

Náplň cvičení:

Elektrochemie

Chemická kinetika

Elektrochemie: Elektrochemický článek

Elektrolýza – rozklad roztoků elektrolytů působením elektrického proudu

Faradayův zákon:

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{I \cdot t}{zF}$$

n ... zrcag. látka množ (mol)

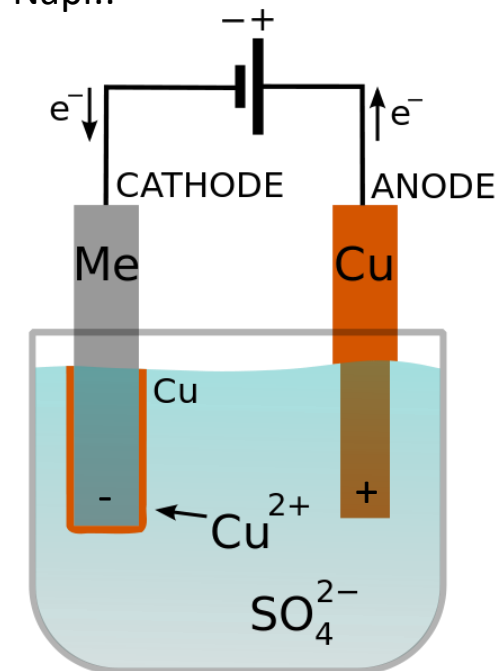
Q ... náboj [C]

z : náboj číslo

I ... proud [A] $I = \frac{Q}{t}$

$$F = |e^-| \cdot N_A = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

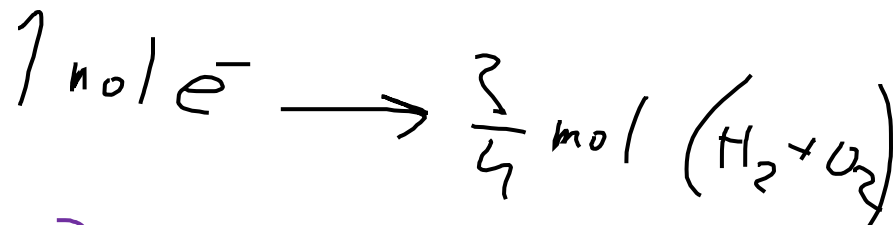
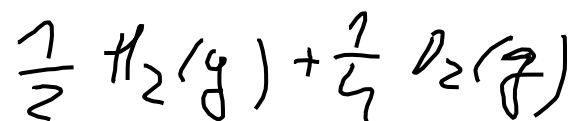
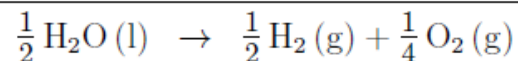
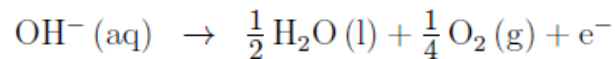
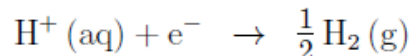
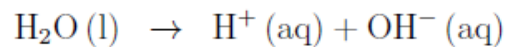
Např.:



Credit: http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Copper_electroplating.svg

8. Faradayův zákon - elektrolýza za vzniku plynu, rozklad H_2SO_4

Roztokem kyseliny sírové procházel proud 2 A po dobu 120 minut. Určete objem třaskavého plynu ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$), vyloučeného za teploty 22°C a tlaku 98 kPa.



$$t, Q \rightarrow n_{\text{pl.}} \xrightarrow{pV=nRT} V \quad z = 1$$

$$F \cdot z : n_{\text{el.}} = \frac{Q}{zF} = \frac{I \cdot t}{zF} = \frac{2 \cdot (120 \cdot 60)}{1 \cdot F} = 0,149 \text{ mol}$$

$$n_{\text{pl.}} = \frac{3}{4} n_{\text{el.}} = 0,112 \text{ mol}$$

$$V_{\text{pl.}} = \frac{n_{\text{pl.}} RT}{p} = \frac{0,112 \cdot R \cdot 295,15}{98} = 2,8 \text{ dm}^3$$

Váleček o poloměru 1,5 cm a délce 5 cm je třeba pokrýt vrstvičkou chromu o tloušťce 30 μm .

