Návody k výpočtům v obecné chemii

(pro biologické obory a KATA)

verze 1.3 – 2020

Ivana Šloufová, KFMCH PřF UK

Tento text vznikl doplněním poznámek k výpočtům z obecné chemie narychlo, tak, aby byl použitelný pro případné samostudium v distanční i presenční výuce. Omlouvám se tudíž za případné překlepy. Nalezené chyby, prosím, hlašte na e-mail sloufovi@natur.cuni.cz. Většina vztahů je uváděna bez odvození, které naleznete v učebnicích nebo přednáškách a rovněž je matematický aparát omezen pouze na SŠ, tj. nejsou použity ani integrály, ani derivace.

Za revizi velmi děkuji Dr. Daně Rédrové :o).

Obsah

1 Základní stechiometrické výpočty ... 4

1.1 Látkové množství (1 mol) ... 4

1.2 Hmotnosti atomů, molární a relativní atomové hmotnosti ... 5

1.2.1 Střední atomová hmotnost prvku ... 6

1.3 Relativní molekulová hmotnost M_r a molární hmotnost M ... 7

1.4 Zlomky – hmotnostní, molární, objemový ... 7

1.4.1 Hmotnostní zlomek w ... 8

1.4.2 Molární zlomek x ... 8

1.4.3 Objemový zlomek $\boldsymbol{\varphi}$ ... 9

1.4.4 Obecná definice zlomků: ... 9

1.5 Molární (látková) koncentrace (molarita) ... 11

1.6 Molální koncentrace (molalita) ... 12

1.7 Vyjádření koncentrace roztoku pomocí ppm (parts per million): ... 12

1.8 Převody koncentrací vyjádřených molární, molální koncentrací a hmotnostním zlomkem. 14

1.8.1 $w \leftrightarrow c_M$ ... 14

1.8.2 $w \leftrightarrow c_m$ ... 18

1.8.3 $c_M \leftrightarrow c_m$ ... 20

2 Míšení a ředění roztoků ... 22

2.1 Směšovací rovnice ... 22

2.2 Křížové pravidlo: ... 23

2.2.1 Molární koncentrace c_M ... 23

2.2.2 Hmotnostní zlomek w ... 23

3 Opakování SŠ – výpočty z chemických rovnic ... 24

3.1 Řešené příklady z učebnice SŠ ... 26

4 Hmotnostní úbytek jádra ... 29

4.1 Hmotnostní úbytek (defekt) jádra a vazebná energie jádra ... 29

4.2 Výpočet hmotnostního úbytku jádra: ... 30

4.3 Výpočet energie uvolněné jadernou reakcí ... 30

5 UV/vis spektrofotometrie - Lambert-Beerův zákon ... 32

5.1 Určení koncentrace vzorku pomocí spektrofotometrie ... 35

5.1.1 Kalibrační křivka ... 35

5.2 Lambert-Beerův zákon aplikovaný na směsi látek ... 36

5.3 Dodatky – UV/vis spektrofotometrie ... 37

6 Plyny ... 38
6.1 Stavová rovnice ideálního plynu ... 38
6.1.1 Hustota ideálního plynu ... 40
6.1.2 Směsi plynů a parciální tlaky ... 41
6.2 Van der Waalsova rovnice ... 42
7 Termochemie ... 43
7.1 Tepelné kapacity ... 44
7.2 Výpočet reakčního tepla ... 46
7.2.1 Hessův zákon - kombinace známých reakčních tepel ... 46
7.2.2 Slučovací tepla ... 49
7.2.3 Spalná tepla ... 51
7.2.4 Teplotní závislost reakčních tepel – výpočet za jiné než standardní teploty ... 52
8 Chemická kinetika ... 53
8.1 Okamžitá rychlost, kinetická rovnice, reakční řád a jednotky ... 53
8.1.1 Jednotky rychlostní konstanty ... 53
8.2 Reakce 1. řádu ... 54
8.3 Reakce 2. řádu ... 57
8.4 Aktivační energie a teplotní závislost rychlostní konstanty ... 58
9 Chemická rovnováha ... 61
9.1 Výpočet rovnovážných složení směsí ... 62
9.1.1 Stupeň konverze ... 65
9.2 Produkt rozpustnosti málo rozpustných solí (látek) ... 65
9.3 Acidobazické rovnováhy – výpočty pH ... 69
9.3.1 Definice pH, autoprotolýza vody ... 69
9.3.2 Síla kyselin a zásad ... 70
9.3.3 Výpočty pH ... 71
9.3.3.1 Silné kyseliny a zásady ... 73
9.3.3.2 pH slabých kyselin ... 75
9.3.3.3 pH slabých zásad ... 82
9.3.3.4 Neutralizační reakce ... 84
9.3.3.5 Hydrolýza solí ... 88

Zdroje obrázků (a zároveň doporučená literatura pro obecnou chemii):

Chemistry: The Central Science, 12th Edition - Theodore E. Brown, H. Eugene LeMay, Bruce E. Bursten, Catherine Murphy, Patrick Woodward, ©2012 Pearson

Principles of General chemistry, 3rd Edition – Martin S. Silberberg, ©2013 The McGraw-Hill Companies, Inc.

1 Základní stechiometrické výpočty

1.1 Látkové množství (1 mol)

- v chemii se často namísto celkového počtu atomů, molekul nebo částic (*N*) používá veličina *„látkové množství“* (*n*), jejíž jednotkou je *1 mol*. Definice veličiny je uvedena níže, v principu nám nahrazuje počítání s velkými čísly, neboť 1, 1000 nebo 10^6 atomů je ve skutečnosti velmi malé množství, které bychom obtížně navažovali nebo odměřovali. Ve středověku si na tržištích v počtech pomáhali jednotkami tucet či kopa, chemici si pomáhají jednotkou 1 mol a veličinu nazývají tedy *látkové množství.*
- $1\ mol = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{částic}, atomů\ nebo\ molekul$

(tak jako 1 tucet = 12 částic, 1 kopa = 60 částic)

- **jedná se o jednotku množství** (t.j. počtu atomů, molekul...)
- **Definice** (pro praxi není důležitá, ale odkud se toto konkrétní číslo vzalo): udává počet částic, který se rovná počtu atomů ve 12 g nejrozšířenějšího izotopu uhlíku $^{12}_{6}C$ – toto číslo se označuje jako **Avogadrova konstanta N_A**

$$\boldsymbol{N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{částic}}$$

neboli - **Avogadrova konstanta N_A uvádí kolik je částic (atomů nebo molekul) v 1 molu**

Poznámky:

1 mol uhlíku $^{12}_{6}C$ obsahuje	$6{,}022 \times 10^{23}$ atomů uhlíku $^{12}_{6}C$
1 mol vody H_2O obsahuje	$6{,}022 \times 10^{23}$ molekul vody
1 mol NaCl obsahuje	$6{,}022 \times 10^{23}$ molekul NaCl
3 moly NaCl obsahují	$3x6{,}022 \times 10^{23} = 18{,}066 \times 10^{23}$ molekul NaCl

- jestliže počet molů označíme ***n*** **(**říkáme tomu **látkové množství)**
- skutečný počet atomů nebo molekul označíme ***N***
- dostaneme pro přepočet skutečného počtu částic na látkové množství (počet molů) vztah:

$$\boldsymbol{n = \frac{N}{N_A}}$$

n ... látkové množství v jednotkách mol
N ... počet částic (moleku, atomů atd)
N_A ... Avogadrova konstanta

- **můžeme samozřejmě použít i trojčlenku**

1 mol ..... 6,022x10^{23} částic

x molů ..... y částic

$$y = \frac{x \cdot 6{,}022 \times 10^{23}}{1} = x \cdot 6{,}022 \times 10^{23} \text{ částic}$$

případně $$x = \frac{y \cdot 1}{6{,}022 \times 10^{23}} = \frac{y}{6{,}022 \times 10^{23}} \text{ molů}$$

1.2 Hmotnosti atomů, molární a relativní atomové hmotnosti

Teorie:

- hmotnost atomu se často vyjadřuje pomocí atomové hmotnostní jednotky $\boldsymbol{m_u}$. Za základ této veličiny byla vzata 1/12 skutečné hmotnosti atomu nuklidu uhlíku ${}^{12}_{6}C$. Tato hodnota udává tzv. **atomovou hmotnostní jednotku m_u**

$$m_u = 1{,}66 \times 10^{-27} kg$$

Relativní atomová hmotnost A_r jakéhokoli prvku je pak uváděna jako poměr skutečné hmotnosti daného atomu a této jednotky:

$$A_r = \frac{m\ (atom)}{m_u}$$

Protože je to poměr hmotnosti atomu v kg a hmotnostní jednotky v kg výsledek je **bezrozměrné číslo, které u prvku najdeme uváděné v periodické tabulce. Relativní atomovou hmotnost můžeme také chápat tak, že nám říká, kolikrát je daný atom těžší než je atomová hmotnostní jednotka.**

Proč to bylo takto zvoleno?

