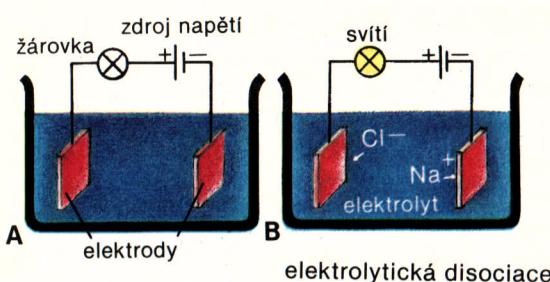


elektrografie, kalorimetrie, termometrická titrace, turbidimetrie. Stačí? Ani tím není výčet různých dalších metod skončen. Určitý přehled o chemických, fyzikálních a fyzikálně chemických metodách analytické chemie jsme získali a tak přejdeme k části chemie, která se nazývá elektrochemie.

E L E K T R O C H E M I E

Elektrochemie je část fyzikální chemie, která se zabývá vznikem elektricky nabitých částic v roztocích některých látek, elektrickou vodivostí kovových roztoků, průběhem chemických reakcí

OBR.
/251/

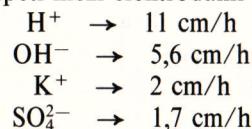


vyvolaných účinkem elektrického proudu, otázkami přeměny chemické energie na energii elektrickou, korozí kovů i jinými otázkami, z nichž se s některými seznámíme v dalších kapitolách.

Začněme jednoduchým pokusem. Ponoříme-li do roztoku chemicky čisté vody dvě kovové destičky zvané **elektrody** (OBR. 251 A) a připojíme k nim zdroj stejnosměrného napětí, zjistíme, že obvodem proud téměř neprotéká. Podobně se můžeme přesvědčit, že proud prakticky neprotéká ani krystalem chloridu sodného NaCl. Rozpustíme-li však NaCl ve vodě, zjistíme, že obvodem začne proud protékat (OBR. 251 B). Vysvětlení? Ve vodném prostředí se krystaly NaCl štěpí na kationty Na^+ a anionty Cl^- , které zprostředkovávají vedení elektrického proudu. Štěpení látek na elektricky nabité ionty při jejich rozpouštění se nazývá **elektrolytická disociace**. Látky, které při rozpouštění nebo tavení disociují a vedou elektrický proud, se nazývají **elektrolyty**. Elektrolyty jsou především kyseliny, zásady a soli. **Neelektrolyty** jsou například roztok cukru v alkoholu, glycerin a další látky. Podstata vedení elektrického proudu kovovými vodiči a elektrolyty není stejná.

V čem je rozdíl? Již dříve jsme si říkali, že v kovo-

vých vodičích vzniká elektrický proud usměrněným pohybem volných elektronů. V elektrolytech vzniká elektrický proud usměrněným pohybem iontů. Rozdíl je také v tom, že kovové vodiče se průchodem proudu chemicky nemění a nazývají se proto **vodiče prvé třídy**, elektrolyty se naopak průchodem proudu rozkládají a nazývají se **vodiče druhé třídy**. K podrobnostem se ještě vrátíme. Víte, jakou rychlosť se ionty pohybují k elektrodám? Kdo by vycházel ze skutečnosti, že při pokusu na OBR. 251 se žárovka rozsvítí okamžitě, a že se tedy ionty musí pohybovat velkou rychlosťí, zmýlil by se. Přesvědčte se o tom na několika údajích, které se vztahují k teplotě elektrolytu 18°C a k napětí mezi elektrodami 1 V:

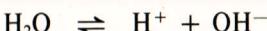


Aby nedošlo k nedorozumění — zkratka h znamená hodinu.

PROČ JSOU NĚKTERÉ LÁTKY KYSLÉ

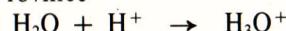
LÁTKY ZÁSADITÉ?