- a) Jak dlouho bude trvat elektrolytické chromování proudem 0,44 A (proudový výtěžek 88%) v elektrolyzátoru naplněném vodným roztokem síranu chromitého? Hustota chromu je $7,1 \text{ g cm}^{-3}$, $M = 52 \text{ g mol}^{-1}$.

$$V_{\text{Cr}} = d \cdot S = \underset{\substack{\downarrow \\ 30 \mu\text{m}}}{30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}} \cdot 61,256 = 0,1838 \text{ cm}^3$$

$$S = 2 \cdot S_{\text{podst}} + S_{\text{pláště}} = 2 \cdot 7,068 + 47,12 = 61,256 \text{ cm}^2$$

$$S_{\text{podst}} = \pi r^2 = \pi (1,5)^2 = 7,068 \text{ cm}^2$$

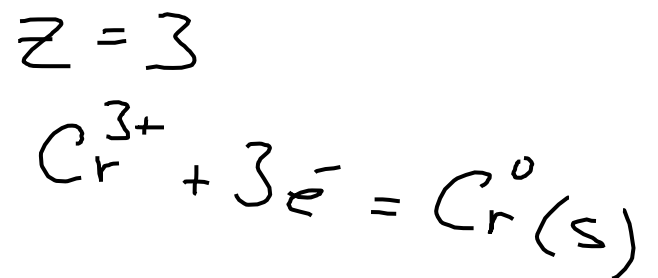
$$S_{\text{pl}} = \sigma \cdot l = 2\pi r \cdot l = 47,12 \text{ cm}^2$$

$$n_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} = \frac{\rho_{\text{Cr}} V_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} = \frac{7,1 \cdot 0,1838}{52} = 0,0251 \text{ mol}$$

Váleček o poloměru 1,5 cm a délce 5 cm je třeba pokrýt vrstvičkou chromu o tloušťce 30 μm .

- a) Jak dlouho bude trvat elektrolytické chromování proudem 0,44 A (proudový výtěžek 88%) v elektrolyzáru naplněném vodným roztokem síranu chromitého? Hustota chromu je $7,1 \text{ g cm}^{-3}$, $M = 52 \text{ g mol}^{-1}$.

$$z = 3$$



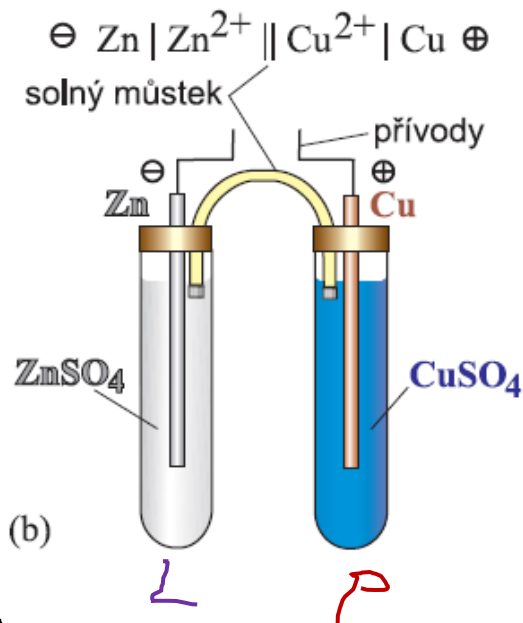
$$I = \underbrace{0,88}_z \cdot \underbrace{0,44 \text{ A}}_{I_0}$$

$$\text{F. z. : } n_{\text{Cr}} = \frac{I \cdot t}{z F} \Rightarrow t = \frac{n_{\text{Cr}} \cdot z F}{I} = \frac{n_{\text{Cr}} \cdot z F}{\underbrace{0,88}_{z} I_0} =$$

$$= 18763 \text{ s} = 5,21 \text{ h} = 5 \text{ h } 13 \text{ min}$$

Elektrochemie: Galvanické články

$$\Delta_r G_m = - z F E$$



Konvence: Reakce se píšou ve směru redukce

Nernstova rovnice:

$$E_P = E_P^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right)_P$$

$$E_L = E_L^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right)_L$$

$$E = E_P - E_L$$

$$[E] = V$$

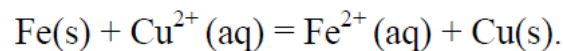
$$E^\ominus (\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2) = 0 V$$

$$a_i^{(e)} = a_i^{(aq)} = \frac{c_i}{c_{st}}$$

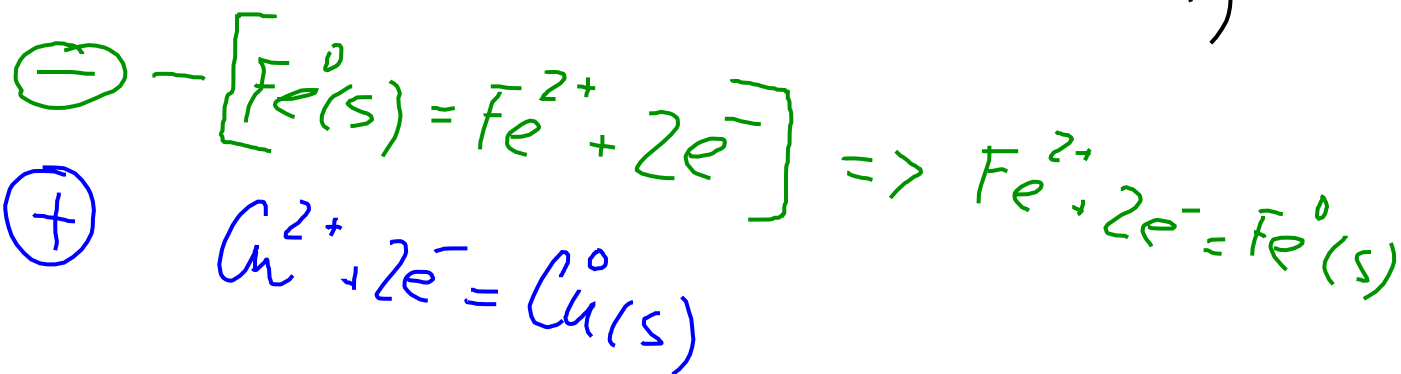
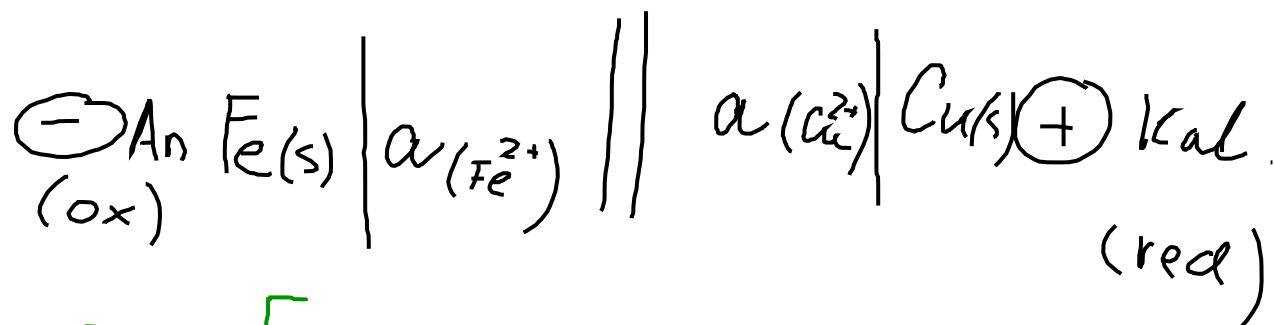
$$a_i^{(g)} = \frac{p_i}{p_{st}}$$

$$c_{st} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

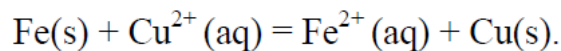
Napište schéma článku, v němž probíhá reakce



Jakou hodnotu bude mít rovnovážné napětí tohoto článku při teplotě 298 K a koncentracích iontů $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$. Předpokládejte, že roztoky jsou ideální. Standardní redukční potenciály mají hodnoty: $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0,441 \text{ V}$ a $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$.