Tato hodnota byla zvolena z několika důvodů – uhlík je základní stavební kámen našeho těla a živé přírody. Izotop ${}^{12}_{6}C$ je nejrozšířenější izotopem uhlíku (existuje ještě izotop, který má o 1 neutron více ${}^{13}_{6}C$ a dokonce o dva ${}^{14}_{6}C$, který je ale radioaktivní – obou je mnohem méně).

Proto tedy uhlík. Proč jedna dvanáctina? Protože nejlehčí prvek je vodík, jehož nejrozšířenější izotop ${}^{1}H$ má pouze 1 proton, čili má 12x méně protonů (a neutronů) než uhlík a proto pro vodík dostaneme $A_r({}^{1}H)$ přibližně hodnotu 1.

Jestliže se spojí definice relativní atomové hmotnosti a definice 1 molu zjistíme, že relativní atomová hmotnost se číselně rovná hmotnosti 1 molu atomů daného nuklidu (tedy souboru atomů o stejném protonovém i nukleonovém čísle) v jednotkách g/mol (gramů na mol)

- neboli relativní atomová hmotnost ${}^{12}_{6}C$ je $A_r({}^{12}_{6}C) = 12{,}0000$
- molární hmotnost ${}^{12}_{6}C$ je $A({}^{12}_{6}C) = 12{,}0000 \frac{g}{mol}$

Praxe:

- Hodnotu A_r *(A)* nalezneme v periodické tabulce.

- !!! uvádíme-li relativní veličinu A_r, tak za číslo nepíšeme jednotku (je to vlastně podíl dvou stejných veličin a jednotka se vykrátí):

$$A_r = \frac{A}{1\ g/mol}$$

- Uvádíme-li molární hmotnost, bez dolního indexu „r“, tak jednotku píšeme.
- Hodnota, která se nalézá v periodické tabulce je vážený aritmetický průměr pro všechny izotopy daného prvku (výpočet níže). Chceme-li nalézt hodnotu konkrétního izotopu (nuklidu), musíme se podívat do podrobnějších tabulek.

1.2.1 Střední atomová hmotnost prvku

Jak již bylo řečeno, relativní atomová hmotnost uvedená v periodické tabulce se nevztahuje k nejrozšířenějšímu izotopu daného prvku, ale je váženým aritmetickým průměrem relativních atomových hmotností všech přirozeně se vyskytujících se izotopů daného prvku. Jedná se tedy o střední relativní atomovou hmotnost ($\overline{A_r}$). Jako váhy nám slouží molární zlomky (x_i, viz kapitola molární zlomek) daných izotopů, neboli frakce (podíl) jejich početního zastoupení v přírodě:

$$\overline{A_r} = x_1 \cdot A_{r,1} + x_2 \cdot A_{r,2} + x_3 \cdot A_{r,3} + \cdots,$$

kde 1, 2, 3 označují izotopy pro daný prvek a $A_{r,i}$ jsou jejich relativní atomové hmotnosti.

Zároveň platí:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \cdots = 1$$

Jestliže máme prvek, který má pouze 2 izotopy, získáváme tak soustavu dvou lineárních rovnic:

I. $\overline{A_r} = x_1 \cdot A_{r,1} + x_2 \cdot A_{r,2}$
II. $x_1 + x_2 = 1$

Dodatek:

Proč jsou jako váhy použity molární zlomky a nikoli například hmotnostní, nebo proč nemůžeme počítat pouze aritmetický průměr: Začneme od konce – kdybychom hypoteticky měli prvek jen se dvěma izotopy, které by se navíc v přírodě vyskytovaly v poměru 1:1 (tj oba molární zlomky jsou 0,5), tak bychom mohli skutečně střední atomovou hmotnost počítat jako aritmetický průměr

$$\overline{A_r} = \frac{A_{r,1}+A_{r,2}}{2} = \frac{1}{2}A_{r,1} + \frac{1}{2}A_{r,2} = 0{,}5A_{r,1} + 0{,}5A_{r,2}$$

a vidíme, že vlastně opět počítáme vážený průměr a váhy odpovídají molárním zlomkům. Hodnota $\overline{A_r}$ nám vyjde přesně uprostřed intervalu mezi hodnotami $A_{r,1}$ a $A_{r,2}$.

Jestliže by ale jednoho (1) izotopu bylo v přírodě 90%, tj. molární zlomek by byl 0,9 a druhého (2) jen 10%, jeho molární zlomek by byl 0,1, tak intuitivně tušíme, že hodnota $\overline{A_r}$ bude výrazně blíže

hodnotě $A_{r,1}$ než hodnotě $A_{r,2}$, což přesně odpovídá tomu, co získáme dle vzorečku (vezmeme 90% hodnoty $A_{r,1}$ a 10% hodnoty $A_{r,2}$:

$$\overline{A_r} = 0{,}9A_{r,1} + 0{,}1A_{r,2}$$

Vzorec lze odvodit i z následující úvahy (pro 2 izotopy): V přírodě máme celkem *n* molů daného prvku. Z těcho *n* molů prvku je n_1 molů izotopu 1, který má atomovou hmotnost A_1 a n_2 molů izotopu 2 s atomovou hmotností A_2. Celková hmotnost prvku v přírodě je *m*, z čehož m_1 je hmotnost izotopu 1 a m_2 hmotnost izotopu 2. Platí tedy:

$$m = m_1 + m_2$$

jestliže dosadíme za *m* ($m = n \cdot A$) a zároveň zavedeme střední hmotnost $\bar{A}$, dostaneme:

$$n \cdot \bar{A} = n_1 \cdot A_1 + n_2 \cdot A_2$$

Vydělením rovnice celkovým počtem molů *n* máme náš vzorec (jen s tím rozdílem, že zde nemáme relativní atomové hmotnosti, ale atomové. Na relativní bychom se dostali podělením celé rovnice 1 g/mol):

$$\bar{A} = x_1 \cdot A_1 + x_2 \cdot A_2$$

1.3 Relativní molekulová hmotnost M_r a molární hmotnost M

- molární hmotnost *M* je hmotnost 1 molu molekul
- relativní molekulová hmotnost je definovaná jako poměr skutečné hmotnosti molekuly k atomové hmotnostní jednotce
    - **vypočítá se tak, že se sečtou relativní atomové hmotnosti všech prvků v molekule**
    - **opět, stejně jako u atomových hmotností, platí, že M_r a M se číselně rovnají. M_r je veličina bezrozměrná, M má jednotku g/mol**
-
- pro přepočet skutečné hmotnosti, molární hmotnosti a látkového množství máme vzoreček:

$$\boldsymbol{M = \frac{m}{n}}$$

n ... počet molů
M ... molární hmotnost v jednotkách g/mol
m .... hmotnost v g

1.4 Zlomky – hmotnostní, molární, objemový

Počítáme frakci (neboli část) z celkového množství. V ***čitateli*** zlomku je vždy příslušná veličina vztahující se k množství ***čisté látky*** ve směsi, ve ***jmenovateli*** je součet téže veličiny ***všech složek ve směsi.***

1.4.1 Hmotnostní zlomek w

- veličinou, se kterou počítáme, je zde hmotnost *m*
- *hmotnostní zlomek složky A ve směsi* spočítáme jako podíl hmotnosti látky A a součtu hmotností všech složek (složky A, B atd.) - hmotnosti musí být vždy ve stejných jednotkách!

$$\boldsymbol{w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \cdots}}$$

takto získáme číslo v rozmezí 0 až 1.

- jedná-li se o *hmotnostní zlomek složky v roztoku*, do jmenovatele dosadíme hmotnost celého roztoku
- takto můžeme vypočítat i *hmotnostní zlomek prvku ve sloučenině* – viz příklad níže
- Jestliže chceme hmotnostní procenta, zlomek vynásobíme 100%

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \cdots} \times 100\%$$

$$w_A = \frac{m_A}{m_{roztoku}} \times 100\%$$

- Hmotnostní procento nám tedy říká, kolik gramů látky A máme ve 100 gramech směsi (nebo roztoku).

Příklady:

1. je-li hmotnostní zlomek NaCl (*w*(NaCl)) ve vodě 0.3, neboli je-li hmotnostní procento (*w(%)*) NaCl ve vodném roztoku 30%, znamená to, že máme 30 g NaCl ve 100 g roztoku, t.j. smíchali jsme 30 g NaCl a 70 g vody.