V předchozí kapitole jsme si říkali, že chemicky čistá voda elektrický proud téměř nevede. Všimněte si, že říkáme téměř, protože určitou vodivost voda přece jen má, a to tedy znamená, že ve vodě musí být přítomny ionty. Jaké ionty? Přesným měřením při teplotě 25°C bylo zjištěno, že přibližně z každých 550 000 000 nedisociovaných molekul H_2O je 1 molekula H_2O disociována podle rovnice

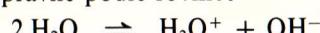


Jinými slovy řečeno — v 1 litru vody je obsaženo přibližně $0,000\,000\,1 \text{ g} = 10^{-7} \text{ g} \doteq 10^{-7} \text{ mol}$ vodíkových iontů H^+ a tuto skutečnost vyjadřujeme zápisem $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

K předchozí rovnici ještě poznámkou v zájmu přesnosti. Vodíkový kation H^+ nemůže v roztoku volně existovat, váže se na nejbližší molekulu H_2O podle rovnice



a vytváří ion H_3O^+ , který se nazývá **oxonium** nebo **hydronium**, podle staršího názvosloví také **hydroxoniový ion**. Disociace molekul vody tedy probíhá správně podle rovnice



V elektrochemii je však obvyklý pojem vodíkový ion H^+ , a tak jej budeme používat i my s vědomím, že jde o hydronium H_3O^+ .

Z výše uvedené disociační rovnice molekul vody je jistě zřejmé, že koncentrace vodíkových iontů $[H^+]$ se rovná koncentraci hydroxidových iontů $[OH^-]$. Pro chemicky čistou vodu při teplotě 25 °C platí prakticky přesně

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

přičemž součin koncentrací těchto iontů určený vztahem $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{l}^{-2}$

se nazývá **iontový součin vody**, který je při dané teplotě konstantní.

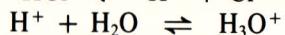
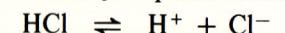
K vyjadřování koncentrace vodíkových iontů $[H^+]$ byl zaveden pojem **vodíkový exponent** se zkratkou pH [čteme „pé há“], jehož hodnota se rovná, zjednodušeně řečeno, exponentu mocniny koncentrace vodíkových iontů s opačným znaménkem. Tedy v našem případě:

Je-li $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, pak pH = 7.

K čemu je to dobré? Roztoky, které při teplotě 25 °C mají pH = 7, se nazývají **roztoky neutrální**, roztoky s pH < 7 **kyselé** a roztoky s pH > 7 **zásadité**, jak je znázorněno v TABULCE 252.

Všimněte si, že součin koncentrací $[H^+]$ a $[OH^-]$ (sčítámé záporné exponenty) je vždy $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{l}^{-2}$. Řekneme-li, že má roztok pH = 4, znamená

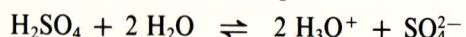
Jak vznikají kyselé a zásadité roztoky. Z TABULKY 252 je zřejmé, že kyselost roztoku je vyvolávána přebytkem vodíkových iontů H^+ a zásaditost přebytkem hydroxidových iontů OH^- . A tak když ve vodě rozpustíme látku, která je schopna disociace za vzniku iontů H^+ (podobné závěry platí pro látky, které disociují za vzniku iontů OH^-), poruší se tím rovnovážný stav $[H^+]$ a $[OH^-]$ ve prospěch koncentrace $[H^+]$ a roztok se stane kyselý. Tak je tomu například u kyseliny chlorovodíkové, kdy dochází nejdříve k disociaci molekul HCl, a pak k tvorbě hydronia H_3O^+ podle rovníc



neboli vyjádřeno jedinou rovinicí



Domníváte se, že koncentrovaná 98%ní kyselina sírová H_2SO_4 koroduje ocelovou nádobu mnohem rychleji než zředěná 49%ní kyselina sírová? Možná vás překvapí, že je tomu právě naopak. Koncentrovaná kyselina sírová je totiž málo disociována, nemá vlastnosti silné kyseliny a za chludu s ocelí téměř nereaguje. Zřídíme-li ji však vodou, dojde k silné disociaci podle rovnice



a pak rozpouští většinu kovů. Samozřejmě to neznamená, že koncentrovaná kyselina není nebez-