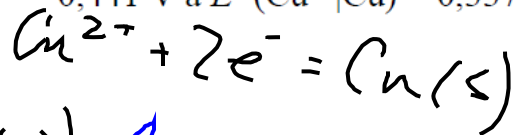


Napište schéma článku, v němž probíhá reakce



Jakou hodnotu bude mít rovnovážné napětí tohoto článku při teplotě 298 K a koncentracích iontů $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$. Předpokládejte, že roztoky jsou ideální. Standardní redukční potenciály mají hodnoty: $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0,441 \text{ V}$ a $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$.

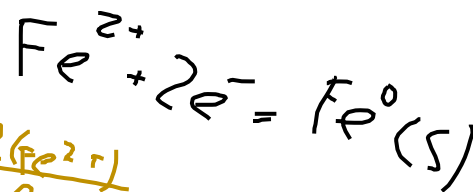
$$E_P = E_P^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Cu(s)})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 1$$



$$a(\text{Cu}^{2+}) a^2(e^-) = 1$$

$$z = 2$$

$$E_L = E_L^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a(\text{Fe}^{2+})}$$



$$E = E_P - E_L = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

$$\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c_{\text{st}}}$$

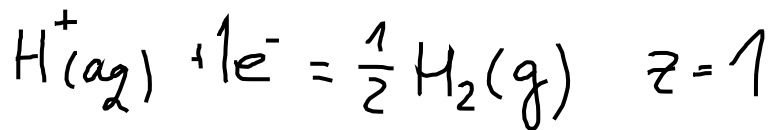
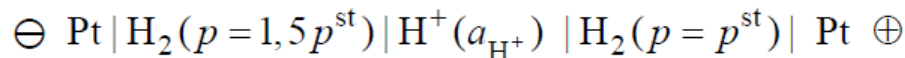
$$= 0,778 - \frac{R \cdot 298}{2F} \ln \frac{0,4}{\frac{1}{0,04}}$$

$$E = 0,748 \text{ V}$$

$$0,337 - (-0,441) = 0,778 \text{ V}$$

23. Galvanické články – rovnovážné napětí článku, Nernstova rovnice

Jaké je při teplotě 298 K rovnovážné napětí článku tvořeného dvěma vodíkovými elektrodami podle schématu



$$E^\ominus(\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

$$a_{\text{H}_2}^{(g)} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}}$$

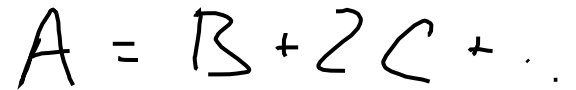
$$E = E_P - E_L = \left[\cancel{E_P^\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})_P^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \right] - \left[\cancel{E_L^\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})_L^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \right] =$$

$$= - \frac{RT}{zF} \left[\ln \frac{(a_{\text{H}_2})_P^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} - \ln \frac{(a_{\text{H}_2})_L^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \right] =$$

$$= - \frac{RT}{zF} \left[\ln \left\{ \frac{(a_{\text{H}_2})_P^{1/2}}{\cancel{a_{\text{H}^+}}} \cdot \frac{\cancel{a_{\text{H}^+}}}{(a_{\text{H}_2})_L^{1/2}} \right\} \right] =$$

$$= - \frac{R \cdot 298}{1 \cdot F} \ln \left(\frac{(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}})_P^{1/2}}{(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}})_L^{1/2}} \right) = - \frac{R \cdot 298}{1F} \ln \frac{1^{1/2}}{(1,5)^{1/2}} = 5,2 \cdot 10^{-3} = 5,2 \text{ mV}$$

Chemická kinetika



Rychlost úbytku (-) nebo přírůstku (+) (r):

$$r = \frac{1}{V_i} \frac{dc_i}{dt} \quad \begin{matrix} V_{\text{re}} < 0 \\ V_P > 0 \end{matrix}$$

$$r = \frac{1}{V_A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{(-1)} \frac{dc_A}{dt}$$