2. chceme-li spočítat hmotnostní zlomek uhlíku v molekule glukozy ($C_6H_{12}O_6$), pomůžeme si atomovými molárními hmotnostmi jednotlivých prvků. $A(C) = 12\frac{g}{mol}, A(H) = \frac{1g}{mol}, A(O) = 16\frac{g}{mol}$. Molární hmotnost glukózy je $M(C_6H_{12}O_6) = 180\frac{g}{mol}$. V jednom molu glukózy (neboli ve 180 g) se nachází 6 molů uhlíku (neboli 6x16 g = 164 g).

$$w(C) = \frac{6 * A(C)}{6 * A(C) + 12 * A(H) + 6 * A(O)} = \frac{6 * A(C)}{M(C_6H_{12}O_6)} = \frac{72}{180} = 0{,}40$$

Hmotnostní zlomek uhlíku v glukóze je tedy 0,40. Neboli – glukóza obsahuje 40% (hmotnotstních procent) uhlíku.

1.4.2 Molární zlomek *x*

- veličinou, se kterou počítáme, je zde látkové množství *n*

  molární zlomek složky A ve směsi spočítáme jako podíl látkového množství látky A a součtu všech látkových množství složek (A, B atd.)

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \cdots}$$

Jestliže chci molární zlomek v procentech, zlomek vynásobíme 100%

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \cdots} \times 100\%$$

1.4.3 Objemový zlomek φ

- veličinou, se kterou počítáme, je zde objem V

  objemový zlomek složky A ve směsi spočítáme jako podíl objemu složky A a **součtu** objemů všech složek (A, B atd.) – POZOR – nemusí se zde jednat o celkový objem (viz objemová kontrakce).

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + \cdots}$$

takto získáme číslo v rozmezí 0 až 1

Jestliže chci objemový zlomek v procentech, zlomek vynásobíme 100%

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + \cdots} \times 100\%$$

1.4.4 Obecná definice zlomků:

v ***čitateli*** zlomku je vždy příslušná veličina vztahující se k množství ***čisté látky*** ve směsi, ve ***jmenovateli*** je suma daných veličin ***všech složek ve směsi.***

zlomek	veličina	vzorec
hmotnostní	*m*.... hmotnost	$w_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$, kde $\sum_j m_j$ = součet hmotností všech složek směsi
molární	*n*..... látkové množství	$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$, kde $\sum_j n_j$ = součet látkových množstvívšech složek směsi
objemový	*V*.....objem	$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_j V_j}$, kde $\sum_j V_j$ = součet látkových množstvívšech složek směsi, nikoli vždy objem roztoku (pozor na objemovou kontrakci).

pro všechny zlomky platí: $\sum_j w_j = 1$, $\sum_j x_j = 1$, $\sum_j V_j = 1$

poznámka – 1) zlomky se často převádí na procenta tak, že hodnotu zlomku násobíme 100 %

2) příklad: *w*(NaCl) ve vodě = 0,3, neboli hm.% = 30%, což znamená, že máme 30 g NaCl ve 100 g roztoku, neboli v 70 g vody. Obdobné závěry platí i pro ostatní zlomky.

1.5 Molární (látková) koncentrace (molarita)

slovně: Molární koncentrace (molarita) c_M nám říká, jaké máme ***látkové množství*** (***n***) ***dané látky (označné A) v 1 litru roztoku*** **(t.j. kolik molů dané látky je v 1 l roztoku)**

$$c_M(A) = \frac{n_A}{V_{roztoku}}$$

- jednotkou molární (látkové) koncentrace (také označované molarita) je mol/dm^3, případně M
- za *n* dosazujeme látkové množství – t.j. počty molů
- za V dosazujeme objem celého roztoku v jednotkách **dm^3** (litrech)

Příklad: Kolik gramů NaCl musíme navážit na přípravu 200 ml 2.5M roztoku?

a) pomocí vzorečků

Ze znalosti vzorečku na výpočet molární koncentrace $\boldsymbol{c_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{V_{roztoku}}}$ můžeme vypočítat, jaké látkové množství ***n***, neboli kolik molů NaCl budeme potřebovat, abychom připravili potřebný objem. Objem musíme dosazovat v dm^3 (litrech)!!!

$$n_{NaCl} = c_{NaCl} \times V_{roztoku} = 2.5 \times 0.2 = 0.5\ mol$$

potřebujeme tedy 0.5 molů NaCl.

Protože VŽDY známe molární hmotnost *M* (M(NaCl)=23+35=58 g/mol), můžeme vypočítat, kolik gramů váží tento počet molů:

$$m = n \times M = 0.5 \times 58 = \mathbf{29g}$$

b) pomocí trojčlenky

2.5M roztok NaCl znamená, že máme

2.5 molů NaCl v ..... 1000 cm^3 (ml, neboli v 1 l) roztoku

- protože umíme přepočítat moly na gramy pomocí molární hmotnosti (M(NaCl)=23+35=58 g/mol), víme, že 2.5 molů je 2.5x58=145 g (*m=n x M*)

máme tedy

145 g NaCl v ..... 1000 cm^3 (ml, neboli v 1 l) roztoku

- chci-li pak vědět, kolik gramů NaCl mám navážit na přípravu 200 ml roztoku počítáme:

145 g NaCl v ..... 1000 cm^3 (ml, neboli v 1 l) roztoku

x g NaCl v ..... 200 ml

$$x = \frac{200 \times 145}{1000} = \mathbf{29\ g}$$

1.6 Molální koncentrace (molalita)

slovně: Molální koncentrace (molalita) c_m nám říká, jaké máme ***látkové množství*** (***n***) ***dané látky (označné A) v 1 kilogramu rozpouštědla*** **(t.j. kolik molů dané láltky je v 1 kg rozpouštědla)**

$$c_m(A) = \frac{n_A}{m_{rozp,}}$$

- jednotkou molální koncentrace (také označované molalita) je mol/kg
- za *n* dosazujeme látkové množství – t.j. počty molů
- za $m_{rozp.}$ dosazujeme hmotnost čistého rozpouštědla v kg

---

Poznámka do praxe:

Rozdíl v přípravě 1 molárního a 1 molálního roztoku – aneb proč se používají obě koncentrace:

1 molární roztok připravíme tak, že odvážíme hmotnost látky odpovídající 1 molu a doplníme vodou v odměrné baňce po rysku. Pro přípravu tedy potřebujeme mít odměrnou baňku dané velikosti.

1 molální roztok připravíme tak, že opět odvážíme hmotnost látky odpovídající 1 molu a zalijeme vodou, jejíž přesnou hmotnost jsme si předem navážili.

1.7 Vyjádření koncentrace roztoku pomocí ppm (parts per million):

Z názvu tohoto vyjádření koncentrace vyplývá, že 1 ppm znamená 1 díl z 10^6 (milionu) dílů. Protože se jedná o bezrozměrnou veličinu, často se v závorce udává, zda se jedná o hmotnostní, objemové či jiné díly.

Hodnota 1 ppm představuje tedy	1 g	v 1 000 000 g
nebo-li	1 mg	v 1 000 g= 1 kg (u vody v 1 dm^3 roztoku – koncentrace vyjádřené v jednotkách až desítkách ppm jsou tak nízké, že lze pro hustotu roztoku použít hodnotu 1 g/ml)

Pro přepočet **ppm** (vyjádřené v gramech) **na hmotnostní zlomek** si vystačíme s trojčlenkou: (opakování – hmotnostní zlomek vyjádřený hmotnostními procenty vyjadřuje, kolik máme gramů látky ve 100 g roztoku)

1ppm:	
látka	roztok
1 g	v 1 000 000 g
x g	ve 100 g
$x = \frac{1 \cdot 100}{10^6} = 10^{-4} \rightarrow w = \frac{x}{100} = 10^{-6}$ neboli 10^{-4} % roztok	

1% roztok má tedy koncentraci 10^4 ppm.

Pro přepočet **ppm** (vyjádřené v gramech) **na molární koncentraci** potřebujeme znát hustotu roztoku:

Příklad:

máme roztok Ca^{2+} iontů o koncentraci 5 ppm. Jaká je jeho molární a molální koncentrace? Koncentraci roztoku uvažujeme jednotkovou. M(Ca^{2+})=40,08 g/mol

a) 5 ppm = 5 mg Ca^{2+} iontů / 1 dm^3 roztoku = 5.10^{-3}g Ca^{2+} iontů / 1 kg roztoku
b) látkové množství Ca^{2+} :

$$n_{Ca^{2+}} = m_{Ca^{2+}} \cdot M_{Ca^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 40{,}08 = 0{,}20 mol$$

$$c_M = \frac{n_{Ca^{2+}}}{V_{roztoku}} = \frac{0{,}20}{1} = 0{,}20 mol/dm^3 = 0{,}20 M$$

$$c_m = \frac{n_{Ca^{2+}}}{m_{vody}} = \frac{0{,}20}{1} = 0{,}20 mol/kg$$

Předpokládáme-li jednotkovou hustotu roztoku, jsou si molární a molální koncentrace číselně rovny.