OBR.
/252/

ROZTOKY																
pH	kyselé							neutrální	zásadité							
	silně		středně		slabě				slabě		středně		silně			
	0	1	2	3	4	5	6		7	8	9	10	11	12	13	14
$[H^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	
$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	

to, že koncentrace roztoku vodíkových iontů je $[H^+] = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, ale současně je tím určena i koncentrace hydroxidových iontů $[OH^-] = 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$. Všimněte si také, že čím má roztok nižší hodnotu pH, tím má vyšší koncentraci vodíkových iontů $[H^+]$ a tím je kyselost větší. Při každém snížení pH o jednotku, tedy například z pH = 6 na pH = 5, vzroste koncentrace vodíkových iontů $[H^+]$ desetkrát a tím se desetkrát zvýší i kyselost roztoku. Podobně je tomu i u zásaditých roztoků.

pečná. Naopak. Právě koncentrovaná kyselina způsobuje vážné popáleniny a poškození textilií, prýže a jiných látek tím, že má silné oxidační vlastnosti, oxiduje uhlík na oxid uhličitý, síru na oxid sířičitý atd., a tím narušuje organické látky. Právě tak jsou nebezpečné i silné zásady.

Z uvedeného příkladu vyplývá i obecně platný poznatek, že účinek kyselin a zásad závisí nikoli jen na jejich koncentraci, ale zvláště na koncentraci hydroniových a hydroxidových iontů neboli na hodnotě pH, přičemž hodnota pH závisí na

tzv. **disociačním stupni**, který je pro různé kyseliny a zásady rozdílný. Poodrobnostmi se však zabývat nebudeme, a tak si jen pro představu prohlédněte TABULKU 253, kde jsou uvedeny disociační

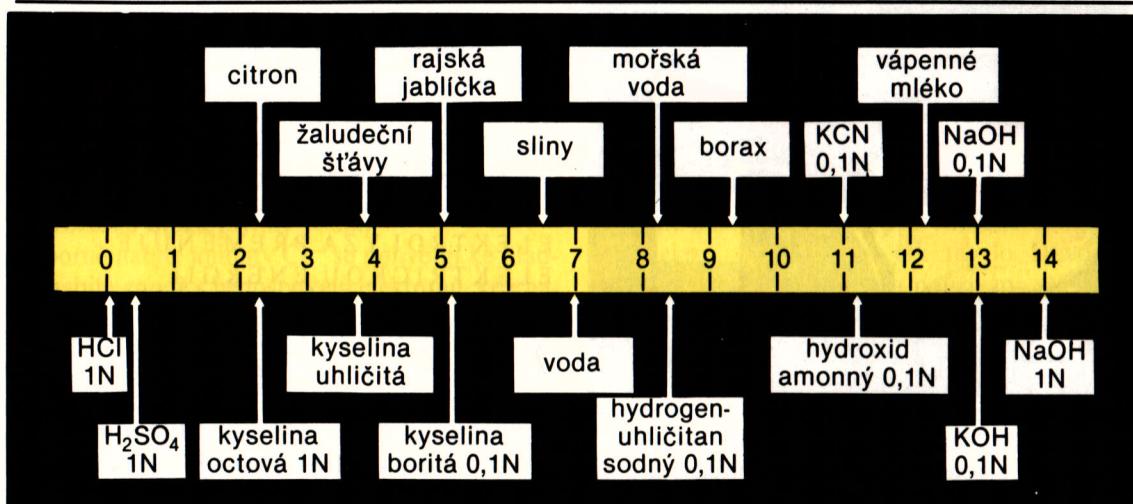
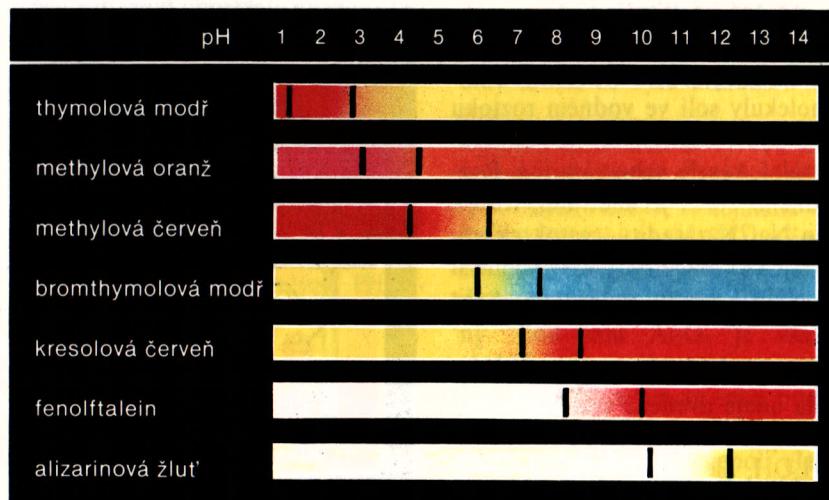
OBR.
/253/