Rychlostní rovnice:

$$r = f_1(T) \cdot f_2(c_A, c_B, \dots)$$

$$f_1 = k(T)$$

$$f_2 = c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \dots = n \quad \text{řád reakce}$$

$$\frac{1}{V_i} \frac{dc_i}{dt} = k(T) \cdot c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

Chemická kinetika

$$\underline{n=1}$$



$$n = \alpha = 1$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^1 \quad [k]_{n=1} = s^{-1}$$

$$\begin{array}{c} \xrightarrow{c_A} \\ -\frac{dc_A}{c_A} = \int_{t=0}^t k dt \end{array}$$

$$-\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = kt \Rightarrow C_A = c_{A,0} \exp[-kt] \quad n=1$$

Chemická kinetika

$$\underline{n=0}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cancel{c_A^0} \xrightarrow{\int} \boxed{C_A = C_{A,0} - kt}$$

$$\underline{n=2}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^2 \xrightarrow{\int} \boxed{\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A,0}} + k \cdot t}$$

Poločas reakce

$$\tau_{1/2} \dots C_A = \frac{1}{2} C_{A,0}$$

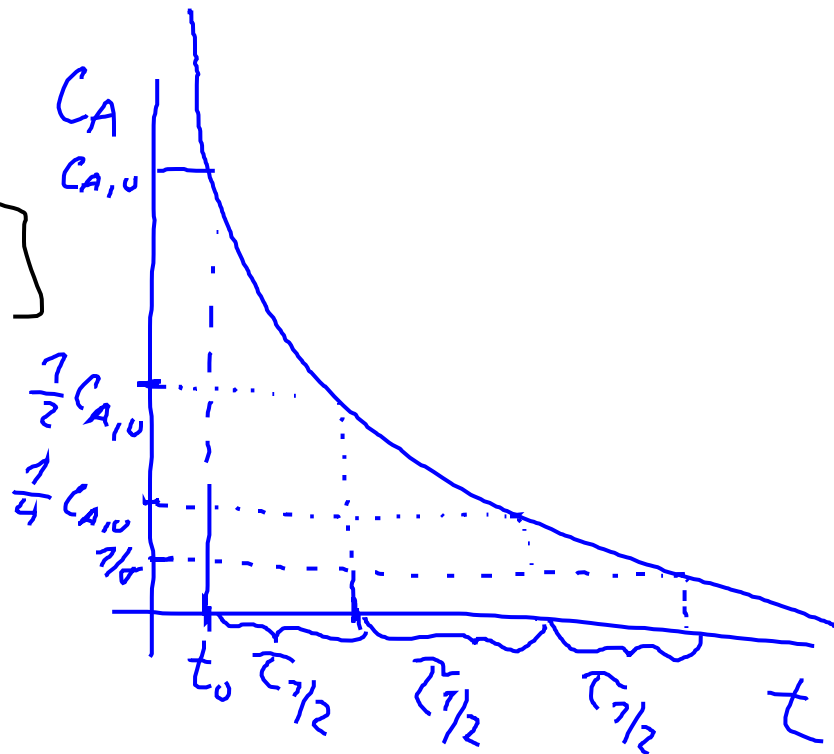
$$\underline{n=1}$$

$$C_A = C_{A,0} \exp[-kt]$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A,0}} = -kt$$

$$\ln \frac{\frac{1}{2} C_{A,0}}{C_{A,0}} = -k \tau_{1/2}$$

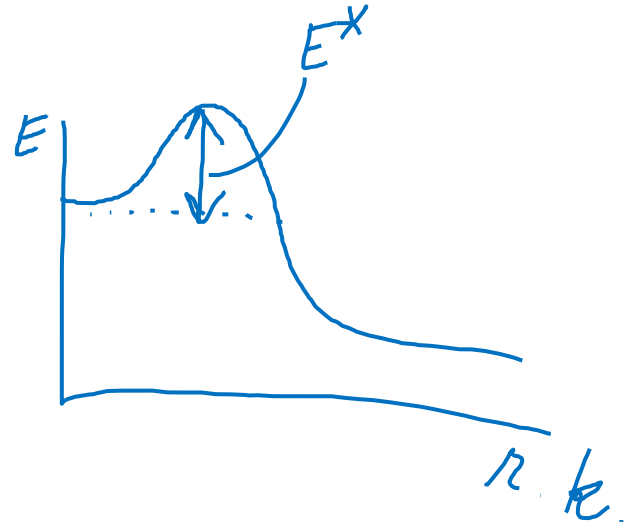
$$\Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{1}{2}}{-k} = \frac{\ln 2}{k} \quad (n=1)$$