1.8 Převody koncentrací vyjádřených molární, molální koncentrací a hmotnostním zlomkem.

- následující příklady jsou počítány jednak úvahou, jednak pomocí vzorců
- pro přepočet úvahou je výhodné vždy vyjít z definice dané veličiny (v příkladech je tento výchozí krok označen v oranžovém rámečku)
- podrobně je rozepsán jen přepočet hmotnostních zlomků na molární koncentrace a zpět, ostatní přepočty jsou uvedeny v lehce zkrácené podobě v tabulkách
- u přepočtů pomocí vzorců jsou u jednotlivých veličin jako dolní indexy uváděny popisy toho, čeho se daná veličina týká (čistá látka, roztok, rozpouštědlo)

1.8.1 w ↔ cM

Přepočet hmotnostních procent (hmotnostního zlomku) na molární koncentraci a opačně

- aby bylo možné přepočítat koncentraci vyjádřenou v hmotnostních procentech (nebo hmotnostním zlomkem) na molární koncentraci, musíme znát **HUSTOTU** tohoto roztoku

Příklad:

Jaká je hmotnostní koncentrace (hmotnostní zlomek vyjádřený v procentech) 5 M (neboli 5 mol/dm³) roztoku kyseliny sírové? Hustota roztoku je 1.29 g/cm³.

1) Známe tedy molární koncentraci *c* a chceme zjistit hmotnostní zlomek *w* (v procentech):

$$w_A = \frac{m_A}{m_{roztoku}} \times 100\%$$

Abychom do zlomku mohli dosadit, musíme nejprve vypočítat hmotnost čisté látky (m_A, tady čisté kyseliny obsažené v 5 M vodném roztoku) a hmotnost celého roztoku.

2) Vyjdeme z toho, co nám říká údaj **5 M koncentrace: máme 5 molů (čisté) kyseliny v 1 dm³ (v 1000 ml) roztoku.**
3) Protože vždy známe molární hmotnost látky (známe-li její vzorec), víme, že molární hmotnost *M* kyseliny sírové (H_2SO_4) je 2x1+32+4x16=98 g/mol (čili víme, že 1 mol kyseliny váží 98 g).
4) Můžeme tedy vypočítat, kolik váží 5 molů:

1 mol ..... 98 g

5 mol ..... x g

$x = \frac{5 \times 98}{1} = 490g$ neboli jde o vztah $m = n \cdot M = 5 \cdot 98 = 490g$

5) Víme tedy, že máme 490 g čisté kyseliny sírové v 1000 ml roztoku. Abychom mohli vypočítat hmotnostní procenta, musíme ale vědět, jakou hmotnost má celý roztok, protože

$$w_A = \frac{m_A}{m_{roztoku}} \times 100\%$$

m_A je zde hmotnost čisté kyseliny (490g)

$m_{roztoku}$ je hmotnost celého roztoku – součet hmotností čisté kyseliny a hmotnosti vody

Pro výpočet hmotnosti roztoku použijeme hustotu, s tím, že víme, že objem roztoku, který přepočítáváme je 1000 ml (cm^3).

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{roztoku}}{V_{roztoku}}$$

čili $$m_{roztoku} = \rho \times V_{roztoku} = 1.29 \times 1000 = 1290\ g$$

6) Nyní známe hmotnost čisté kyseliny i hmotnost roztoku a můžeme dopočítat hmotnostní procenta:

$$w_A = \frac{m_A}{m_{roztoku}} \times 100\% = \frac{490}{1290} \times 100\% = 0.38 \times 100\% = 38\%$$

Obrácený přepočet

Příklad: Jaká je molární koncentrace 30% kyseliny chlorovodíkové? Hustota tohoto roztoku je 1,15 g/cm³.

1) Víme *w*=30%, ptáme se na *c:*

$$c_A = \frac{n_A}{V_{roztoku}}$$

musíme se dostat k látkovému množství čisté kyseliny (počtu molů) a k objemu roztoku

2) Opět vyjdeme z toho, co nám říká údaj o známé koncentraci: Hmotnostní zlomek 30% znamená, že máme **30 g čisté kyseliny ve 100 g roztoku**.
3) Známe-li hmotnost čisté látky (30 g) a známe-li její molární hmotnost (tu známe vždy, tady je M(HCl)=36.46 g/mol), známe i látkové množství, čili počet molů:

z údajů molární hmotnosti:

36.46 g ..... 1 mol

30 g .....x mol

$$x = \frac{30 \cdot 1}{36.46} = 0{,}8228\ mol$$

neboli pomocí vzorečku:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{30}{36.46} = 0{,}8228\ mol$$

4) Pomocí hustoty přepočítáme hmotnost roztoku (nyní 100 g) na objem roztoku:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{roztoku}}{V_{roztoku}}$$

čili

$$V_{roztoku} = \frac{m_{roztoku}}{\rho} = \frac{100}{1.150} = 86.96\ ml = 0.08696\ l$$

pozor! **Pro výpočet molární koncentrace musíme objem převést na litry (dm³)!!!**

5) Vypočítáme molární koncentraci:

$$c_A = \frac{n_A}{V_{roztoku}} = \frac{0.8228}{0.08696} = 9.46\ M$$

b) Pomocí převodních vztahů:

$$c_M = \frac{n_{látka}}{V_{roztok}} = \frac{\frac{m_{látka}}{M_{látka}}}{\frac{m_{roztok}}{\rho_{roztok}}} = \frac{m_{látka}}{m_{roztok}} \cdot \frac{\rho_{roztok}}{M_{látka}} = w_{látka} \cdot \frac{\rho_{roztok}}{M_{látka}} \quad [\frac{mol}{l}]$$

a pro obrácený převod:

$$w_{látka} = c_M \cdot \frac{M_{látka}}{\rho_{roztok}}$$

Pozor na jednotky!

Molární koncentrace látky c_M je definována v jednotkách ***mol/dm³***, molární hmotnost rozpuštěné látky $M_{látka}$ v jednotkách ***g/mol***. Hustotu roztoku ($\rho_{roztoku}$) proto musím buď vyjádřit v jednotkách ***g/dm³***, nebo dosadím-li za hustotu roztoku v jednotkách ***g/cm³*** musím hustotu, a tedy i rovnici vynásobit faktorem **10³**.

Při dosazování $\rho_{roztoku}$ v jednotkách ***g/cm³*** tedy získám rovnici:

$$c_M = w_{látka} \cdot \frac{\rho_{roztok}}{M_{látka}} \cdot 10^3$$

$$w_{látka} = c_M \cdot \frac{M_{látka}}{\rho_{roztok}} \cdot 10^{-3}$$

Dodatek:
rekapitulace
úvahou: *w* → *c_M*

Máme 3% vodný roztok (*w*=0,3) NaCl o hustotě *ρ*=1,2 g/ml. Jaká je jeho molární koncentrace?
M(NaCl) = 58 g/mol

3% roztok znamená, že máme 3 g látky ve 100 g roztoku, nebo-li v 97 g vody.

látka	***roztok***	***voda***
m_{NaCl} = 3 g	m_{roztok}=100 g	m_{voda}=97 g
1. známe hmotnost čisté látky (m_{NaCl}), známe i molární hmotnost látky *M*(NaCl) = 58 g/mol, můžeme si vypočítat, jaké máme látkové množství NaCl v roztoku: $n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} \quad [mol]$ $n_{NaCl} = \frac{3}{58} = 0{,}0517 mol$	**2.** známe hmotnost roztoku (m_{roztok}), známe i hustotu roztoku ρ=1,2 g/ml, můžeme tedy vypočítat objem roztoku V_{roztok}: $V_{roztok} = \frac{m_{roztok}}{\rho_{roztok}} \quad [ml]$ $V_{roztok} = \frac{100}{1.2} = 83ml = 0{,}083l$ =	Pro výpočet molární koncentrace údaj nepotřebujeme.
3. nyní již můžeme vypočítat molární koncentraci NaCl. Za objem roztoku nezapomeneme dosadit v litrech (dm^3)! $c_M = \frac{n_{NaCl}}{V_{roztok}} = \frac{0{,}0517}{0{,}083} \frac{mol}{l} = 0{,}62 \frac{mol}{l} = 0{,}62M$		

úvahou: *c_M* → *w*

opět vysvětlení na konkrétním případě:
Máme 0,62M vodný roztok NaCl o hustotě *ρ*=1,2 g/ml. Jaký je hmotnostní zlomek NaCl?
M(NaCl) = 58 g/mol

