit{Cl}^- \qquad E = E^0 + \frac{\mathit{RT}}{2\mathit{F}} \cdot \ln \left( \frac{a_\mathit{Cl}^2}{a_\mathit{Cl}^2} \right) \quad a_\mathit{Cl2} = 1$ 

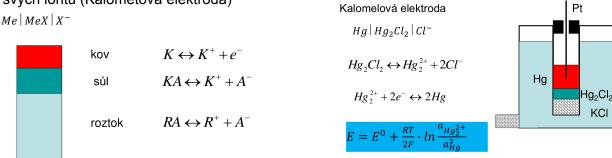


 $A + z e^- = A^{z-}$ 

 $A \mid A^{z-}$ 

- II. druhu = kovová elektroda pokryta svojí málo rozpustnou solí, která má společný iont v roztoku

svých iontů (Kalometová elektroda)

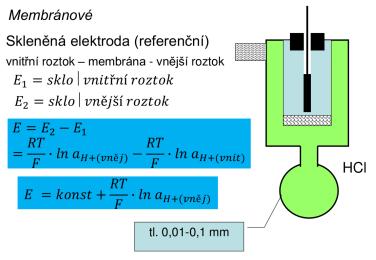


- Redox = platinový plíšek ponořený do roztoku obsahujícího ionty ve dvou oxidačních stupních

- elektroda se v roztoku oxidačního nebo redukčního činidla nabíjí, i když s ním nereaguje

$$Ox + z e^{-} = Red$$
 Petersonova rovnice 
$$E_{Redox} = E_{Redox}^{0} + \frac{RT}{zF} \cdot ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$
 Fero-feri elektroda 
$$Fe^{3+}|Fe^{2+}$$
 
$$Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}$$
 
$$E_{Redox} = E_{Redox}^{0} + \frac{RT}{F} \cdot ln\left(\frac{a_{Fe3+}}{a_{Fe2+}}\right)$$

- <u>Speciální: iontově selektivní elektrody</u> = membránové, skleněná elektroda (referenční)



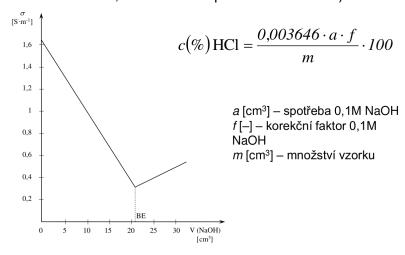
- Elektrody pro snímání biologických signálů
  - povrchové plovoucí kovové elektrody (nejběžnější povrchové elektrody, např pro EKG, EEG atp.)
  - podpovrchové vpichové jehlové elektrody (např pro EMG), implantabilní elektrody (např pro kardiostimulátory)
  - *mikroelektrody* tenká kovová elektroda s izolovaným tělem nebo skleněná trubička s drátkem uvnitř (např pro snímání buněčných potenciálů)

### Analytické metody

- metody, pomocí kterých zjišťujeme složení zkoumané látky, procentuální zastoupení jednotlivých složek, popřípadě vlastnosti látek
- s Pilarčíkovou jsme se bavili jen o Konduktometrii a Polarografii