Teplovní závislost k : Arrheniova rovnice

$$k(T)$$

$$k = A \exp \left[-\frac{E^*}{RT} \right]$$



$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

5. Reakce prvního řádu - výpočet času

Pro rychlostní konstantu rozkladu divinyletheru na ethylen a acetaldehyd byla při teplotě 530°C zjištěna hodnota $0,3289 \text{ s}^{-1}$. Vycházíme-li z čistého divinyletheru, za jak dlouho od počátku reakce se jeho koncentrace sníží na 10% původní hodnoty?

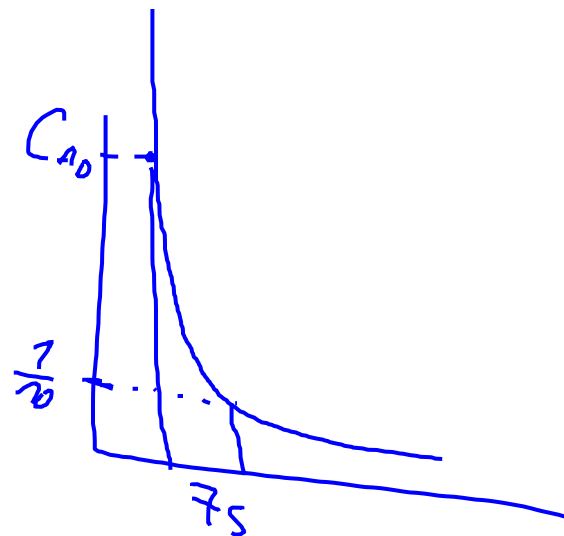
$$k = 0,3289 \text{ s}^{-1} \quad A = B + C$$

$$n = 1$$

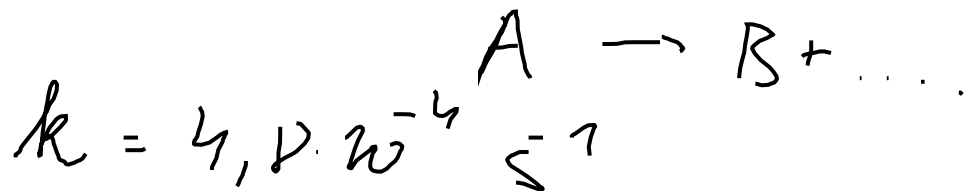
$$t \left(C_A = \frac{1}{10} C_{A,0} \right) = ?$$

$$C_A = C_{A,0} \exp(-kt)$$

$$t = \frac{\ln \frac{C_A}{C_{A,0}}}{-k} = \frac{\ln \frac{\frac{1}{10} C_{A,0}}{C_{A,0}}}{-k} = \frac{\ln \frac{1}{10}}{-k} = 7 \text{ s}$$



Rychlostní konstanta rozkladu oxidu dusičného má hodnotu $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte (a) poločas reakce, (b) okamžitý tlak oxidu dusičného v uzavřené nádobě po 10 min od počátku reakce, je-li počáteční tlak oxidu dusičného 70 kPa?