0,62M roztok znamená, že máme 0,62 molů látky v 1 l roztoku

látka	***roztok***	***voda***
n_{NaCl}=0,62 mol	V_{roztok}=1 dm^3	
1. známe látkové množství čisté látky (n_{NaCl}), známe i molární hmotnost látky *M*(NaCl) = 58 g/mol, můžeme si vypočítat, jaká je hmotnost čistého NaCl v roztoku: $m_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot M_{NaCl} \quad [g]$ $m_{NaCl} = 0{,}62 \cdot 58 = 35{,}96g$	**2.** známe objemroztoku (V_{roztok}, dosadíme v ml, chceme-li pak hustotu dosadit v g/ml), známe i hustotu roztoku ρ=1,2 g/ml, můžeme tedy vypočítat hmotnost roztoku m_{roztok}: $m_{roztok} = V_{roztok} \cdot \rho_{roztok} \quad [g]$ $m_{roztok} = 1000 * 1{,}2 = 1200g$ =	Pro výpočet hmotnostního zlomku údaj nepotřebujeme.
3. nyní již můžeme vypočítat hmotnostní zlomek NaCl. $w_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{roztok}} = \frac{35{,}96}{1200} = 0{,}03 \approx 3\%$		

1.8.2 w ↔ cm

Přepočet hmotnostních procent (hmotnostního zlomku) na molální koncentraci (molalitu) a opačně

a) Pomocí převodních vztahů:

$$c_m = \frac{n_{látka}}{m_{rozp.}} = \frac{\frac{m_{látka}}{M_{látka}}}{m_{roztok} - m_{látka}} = \frac{m_{látka}}{m_{roztok} - m_{látka}} \cdot \frac{1}{M_{látka}} = \frac{m_{látka}}{m_{roztok} \cdot (1 - \frac{m_{látka}}{m_{roztok}})} \cdot \frac{1}{M_{látka}} = \frac{w_{látka}}{1 - w_{látka}} \cdot \frac{1}{M_{látka}} \quad [\frac{mol}{kg}]$$

kde $m_{rozp.}$ *je hmotnost rozpouštědla.*
Pro obrácený převod:

$$w_{látka} = \frac{M_{látka} \cdot c_m}{1 + M_{látka} \cdot c_m}$$

Pozor na jednotky!

Molita c_m je definována v jednotkách ***mol/kg* rozpouštědla**, molární hmotnost rozpuštěné látky $M_{látka}$ v jednotkách ***g/mol***. Abychom získali molalitu v jednotkách mol/kg musíme si předem převést molární hmotnost látky z ***g/mol*** na ***kg/mol*!** Nebo musíme, podobně jako u molární koncentrace, použít ve vzorci přepočítávací faktor 10^3.

Při dosazování ***M*** v jednotkách ***g/mol*** tedy získám rovnici:

$$c_m = \frac{w_{látka}}{1 - w_{látka}} \cdot \frac{10^3}{M_{látka}} \quad [\frac{mol}{kg}]$$

$$w_{látka} = \frac{M_{látka} \cdot c_m}{10^3 + M_{látka} \cdot c_m}$$

b) úvahou: $w \rightarrow c_m$

nejlépe vysvětlíme opět na výše uvedeném na konkrétním příkladě:

Máme 3% vodný roztok (w=0,3) NaCl o hustotě ρ=1,2 g/ml. Jaká je jeho molalita? M(NaCl) = 58 g/mol

3% roztok znamená, že máme 3 g látky ve 100 g roztoku, nebo-li v 97 g vody.

látka	***roztok***	***voda***
m_{NaCl}=3 g	m_{roztok}=100 g	m_{voda}=97 g
1. známe hmotnost čisté látky (m_{NaCl}), známe i molární hmotnost látky M(NaCl) = 58 g/mol, můžeme si vypočítat, jaké máme látkové množství NaCl v roztoku: $n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} \quad [mol]$ $n_{NaCl} = \frac{3}{58} = 0{,}0517 mol$	Pro výpočet molality údaj nepotřebujeme.	**2.** hmotnost rozpouštědla nepotřebujeme vypočítávat, známe jej – 97 g. Jen nesmíme zapomenout před dosazením do rovnice pro výpočet molality převést **g** na **kg.**
3. nyní již můžeme vypočítat molální koncentraci (molalitu) NaCl. Za hmotnost rozpouštědla dosadíme v jednotkách **kg.** $c_m = \frac{n_{NaCl}}{m_{rozp.}} = \frac{0{,}0517}{0{,}097} \frac{mol}{kg} = 0{,}53 \frac{mol}{kg}$		

Pro přepočet *w* na c_m tedy nepotřebujeme znát hustotu roztoku!

c) úvahou: $c_m \rightarrow w$

opět vysvětlení na konkrétním případě:

Máme vodný roztok NaCl o molální koncentraci 0,53 mol/kga hustotě ρ=1,2 g/ml. Jaký je hmotnostní zlomek NaCl? M(NaCl) = 58 g/mol

0,53 mol/kg roztok znamená, že máme 0,53 molů látky v 1 kg rozpouštědla, tedy vody

látka	***roztok***	***voda***
n_{NaCl}=0,53 mol		m_{voda}=1 kg = 1000 g
1.známe látkové množství čisté látky (n_{NaCl}), známe i molární hmotnost látky M(NaCl) = 58 g/mol, můžeme si vypočítat, jaká je hmotnost čistého NaCl v roztoku: $m_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot M_{NaCl} \quad [g]$ $m_{NaCl} = 0{,}53 \cdot 58 = 30{,}74 g$	**3.**hmotnost roztoku: $m_{roztok} = m_{NaCl} + m_{voda} \quad [g]$ $m_{roztok} = 35{,}96 + 1000 = 1035{,}96 \quad [g]$	**2.**hmotnost vody známe ze zadání příladu.
3.nyní již můžeme vypočítat hmotnostní zlomek NaCl. $w_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{roztok}} = \frac{30{,}74}{1035{,}96} = 0{,}03 \quad \approx 3\%$		

1.8.3 $c_M \leftrightarrow c_m$

Převod mezi molární a molální koncentrací.

a) Pomocí převodních vztahů:

$$c_m = \frac{n_{látka}}{m_{rozp.}} = \frac{c_M \cdot V_{roztok}}{m_{roztok} - m_{látka}} = \frac{c_M \cdot V_{roztok}}{\rho_{roztok} \cdot V_{roztok} - c_M \cdot V_{roztok} \cdot M_{látka}} = \frac{c_M}{\rho_{roztok} - c_M \cdot M_{látka}} \quad [\frac{mol}{kg}]$$

Protože je molalita definována v jednotkách **mol/kg** musíme hustotu roztoku dosadit v jednotkách **kg/dm³**a molární hmotnost v jednotkách **kg/mol**, nebo, chci-li za hutotu roztoku dosazovat v jednotkách **g/cm³** a za molární hmotnost v jednotkách g/mol, musím si vzorec upravit do následující podoby (1 kg/dm³= 1 g/cm³):

$$\boxed{c_m = \frac{c_M}{\rho_{roztok} - c_M \cdot M_{látka} \cdot 10^{-3}} \quad [\frac{mol}{kg}]}$$

Obrácené převody si jistě vyjádříte :o).

b) úvahou: $c_M \rightarrow c_m$

nejlépe vysvětlíme opět na výše uvedeném na konkrétním příkladě:

Máme 0,62M vodný roztok NaCl o hustotě ρ=1,2 g/ml. Jaká je jeho molalita?M(NaCl) = 58 g/mol

0,62 M roztok znamená, že máme 0,62 molů čistého NaCl v 1 l (1000 ml) roztoku

látka	***roztok***	***voda***
n_{NaCl}=0,62 mol	V_{roztok}=1 l = 1000 ml	m_{voda}=?
1.látkové množství NaCl známe. Použijeme jej ještě pro výpočet hmotnosti NaCl v roztoku: $m_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot M_{NaCl} \quad [g]$ $m_{NaCl} = 0{,}62 \cdot 58 = 35{,}96g$	**2.**pomocí hustoty si přepočítáme hmotnost roztoku: $m_{roztok} = \rho_{roztok} \cdot V_{roztok} \quad [ml]$ $m_{roztok} = 1{,}2 \cdot 1000 = 1200g$	**2.**hmotnost rozpouštědla m_{voda}vypočítáme : $m_{voda} = m_{roztok} - m_{NaCl} \quad [g]$ $m_{voda} = 1200 - 35{,}96 = 1164g$
3.nyní již můžeme vypočítat molální koncentraci (molalitu) NaCl. Za hmotnost rozpouštědla dosadíme v jednotkách **kg.** $c_m = \frac{n_{NaCl}}{m_{rozp.}} = \frac{0{,}62}{1{,}164} \frac{mol}{kg} = 0{,}53 \frac{mol}{kg}$		

c) úvahou: $c_m \rightarrow c_M$

Máme vodný roztok NaCl o molální koncentraci 0,53 mol/kg a hustotě ρ=1,2 g/ml. Jaká je jeho molalita?M(NaCl) = 58 g/mol