STUPEŇ DISOCIACE KYSELIN A ZÁSAD		
HCl	95 %	silná kyselina
NaOH	91 %	silná zásada
HCN	0,01 %	slabá kyselina
NH ₄ OH	1,4 %	slabá zásada

stupně silných a slabých kyselin a zásad, a nákres na OBR. 254, na němž jsou vyznačeny přibližné

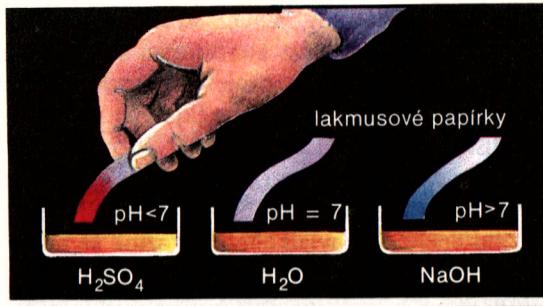
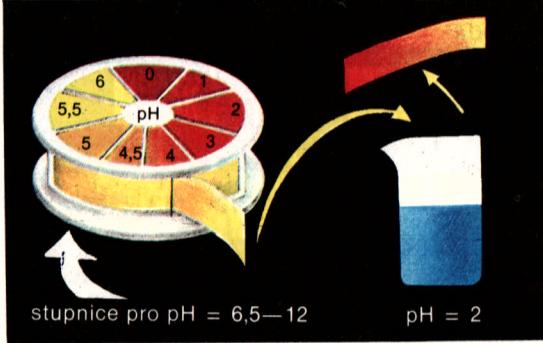
hodnoty pH některých roztoků v závislosti na jejich koncentraci.

Jak zjišťujeme hodnoty pH různých roztoků? K přesnému měření pH používáme elektrických zařízení, která se nazývají obecně **pH-metry**. K přibližnému určení pH používáme látek, které se nazývají **neutralizační** nebo **acidobazické indikátory**, stručně jen **indikátory**. Jsou to většinou organické sloučeniny, jejichž struktura molekul se mění v závislosti na koncentraci vodíkových iontů a tato změna se projeví ve změně jejich zbarvení. Názvy a zbarvení některých nejpoužívanějších indikátorů při jednotlivých hodnotách pH jsou znázorněny na OBR. 255. A tak když do neznámého roztoku přidáme kapku fenolftaleinu rozpouštěněho v ethylalkoholu a roztok se zbarví

OBR.
/254/

OBR. 255/

červeně, můžeme si být jisti, že jde o zásadu, jež pH je větší než 10. K určení kyselosti nebo zásaditosti roztoků se běžně používají tzv. **indikátorové papírky**, například lakušové papírky napuštěné rostlinným organickým barvivem lakušem (OBR. 256) nebo **univerzální indikátorové papírky** (OBR. 257) napuštěné směsi různých indikátorů,

OBR.
/256/OBR.
/257/

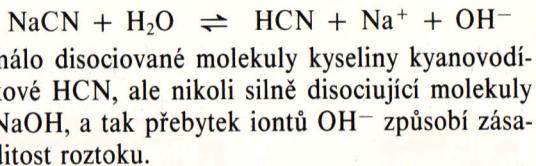
jejichž zbarvení porovnáváme s vyznačenou barevnou tabulkou, a tak jedinou zkouškou určíme přibližnou hodnotu pH v rozmezí 0 až 12.