$$a) \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{4,8 \cdot 10^{-4}} = 1444 \text{ s}$$

$$b) P_A(t=10 \text{ min}) ?$$

$$C_A = C_{A,0} \exp[-kt]$$

$$P = \frac{nRT}{V} = c \Rightarrow c = \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow \frac{P_A}{RT} = \frac{P_{A,0}}{RT} \exp[-kt] = 70 \exp[4,8 \cdot 10^{-4} / 10 \cdot 60]$$

$$P_A = 52,48 \text{ kPa}$$

Radiokarbonová metoda

$$n = 1$$

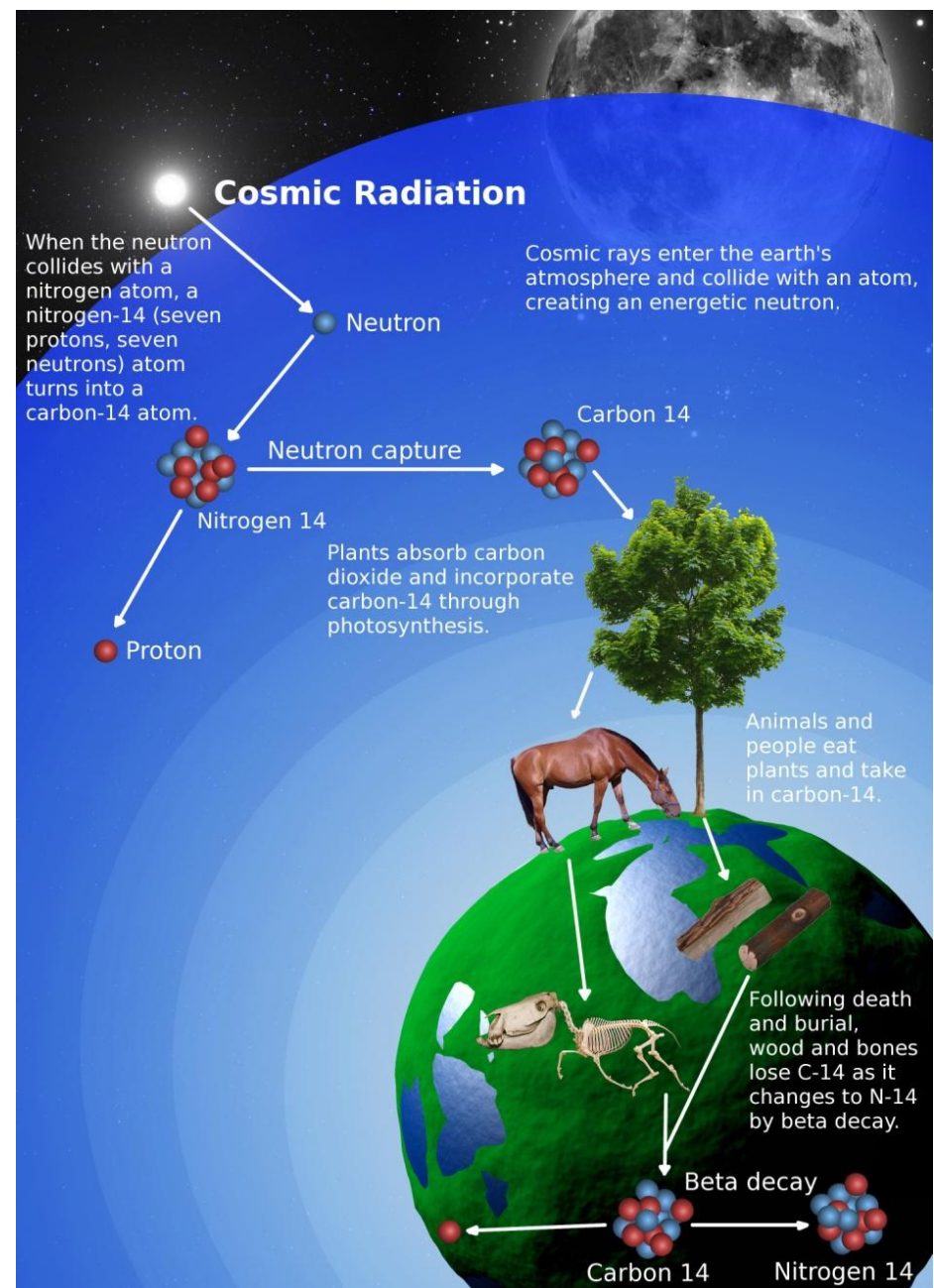
$$\ln \frac{C_A}{C_{A,0}} = \exp[-kt]$$

$C_{A,0}$... rovnováha

C_A ... po t

$$T_{1/2} = 5730 \text{ let}$$

$$\Rightarrow k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ rok}^{-1}$$



Na nalezišti bylo při archeologických vykopávkách odkryto pohřebiště s kosterními pozůstatky. Analýzou bylo zjištěno, že zastoupení (koncentrace) izotopu ^{14}C ve vzorku kostí je na úrovni 60 % oproti běžné koncentraci v okamžiku přerušení příjmu uhlíku. Poločas rozpadu ^{14}C je 5730 let. Zařadte naleziště do historické doby.