0,53 mol/kg roztok znamená, že máme 0,53 molů látky v 1 kg rozpouštědla, tedy vody

látka	***roztok***	***voda***
n_{NaCl} = 0,53 mol		m_{voda}=1 kg = 1000 g
1. známe látkové množství čisté látky (n_{NaCl}). Pro výpočet objemu roztoku (viz bod 3) potřebujem znát i hmotnost NaCl (m_{NaCl}). $m_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot M_{NaCl} \quad [g]$ $m_{NaCl} = 0{,}53 \cdot 58 = 30{,}74g$	**3.** vypočítáme hmotnost roztoku m_{roztok} a potom i jeho objem V_{roztok} (pozor na jednotky): $m_{roztok} = m_{NaCl} + m_{voda} \quad [g]$ $m_{roztok} = 30{,}74 + 1000 = 1030{,}74g$ $V_{roztok} = \frac{m_{roztok}}{\rho_{roztok}} = \frac{1030{,}74}{1{,}2} = 858{,}95ml$	**2.** hmotnost vody známe ze zadání příladu.
3. nyní již můžeme vypočítat molární koncentraci NaCl. Pozor – za objem roztoku dosazujeme v litrech (dm³)! $c_M = \frac{n_{NaCl}}{V_{roztok}} = \frac{0{,}53}{0{,}859}\frac{mol}{dm^3} = 0.62\ M$		

2 Míšení a ředění roztoků

2.1 Směšovací rovnice

Míšení roztoků = smíchání dvou a více roztoků **stejné látky** (iontu, částice) **o různých koncentracích**

- Odvození směšovacích rovnic vychází z faktu, že výsledný roztok je sumou všech množství dané látky přidané v jednotlivých roztocích. Toto množství můžeme vyjádřit buď pomocí látkového množství nebo hmotnosti čisté látky v jednotlivých roztocích
- odvození tzv. **směšovacích rovnic** (pro dva míšené roztoky, ale obecně lze analogicky odvodit rovnici pro x roztoků)

c_M – molární koncentrace (zachování látkového množství)	**w – hmotnostní zlomek (hmotnostní %)** (zachování hmotnosti čisté složky)
$n_1 + n_2 = n_3$,	$m_1 + m_2 = m_3$
kde n_1, n_2 jsou látková množství čisté složky v 1. a 2. smíchávaném roztoku a n_3 ve výsledném roztoku.	kde m_1, m_2 jsou hmotnosti čisté složky v 1. a 2. smíchávaném roztoku a m_3 ve výsledném roztoku.
Za látková množství (n_i) dosadíme z výrazu pro molární koncentraci:	Za hmotnosti čistých složek (m_i) dosadíme z výrazu pro hmotnostní zlomek:
$c_{Mi} = \frac{n_i}{V_i}$,	$w_i = \frac{m_i}{m_{*i}}$,
, kde V_i je objem roztoku	kde m_{*i} je hmotnost daného roztoku
$c_{M1} \cdot V_1 + c_{M2} \cdot V_2 = c_{M3} \cdot V_3$	$w_1 \cdot m_{*1} + w_2 \cdot m_{*2} = w_3 \cdot m_{*3}$
$V_3 = V_1 + V_2$ je objem výsledného roztoku (neuvažujeme objemovou kontrakci)	$m_{*3} = m_{*1} + m_{*2}$ je hmotnost výsledného roztoku (platí vždy bez ohledu na objemovou kontrakci)

- Poznámka: roztok 2 může být čisté rozpouštědlo. Potom za daný roztok dosazujeme c_M=0 nebo w = 0 (čisté rozpouštědlo neobshuje žádnou látku) a získáme tak zřeďovací rovnici (viz níže)

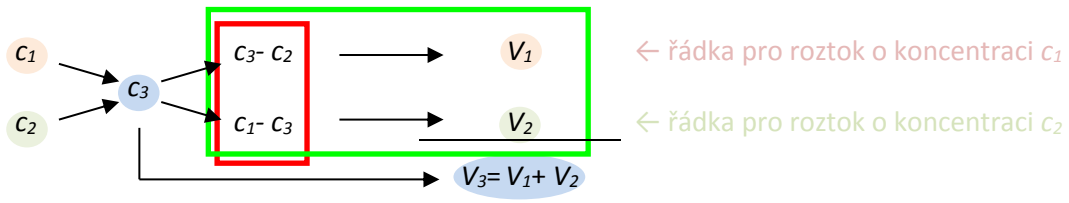
Ředění roztoků

- ředit roztok = přidání dalšího množství rozpouštědla bez přidání dalšího množství rozpuštěné látky
- množství čisté látky v prvním a naředěném roztoku zůstává konstantní
- směšovací rovnice jsou stejné jako při míšení roztoků – jen je nutno si uvědomit, že v přidávaném roztoku (2) se jedná o čisté rozpouštědlo a tudíž je koncentrace látky nulová - c_M=0 nebo w = 0, rovnice lze tedy vyjádřit ve zkráceném tvaru:

c_M – molární koncentrace (zachování látkové množství)	**w – hmotnostní zlomek (hmotnostní %)** (zachování hmotnosti čisté složky)
$n_1 = n_2$	$m_1 = m_2$
$c_{Mi} = \frac{n_i}{V_i}$	$w_i = \frac{m_i}{m_{*i}}$
$c_{M1} \cdot V_1 = c_{M2} \cdot V_2$	$w_1 \cdot m_{*1} = w_2 \cdot m_{*2}$
kde $V_2 = V_1 + V_{rozpouštedlo}$	kde $m_{*2} = m_{*1} + m_{rozpouštědlo}$

2.2 Křížové pravidlo:

2.2.1 Molární koncentrace c_M



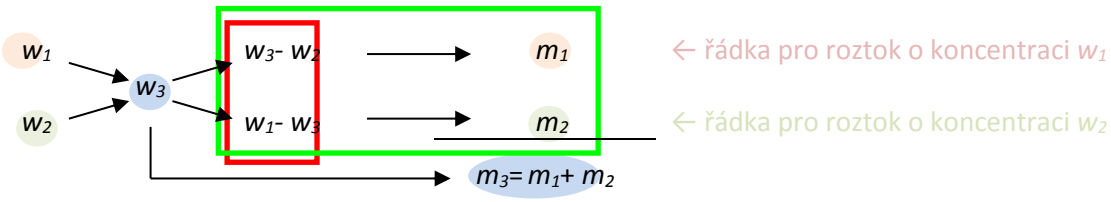
- pozice c_1 .... nejvyšší koncentrace (ta, kterou ředím)
- pozice c_2 .... nejnižší koncentrace (případně voda (pak $c_2 = 0$) – t.j. tou, kterou ředím)
- pozice c_3 .... koncentrace výsledná (získaná buď po míšení nebo po ředění)
- červený rámeček – udává poměry, ve kterých je nutno smíchat roztoky o koncentraci c_1 a c_2 (případně c_1 a vodu ($c_2 = 0$) při ředění). Číslo (c_3- c_2) odpovídá poměrnému množství roztoku c_1, číslo (c_1- c_3) odpovídá poměrnému množství roztoku c_2.
- v případě, že potřebujeme znát přesná množství, využijeme pro přepočet poměry v zeleném rámečku – máme zde přímou úměru mezi rozdíly koncentrací a objemy míchaných roztoků V_1 a V_2:

$$\frac{c_3 - c_2}{c_1 - c_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

poznámka – v případě, že neznáme jeden z objemů V_1 nebo V_2, ale známe objem výsledného roztoku V_3, použijeme pro vyjádření objemu daného roztoku rovnici $V_3 = V_1 + V_2$

2.2.2 Hmotnostní zlomek w

- křížové pravidlo se používá stejně jako u molárních koncentrací s jediným rozdílem – do poměrů se nedávají objemy roztoků, ale jejich HMOTNOSTI. Křížové pravidlo tedy vypadá následovně:

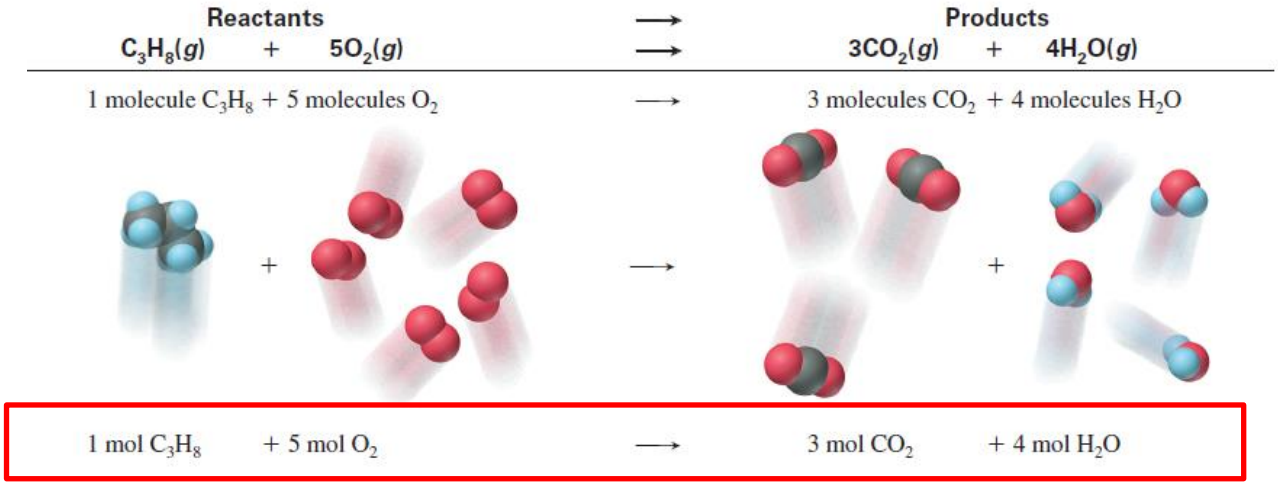


$$\frac{w_3 - w_2}{w_1 - w_3} = \frac{m_1}{m_2}$$

3 Opakování SŠ – výpočty z chemických rovnic

Výpočet z chemických rovnic

1. Výpočet hmotností reagujících látek



1. Znám-li počty reagujících molekul – znám i množství reagujících látek v gramech (přepočítám si to pomocí molárních hmotností):

   $M(C_3H_8)$=44 g/mol $M(O_2)$=32 g/mol $M(CO_2)$=44 g/mol $M(H_2O)$=18 g/mol

2. Vynásobím-li molární hmotnosti látkovými množstvími (stechiometrickými koeficienty) z rovnice, dostanu poměry hmotností, ve kterých látky reagují (kontrolou je, že celková hmotnost výchozích látek se musí rovnat hmotnosti produktů) – hodnoty jsou zapsány do sloupečků pod příslušné sloučeniny:

1 x 44 g	5 x 32 g/mol	3 x 44 g/mol	4 x 18 g/mol
44 g C_3H_8	**160 g O_2**	**132 g CO_2**	**72 g H_2O**

Nyní již vím, že ze 44 g propanu mohu získat 132 g oxidu uhličitého. Jakákoli jiná množství si mohu přepočítat pomocí trojčlenky.

3. Mohu tedy například přepočítat, kolik gramů kyslíku musí zreagovat, aby vzniklo např. 500 g CO_2

   x g O_2 500 g CO_2

$$x = \frac{500 \times 160}{132} = \mathbf{606\ g}$$

4. Dále nás může například zajímat, jaký objem kyslíku (za normálních podmínek – tj. tlaku 101 325 Pa a teploty 273,16 K) musí zreagovat, aby vzniklo 500 g CO_2. Využiji toho, že vím, že za těchto podmínek **1 mol jakéhokoli plynu** (ideálního) zaujímá objem **22,4 dm³** (kdyby se jednalo o jiný tlak nebo teplotu, vypočítáme objem pomocí stavové rovnice ideálního plynu – bude dále). Víme, že nám vzniklo 606 g kyslíku, snadno tedy dopočítáme, kolik je to molů:

   počet molů O_2 (nebo-li látkové množství *n*) vypočítám:

$$n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} = \frac{606\ g}{32\ g/mol} = \mathbf{18.94\ mol}$$

A pomocí další trojčlenky přepočítám látkové množství kyslíku na objem:

1 mol ..... 22,4 dm^3

18,94 mol x

$$x = \frac{18{,}93 \times 22{,}4}{1} = \mathbf{424{,}0\ dm^3}$$

Jestliže počítáme složitější příklady, kde například známe molární koncentraci a objem jedné látky a chceme zjistit spotřebu jiné látky, **VŽDY vycházíme z poměrů reagujících látek buď v molech nebo v gramech**, tak jak nám více vyhovuje.

3.1 Řešené příklady z učebnice SŠ

Příklad č.1

Kolik gramů kyseliny šťavelové (organická kyselina, $C_2H_2O_4$) bylo v roztoku, jestliže se na její oxidaci (rozuměj rozklad na CO_2) spotřebovalo 19 cm^3 0,02M roztoku manganistanu draselného ($KMnO_4$).

Nejprve vždy potřebujeme vyčíslenou rovnici, abychom věděli, v jakých poměrech látky spolu reagují:

5 $C_2H_2O_4$	**+ 2 $KMnO_4$**	**+ 3 H_2SO_4**	**→**	**K_2SO_4**	**+ 2 $MnSO_4$**	**+ 10 CO_2**	**+ 8 H_2O**

reagující látková množství jsou tedy:

5 mol	**2 mol**	**3 mol**	**→**	**1 mol**	**2 mol**	**10 mol**	**8 mol**

nyní se vyplatí si pod látku, o které něco vím, zapsat, co vše o ní vím. V tomto případě je to $KMnO_4$. Objem rovnou převedu na litry (dm^3), neboť molární koncentrace má jednotky mol/dm^3, zkráceně M. Zapíšu si i to, co mám vypočítat (hmotnost kys. šťavelové v gramech):

m= x g	**V=0,019 dm^3** **c=0,02M**						

Existuje několik různých postupů, jak se dobrat výsledku, ale asi nejjednodušší je, že si zjistíme, kolik molů $KMnO_4$ nám vlastně zreagovalo, pak si trojčlenkou přepočítáme, kolika molům kys. šťavelové to odpovídá a pak toto látkové množství kyseliny šťavelové přepočítáme pomocí molární hmotnosti na skutečnou spotřebovanou hmotnost v gramech.

Výpočet látkového množství $KMnO_4$ – vyjdeme ze vzorečku molární koncentrace: $c = \frac{n}{V}$

	$n = c \cdot V =$ $= 0{,}02 \cdot 0{,}019 =$ $= \mathbf{0{,}00038\ mol}$						

Víme tedy, že nám zreagovalo 0,00038 molů $KMnO_4$. Nyní přepočítáme látkové množství kys. šťavelové *pomocí trojčlenky (červená látková množství):*

$n = y\ mol$ $y = \frac{5 \cdot 0{,}00038}{2}$ $= \mathbf{0{,}00095\ mol}$	**0,00038 mol**						

V posledním kroku spočítáme, kolik gramů je vlastně 0,00095 molů kyseliny šťavelové. Její molární hmotnost je M($C_2H_2O_4$)=90 g/mol

$$m = n \cdot M = 0{,}00095 \cdot 90 = \mathbf{0{,}0855\ g = 8{,}6 \cdot 10^{-2} g}$$

V roztoku bylo $8{,}6 \cdot 10^{-2} g$ kyseliny šťavelové.

Příklad č.2

Vypočítejte, kolik cm^3 (neboli ml) 1M roztoku NaOH bude potřeba k neutralizaci 15 cm^3 2% roztoku HCl (ρ=1,008 $g \cdot cm^{-3}$).

Postup:

Nejprve si sestavím rovnici a zjistím, v jakých poměrech látky reagují. Jde o neutralizaci, takže vzniká sůl a voda.

NaOH	+ HCl	→	NaCl	+ H_2O

Rovnice je vyčíslená – reaguje 1 mol NaOH s 1 molem HCl:

1 mol	**1 mol**	→	1 mol	1 mol

Zapíšu si pod látky, co vím o množství ze zadání:

V = ? ml **c=1M**	**w=0,02 (2%)** **V=15 ml** **ρ=1,008 $g \cdot cm^{-3}$**			

U HCl znám hmotnostní zlomek, hustotu a spotřebovaný objem. Není tedy problém zjistit, kolik molů kyseliny mi vlastně zreagovalo.

Pomocí hustoty $\rho = \frac{m}{V}$ vypočítám hmotnost roztoku. Protože je hustota v $g.cm^{-3}$, musím za objem dosadit v cm^3 (neboli v ml) a hmotnost dostanu v gramech:

	$\boldsymbol{m_{rozt.}} = \rho \cdot V =$ $= 1{,}008 \cdot 15 =$ $= \mathbf{15{,}12\ g}$			

Nyní vím, že jsme spotřebovalai 15,12 g 2% roztoku. Abychom mohli zjistit, kolik molů kyseliny jsme spotřebovali, musíme si nejprve vypočítat kolik gramů ČISTÉ (tzn. 100%) bylo v roztoku obsaženo, neboť zředěný 2% roztok obsahuje kromě HCl i vodu. Buď si pomůžeme vzorečkem pro hmotnostní zlomek ($w_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{m_{rozt.}}$) nebo trojčlenkou. Nezapomenout, že do vzorečku musíme za *w* dosazovat zlomek (tj. procenta podělená 100), nikoli procenta!