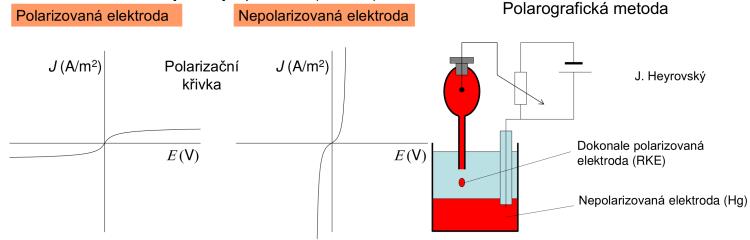
#### Konduktometrie

- elektrochemická metoda
- měří se elektrická vodivost elektrolytů
- měření vodivostní nádobky s dvěma elektrodami
- použití střídavého napětí, aby nedocházelo k polarizaci elektrod
- Konduktometrie přímá: měření vodivosti, jehož cílem je stanovení koncentrace roztoků
  - Elektrická vodivost:  $G = \frac{1}{R}[S]$ 
    - migrace iontů elektrolytu
  - Měrná vodivost:  $\sigma = \frac{1}{\rho} [Sm^{-1}] \sigma = K \cdot G$ 
    - závisí na teplotě, při změně o 1°C se změní o 2% →měření za stálé teploty
  - při vysokých koncentracích klesá → roztoky musí být zředěné, ionty se nesmí vzájemně ovlivňovat
  - Molární měrná vodivost:  $\lambda = \frac{\sigma}{c} [Sm^2 mol^{-1}]$
  - při zřeďování se mění změny v disociaci a interakci mezi ionty a molekulami rozpouštědla
- <u>Konduktometrická titrace:</u> měření změn vodivosti v závislosti na objemu přidávaného titračního činidla
  - metoda odměrné analýzy
  - závislost vodivosti roztoku na objemu přidávaného titračního činidla stanovení BE (bod ekvivalence)
  - Podmínky konduktometrické titrace:
    - volí se vyšší koncentrace titračního činidla, než jaká by odpovídala ekvivalentně koncentraci analyzovaného roztoku (aby se roztok nezřeďoval)
    - roztoky musí být dostatečně zředěné a titrace musí být prováděna za konstantní teploty
    - při titraci nesmí docházet ke změnám vodivosti titrovaného roztoku (splněno pro neutralizační, srážecí a komplexotvorné reakce)



### **Polarografie**

- zvláštní případ elektrolýzy
- přístroj polarograf
- stejnosměrné napětí přiváděné na elektrochemický článek se mění s časem
- sleduje se závislost proudu procházejícího článkem na napětí, jímž je pracovní elektroda polarizována
- <u>Pomocná (referenční) elektroda</u> nepolarizovatelná (Hg dno)
- Pracovní (měřící) elektroda dokonale polarizovatelná RKE
  - složena z kapiláry (d = 0,08 mm) a zásobníku Hg
  - kapka (d = 1 mm), interval odkapávání 2-5 s
  - povrch elektrody se neustále obnovuje →reprodukovatelnost měření
  - elektrolýze podléhá jen malé množství látky (opakovatelné se stejným vzorkem)
  - kapilára ponořena do měřeného roztoku v polarografické nádobce
- <u>Depolarizátor</u> analyzovaná látka depolarizuje RKE
- Polarizovatelná elektroda
  - vlivem malých proudových hustot výrazně mění svůj potenciál
  - elektrody s malým povrchem, protékají velké proudy
- Nepolarizovatelná elektroda
  - prakticky nemění svůj potenciál vlivem procházejícího proudu
  - elektrody s velkým povrchem (II. druhu)



- Polarografická křivka závislost proudu na měřeném napětí
  - lze určit druh a koncentraci depolarizátoru
  - druh depolarizátoru určuje půlvlnový potenciál (odpovídá konkrétní látce)
  - koncentrace depolarizátoru úměrná výšce příslušné vlny (limitnímu difuznímu proudu I<sub>d</sub>)
- I<sub>d</sub> limitní difuzní proud určuje se porovnáním s referenční vlnou
  - všechny částice depolarizátoru, které se dostanou na povrch kapky na ni elektrochemicky zreagují
  - za konst. T je počet zreagovaných částic konstantní
- Využití:
  - v biologii, farmacii i biochemii
  - rozlišení složení velmi slabých roztoků
  - monitorování látek v životním prostředí
  - měření kyslíku v atmosféře, obsahu oxidu siřičitého v kouřových plynech, jedovatých kovů ve vodě
  - sledování rakoviny, zkoumání DNA i bílkovin