$$\frac{C(^{14}\text{C})}{C_0(^{14}\text{C})} = 0,60 = \exp[-kt]$$

$$t = \frac{\ln \frac{C(^{14}\text{C})}{C_0(^{14}\text{C})}}{-k} = \frac{\ln 0,60}{-1,21 \cdot 10^{-4}} = 4220 \text{ let}$$

$$\text{rok} = 2022 - 4220 = 2200 \text{ př. n. l.}$$

63 million years after the extinction of dinosaurs...				
Prehistory	Stone Age	Lower Paleolithic		2.500.000 - 300.000 BC
		Middle Paleolithic		300.000 - 30.000 BC
		Upper Paleolithic	Baradostian	36.000 - 35.000 BC
			Châtelperronian	35.000 - 29.000 BC
			Aurignacian	32.000 - 26.000 BC
			Gravettian	28.000 - 22.000 BC
			Solutrean	21.000 - 17.000 BC
			Magdalenian	18.000 - 10.000 BC
			Hamburg	14.000 - 13.000 BC
			Ahrensberg	13.000 - 10.000 BC
			Swiderian	10.000 - 3.300 BC
		Bronze Age	Early Bronze Age	3.300 - 2.100 BC
			Middle Bronze Age	2.100 - 1.550 BC
			Late Bronze Age	1.550 - 1.200 BC
		Iron Age	Early Iron Age	1.200 - 460 BC
			Middle Iron Age	460 BC - 250 AD
			Late Iron Age	250 - 500 AD
History	Ancient History	Middle Ages		500 - 1.500 AD
		Modern History		1.500 - Today

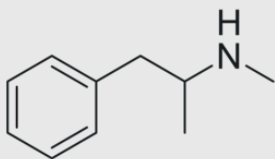
Témata bakalářských prací (nejen) pro obor Forenzní analytická chemie:

Predikce rozpustnosti omamných/psychotropních látek v rozpouštědlech pomocí kvantové mechaniky

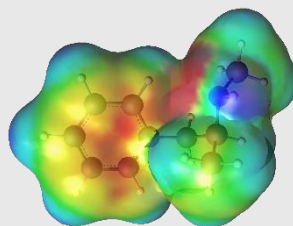
Hledání optimálních extrakčních rozpouštědel pro izolaci drog z biologických matric pomocí kvantové mechaniky

Ilegální varny pohledem výpočetní chemie: Co o syntetizované droze prozradí zajištěná rozpouštědla?

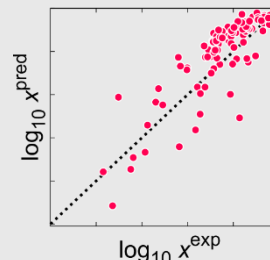
Jak vypadá typické workflow?



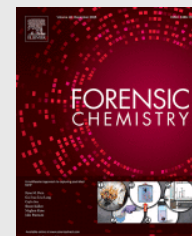
Metamfetamin (nebo
jiná zájmová látka)



Rozložení nábojové hustoty
pomocí kvantové mechaniky



Predikce rozpustností pomocí
modelu COSMO-SAC



Bakalářka (a třeba
i odborný článek)

Všechny práce jsou **výpočetní** → efektivní & uživatelské využití sofistikovaných metod

Výpočetní programy jsou **připraveny** a jejich použití je **snadno zvládnutelné**

Progresivní témata: propojení forenzní toxikologie a počítačového modelování

Témata jde **upravovat a personalizovat** podle vašich nápadů → martin.klajmon@vscht.cz