Ještě poznámku. Možná jste si všimli, že na OBR. 254 jsou uvedeny nejen kyseliny a zásady, ale i soli, jako je kyanid draselný KCN. Samozřejmě nejde o omyl. I molekuly solí ve vodném roztoku disociovají, přičemž podle druhu soli mohou vznikat roztoky neutrální, kyselé nebo zásadité. Roztok chloridu sodného NaCl je neutrální, roztok kyanidu sodného NaCN zásaditý, roztok chloridu amonného NH₄Cl kyselý. Proč? Vysvětlete si to na hydrolyze NH₄Cl, kterou můžeme vyjádřit rovnicí



Podíváme-li se na údaje uvedené v TABULCE 253, je zřejmé, že hydrolyzou vznikají slabě disociované molekuly NH₄OH, ale nikoli molekuly HCl, protože ty silně disociují, a tak v roztoku vzniká

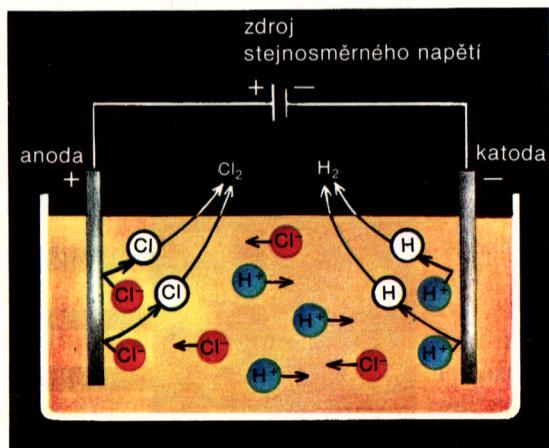
přebytek iontů H⁺ a roztok je kyselý. Při hydrolyze kyanidu sodného NaCN vznikají naopak podle rovnice



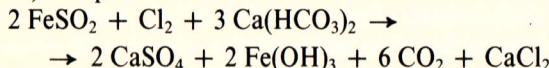
Je znalost hodnot pH roztoků důležitá? Uvedeme několik konkrétních příkladů. Průmyslová úprava pitné vody probíhá nejlépe v rozmezí pH = 9,5 až 10,5. Vzhled a kvalita pokovení různých předmětů závisí mimo jiné i na přesně dodržených hodnotách pH pokovovacích lázní. Při výrobě usní používáme chromitých lázní, jejichž kyselost musí být v rozmezí pH = 3 až 4. Výtěžky zemědělských plodin závisí na kyselosti nebo zásaditosti půdy podle druhu rostliny. Hodnota pH krve se pohybuje v rozmezí 7,35 až 7,45, je-li pH krve menší než 7,0 nebo větší než 7,8 nastává smrt. Podobně bychom mohli uvést i další příklady, ale obraťme pozornost k elektrolyze.

ELEKTROLÝZA PŘEMĚŇUJE ELEKTRICKOU ENERGIJU NA ENERGIJU CHEMICKOU

Připomeňme si z fyziky, že elektrický proud vzniká tehdy, jestliže vodivě spojíme dvě tělesa, z nichž jedno má přebytek elektronů (záporně nabité elektroda) a druhé nedostatek elektronů (kladně nabité elektroda), jako je tomu například u ploché baterie kapesní svítílny, kde kladnou a zápornou elektrodu tvoří dva vyčnívající plísky.

OBR.
/258/

V posledních letech se zavádí čištění vody vločkovým mrakem. Zařízení pro úpravu vody vločkovým mrakem se skládá ze tří základních částí (OBR. 494) — čířič, pískový rychlofiltr a ozonizátor. Surová voda se mísí se síranem železnatým FeSO_4 a chlorem Cl_2 a směs se vhání otáčející se tryskou do kuželovitého prostoru válcového čířiče, kde probíhá reakce

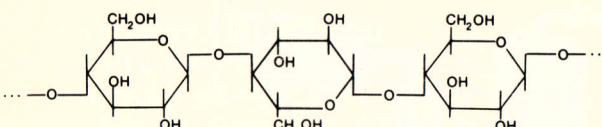


Podstata čištění vody vločkovým mrakem spočívá v tom, že reakcí přidávaných chemikalií a solí obsažených v surové vodě vzniká hydroxid železitý Fe(OH)_3 , jehož dispergované částice koagulují (shlukují se) v objemné vločky, které proudí k hladině a přitom na svém povrchu adsorbuje (zachycuje) až 90 % znečistňujících částic obsažených v surové vodě. Když vločky vystoupí k hladině, přepadávají do kalového prostoru, voda z vrstvy nad hladinou vločkového mraku se zbaví zbyvajících nečistot průchodem přes pískový rychlofiltr a po desinfekci ozonem se shromažďuje v nádržích, odkud je přečerpávána do vodovodní sítě ke spotřebitelům.

CHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ DŘEVA — VÝROBA PAPÍRU

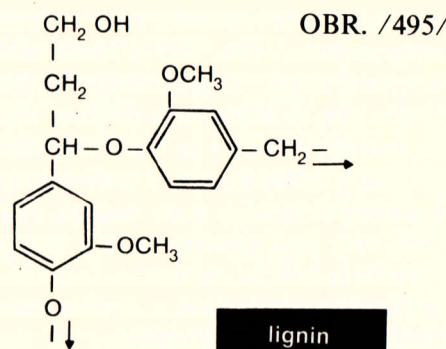
Dřevo se používá nejen k topení, jako stavební materiál nebo k výrobě různých dřevěných předmětů, ale je také základní surovinou pro průmysl papíru a celulosy. Z chemického hlediska je dřevo látkou, jejíž složení nelze přesně stanovit. Hlavními složkami dřeva jsou celulosa (40 až 60 %), hemicelulosa (20 až 30 %) a lignin (20 až 40 %). V menším množství jsou v dřevu obsaženy různé pryskyřice, éterické oleje, tukové látky, rostlinná barviva i jiné látky.

Celulosa, o níž jsme podrobněji hovořili již v kapitole o sacharidech, je glukosový polysacharid strukturního vzorce



Hemicelulosa jsou směsi polysacharidů (zejména hexosany a pentosany) s nízkým polymerickým stupněm. **Lignin** je složitá makromolekulární lát-

ka, jejíž přesné chemické složení zatím neznáme (polykondenzát s aromatickou strukturou — OBR. 495), která spolu s hemicelulosami stmeluje vlákna celulosy a tím získává dřevo tuhost a pevnost.



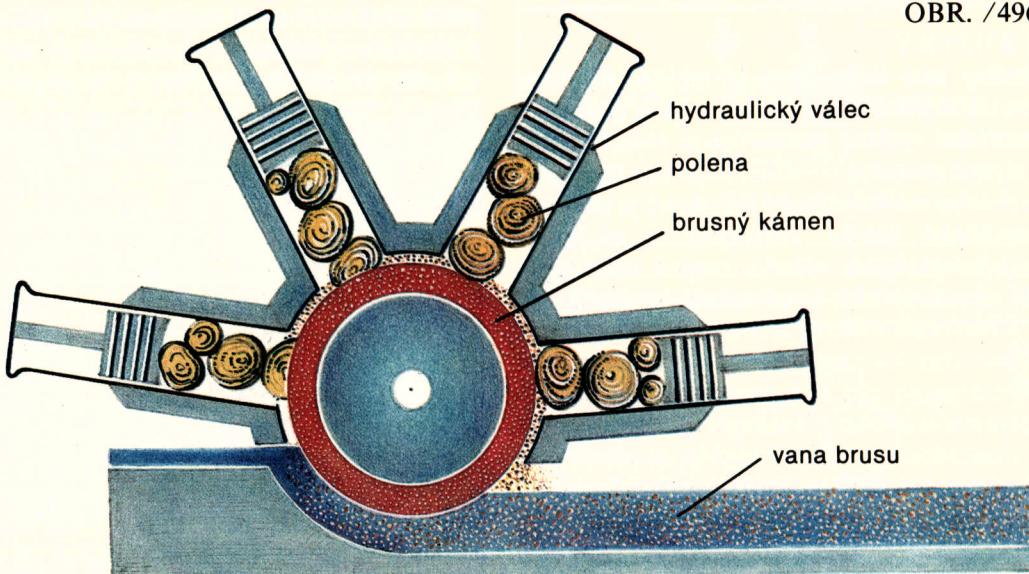
Chemické zpracování dřeva spočívá především v tom, že z dřeva získáváme celulosu pro výrobu papíru, chemických vláken a různých derivátů celulosy (nitrocelulosové laky, střelná bavlna, celloid a jiné výrobky). V daleko menší míře se dřevo zpracovává tzv. nízkotepelnou karbonizací za nepřístupu vzduchu na dřevné uhlí, používané například k výrobě černého prachu (výbušina) a aktivního uhlí s mimořádně vysokou pórovitou strukturou a adsorpční schopností (filtrování a odbarvování roztoků, katalýza, lékařství). Z některých druhů dřeva (jedle, borovice aj.) se získávají extrakcí vodní parou různé silice, balzám, a pryskyřice, například terpentínová silice k výrobě mýdel, nátěrových hmot a voskových past nebo kalafuna k výrobě nátěrových hmot, tmelů a pečetních vosků. Ale podívejme se podrobněji na výrobu papíru.

Základní surovinou k výrobě papíru je zejména smrkové a borovicové dřevo, které se rozvlákuje na dřevovinu, polobuničinu nebo buničinu. **Dřevovina** se vyrábí mechanickým oddělováním vláken celulosy tak, že se polena obroušují na kameniných brusech (OBR. 496). **Polobuničina** se vyrábí mechanickým drcením tzv. štěpků (dřevěné hránočky o rozmezí přibližně 2 cm) po jejich předchozím krátkém povaření v níže uvedených roztocích, při kterém se část hemicelulos a ligninu štípí a rozpustí, takže polobuničina obsahuje více celulosy než dřevovina. **Buničina** s obsahem až 90 % celulosy se vyrábí vařením štěpků buď sulfitym způsobem (roztok hydrogensulfitanu vá-

penatého $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ a kyseliny siřičité H_2SO_3), nebo sulfátovým způsobem (roztok hydroxidu sodného NaOH a sirníku sodného Na_2S , doplněný síranem sodným Na_2SO_4 — sulfátem). Vařením přejde převážná většina hemicelulos, ligninu i ostatních látek do odpadního roztoku, nerozpuštěný zbytek se rozvlákní na buničinu. Proč se k výrobě papíru zpracovává dřevo na dřevovinu,

suspenze velmi jemně rozmělněné dřevoviny, polobuničiny, buničiny a různých přísad (papírový a bavlněný odpad, kaolin, křída, klížidla, barviva a jiné látky) ve složení podle druhu papíru. Papírovina pro nejjemnější druhy papíru (například cigaretový papír) se připravuje z buničiny s případou bavlněného odpadu, papírovina pro novinový a balící papír obsahuje zejména dřevovinu

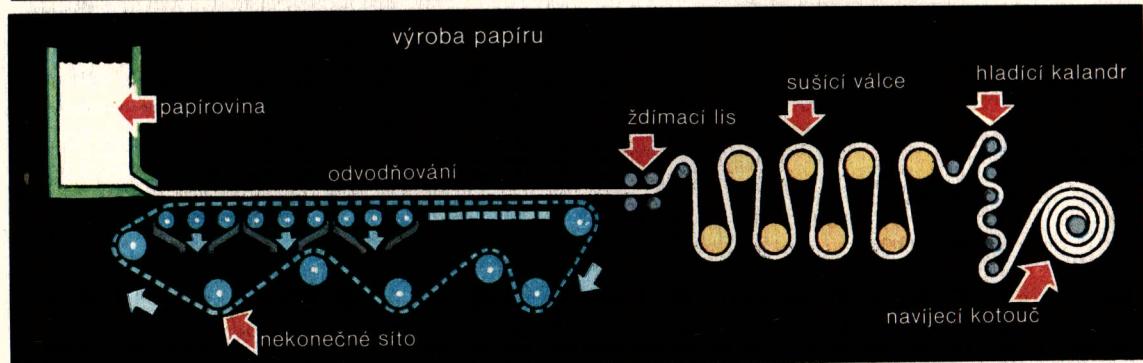
OBR. /496/



polobuničinu i buničinu? Řekneme-li si, že výtěžek vláken je u dřevoviny 90 až 98 %, u polobuničiny 55 až 85 % a u buničiny 45 až 55 %, a že podřadnější druhy papíru můžeme vyrábět z méně hodnotné dřevoviny (novinový papír obsahuje přibližně 65 % dřevoviny a 35 % buničiny), pak jsou důvody jistě zřejmé.

A dál? Příprava papíroviny. Papírovina je vodná

a papírový odpad ze sběren, jiné složení má papírovina k výrobě ostatních druhů papíru. Takto připravená papírovina se zpracovává na papírenském stroji, jehož schéma je znázorněno na OBR. 497. Papírovina se nepřetržitě rozlévá na ubíhající jemné kovové síto, kde se natřásáním papírovina odvodňuje a vlákna vzájemným propojováním zplsťují, z vrstvy se odsává voda vývěvami a tak



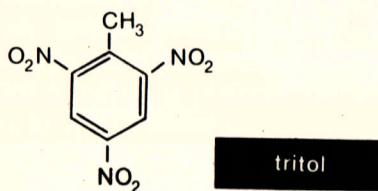
OBR. /497/

vzniká pás vlhkého papírového listu, který prochází ždímacím lisem, soustavou sušicích válců a po ochlazení, případně hlazení na kalandrech, se pás papíru navijí na kotouče. Jen pro představu — v Severočeských papírnách ve Štětí pracuje zařízení Rotostroj na výrobu novinového papíru, jehož síto má délku 42 m a šířku 7 m, pohybuje se rychlostí 600 m za minutu a za hodinu vyrobí 10 000 kg novinového papíru.

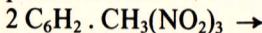
VÝBUŠINY

Výbušiny jsou látky, které se teplem, nárazem, elektrickou jiskrou nebo jiným vnějším podnětem mimořádně rychlou exotermickou reakcí rozloží na plynné produkty o velkém objemu a tím v místě výbuchu vznikne vysoký tlak, který je příčinou destrukčních účinků. Podívejme se na jednu z nejvýznamnějších výbušin zvanou **tritol** nebo TNT, chemicky 2,4,6-trinitrotoluen (OBR. 498). Vý-

OBR.
/498/



buch tritolu je prudkou oxidací, která probíhá podle rovnice



Tritol je krystalická látka, výbuchem vznikají plynné produkty CO, N₂ a H₂. V jakém množství? Z 1 kg neboli 1,6 l tritolu vznikne za normálních podmínek přibližně 700 l plynu. Zdá se to sice mnoho, ale v porovnání s údajem, že z 1 kg černého uhlí se spálením v proudu kyslíku uvolní přibližně 1500 l plynného oxidu uhličitého CO₂, je to překvapivě málo. Na první pohled překvapivá je i skutečnost, že výbuchové teplo uvolněné při

výbuchu 1 kg tritolu není větší než 6,5 MJ, zatímco spalné teplo 1 kg černého uhlí je průměrně 33 MJ, tedy přibližně pětkrát vyšší. Čím je tedy vyvolána ničivá síla výbušin? Tím, že rozklad tritolu probíhá řádově milionkrát rychleji než hoření černého uhlí, tím i poměrně malé množství uvolněné energie zvýší teplotu v místě výbuchu přibližně na 3500 °C, při této teplotě vzroste objem plynných produktů téměř patnáctinásobně a tlak na stovky i tisíce megapaskalů a důsledkem je přetlaková detonační vlna, která se od místa výbuchu šíří rychlostí až 7000 m za sekundu. Výbušin používáme nejen ve vojenské bojové technice, ale také v různých průmyslových a vědních odvětvích a oborech. Jmenujme alespoň dobývání uhlí a rud v dolech, odstřel kamene v lozech, prokopávání tunelů a úpravy terénu při výstavbě silnic a železničních tratí, tváření kovů výbuchem, destrukce nepoužívaných nebo překážejících budov, komínů a jiných objektů, nesmíme zapomenout na myslivost a sportovní střelbu. Výbušných látek známe mnoho, ale zdaleka ne všechny mají praktické použití. Vojenský a průmyslový význam mají pouze takové výbušné látky, které jsou dostatečně citlivé k iniciaci nebo li k vyloupání výbuchu, ale na druhé straně musí být odolné vůči nárazu a teplotě, bezpečné při manipulaci, dopravě a běžném používání, nesmí měnit své fyzikální a chemické vlastnosti během skladování, musí být snadno vyrobiteľné atd. Podle průběhu výbušné reakce rozdělujeme výbušiny na trhaviny, střeliviny a třaskaviny.

Trhaviny se používají k výrobě trhacích náloží pro doly, lomy a jiná pracoviště, k plnění leteckých pum, dělostřeleckého střeliva, min a jiných prostředků bojové techniky. Nejpoužívanější průmyslové trhaviny jsou **dynamity**, jejichž účinnou složkou je glycerintrinitrát, známý pod běžným, ale nesprávným názvem nitroglycerin, jehož účinky jsou založeny na reakci popsané na OBR. 499.

OBR. /499/