Vzorečkem:

	$\boldsymbol{m_{HCl}} = m_{roz.} \cdot w_{HCl}$ $= 15{,}12 \cdot 0{,}02 =$ $= \mathbf{0{,}3024\ g}$			

Trojčlenkou:

2% roztok znamená, že mám 2 g čisté HCl ve 100 g roztoku:

2 g ..... 100 g

x g ..... 15,12 g $\qquad x = \frac{2 \cdot 15{,}12}{100} = 0{,}3024\ g$

Znám-li hmotnost čisté spotřebované kyseliny, znám i látkové množství (molární hmotnost znám vždy – je to tabelovaná hodnota - M(HCl)=36,5 g/mol.

	$\boldsymbol{n_{HCl}} = \frac{m_{HCl}}{M} =$ $= \frac{0{,}3024}{36{,}5} =$ $= 0{,}00828\ mol$			

Teď už trojčlenkou pomocí stechiometrických koeficientů (červené hodnoty výše) přepočítáme látkové množství HCl na látkové množství NaOH – protože reaguje dle rovnice 1 mol s 1 molem, jsou látková množtví stejná.

$$\boldsymbol{n_{HCl} = n_{NaOH} = 0,00828\ mol}$$

Můžeme tedy rovnou vypočítat spotřebovaný objem 1M NaOH (pomocí vzorečku nebo pomocí trojčlenky – viz minulý příklad). Počítám-li pomocí vzorečku, dostanu objem v litrech (dm^3).

$V = \frac{n}{c} = \frac{0,00828}{1}$ $= 0,00828\ dm^3$ $= \boldsymbol{8,28\ cm^3}$				

Trojčlenkou: 1M roztok znamená, že mám 1 mol čisté látky v 1000 ml roztoku (v 1 litru):

1 mol ..... 1000 ml

0,00828 mol ..... x ml x = 0,00828 · 1000 = **8,28 ml**

Bude tedy potřeba 8,28 ml NaOH.

4 Hmotnostní úbytek jádra

4.1 Hmotnostní úbytek (defekt) jádra a vazebná energie jádra

Opakování pojmů:

- ***atomová hmotnostní jednotka m_u*** je definována jako 1/12 hmotnosti klidové hmotnosti atomu uhlíku ${}^{12}_{6}C$ v základním stavu a nevázaného chemickými vazbami.

  m_u=1,6606.10^{-27} kg

- relativní atomová hmotnost atomu (A_r), částice, iontu, jádra... udává, ***kolikrát je*** klidová ***hmotnost*** dané částice (atomu, jádra atd.) ***větší než je atomová hmotnostní jednotka m_u***

  $$A_r = \frac{m}{m_u} \quad [\frac{kg}{kg}]$$

  proto hmotnost *m* atomu (částice) v kg lze vypočítat pomocí tabelovaných hodnot A_r:

  $$m = A_r \cdot m_u \quad [kg]$$

  Poznámka:
  - Avogadrova konstanta N_A představuje 1 mol částic, což je takové množství částic, kolik je atomů ve 12 g isotopu uhlíku
  - z definice N_A a m_u vyplývá, že číselná hodnota zlomku 1/N_A se rovná hmotnostní jednoce vyjádřené v [g].

- Jádro atomu je tvořeno protony (p) a neutrony (n). Obal atomu je tvořen elektrony (e). Dohledáme-li hmotnosti jednotlivých elementárních částic, zjistíme, že se hmotnost atomu (*m*) neshoduje s prostým součtem hmotností všech elementárních částic v atomu

m_p=1,6726.10^{-27} kg	Z ... protonové číslo (počet protonů a elektronů)
m_n=1,6749.10^{-27} kg	A ... nukleonové číslo (počet protonů + neutronů)
m_e=9,1091.10^{-31} kg	N ... neutronové číslo (počet neutronů)

$$Z \cdot m_p + N \cdot m_n + Z \cdot m_e > A_r \cdot m_u$$

- nebo-li, při vzniku atomového jádra z protonů a neutronů dochází k úbytku hmotnosti (hmotnostnímu defektu jádra) *Δm*.
- chybějící hmotou (hmotnost) je možno přepočítat pomocí Einsteinova vztahu na uvolněnou energii *E*:

  $$E = m \cdot c^2$$

  která se v tomto případě označuje jako **vazebná energie jádra ε_j** se vypočítá pomocí Einsteinova vztahu:

  $$\varepsilon_j = \Delta m \cdot c^2,$$

  kde *c* je rychlost světla (*c* = 2,9979·10^8 m/s)

4.2 Výpočet hmotnostního úbytku jádra:

Tento hmotnostní úbytek jádra $\Delta\boldsymbol{m}$ můžeme vypočítat dle některého z následujících vztahů (všechny vztahy samozřejmě vyjadřují totéž).

$A_r(\,jádro)$ označuje relativní atomovou hmotnost jádra, t.j. atomu bez elektronů

a) pomocí hmotností protonů, neutronů vyjádřených v kg

hmotnost všech elektronů v atomu $\sum m_e$

$$\Delta\boldsymbol{m} = Z \cdot m_p + N \cdot m_n + Z \cdot m_e - A_r \cdot m_u =$$

$$= Z \cdot m_p + N \cdot m_n - m_{jádra} =$$

tabelovaná hmotnost celého atomu

$$= Z \cdot m_p + N \cdot m_n - A_r(jádro) \cdot m_u$$

hmotnost všech protonů v jádře $\sum m_p$

hmotnost všech neutronů v jádře $\sum m_n$

hmotnost jádra atomu (tj. atomu bez elektronového obalu)

b) pomocí relativních hmotností protonů ($A_r(p)$), neutronů ($A_r(n)$). Platí $m_p = A_r(p) \cdot m_u$ atd.

$$\Delta\boldsymbol{m} = Z \cdot A_r(p) \cdot m_u + N \cdot A_r(n) \cdot m_u + Z \cdot A_r(e) \cdot m_u - A_r \cdot m_u =$$

$$= (Z \cdot A_r(p) + N \cdot A_r(n) + Z \cdot A_r(e) - A_r) \cdot m_u =$$

$$= (Z \cdot A_r(p) + N \cdot A_r(n) - Z \cdot A_r(jádro)) \cdot m_u =$$

4.3 Výpočet energie uvolněné jadernou reakcí

Příklad ze cvičení:

Štěpení uranu ${}^{235}_{92}U$ může probíhat dle rovnice:

$${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{140}_{56}Ba + {}^{93}_{36}Kr + 3{}^{1}_{0}n$$

Vypočítejte energii uvolněnou při rozštěpení 1g ${}^{235}_{92}\mathrm{U}$.

Způsobů výpočtu je několik – všechny však vychází z faktu, že má-li se při štěpení ${}^{235}_{92}U$ uvolňovat energie, musí se "ztrácet" část hmotnosti a na základě Einstainova vztahu $E = \Delta m \cdot c^2$ přeměňovat na energii. T.j. součet hmotností částic na levé straně rovnice musí být větší než na straně pravé.

Postup:

1/ vyčíslení rovnice – součet všech protonových čísel a součet všech nukleonových čísel vlevo a v pravo se musí rovnat (nezapomenout násobit stechiometrickými koeficienty)

2/ výpočet uvolněné energie (úbytku hmoty při proběhnutí jaderné reakce). Mohu postupovat dvěma způsoby – buď výpočtem přes 1 rozštěpené jádro uranu, nebo přes 1 mol jader. Pozor na jednotky, ve kterých pak úbytek hmotnosti získám!!!

- při štěpení 1 jádra uranu

$$\Delta m = [m({}^{235}_{92}\mathrm{U}) + m_n] - [m({}^{140}_{56}\mathrm{Ba}) + m({}^{93}_{36}\mathrm{Kr}) + 3 \cdot m_n] =$$

$$= \left\langle [\mathrm{A_r}({}^{235}_{92}\mathrm{U}) + \mathrm{A_r}(\mathrm{n})] - [\mathrm{A_r}({}^{140}_{56}\mathrm{Ba}) + \mathrm{A_r}({}^{93}_{36}\mathrm{Kr}) + 3 \cdot \mathrm{A_r}(\mathrm{n})] \right\rangle \cdot m_u \quad [kg]$$

- při štěpení 1 molu jader uranu (víme, že A se číselně rovná A_r, jen má navíc jednotku g/mol)

$$\Delta m^* = [\mathrm{A}({}^{235}_{92}\mathrm{U}) + \mathrm{A}(\mathrm{n})] - [\mathrm{A}({}^{140}_{56}\mathrm{Ba}) + \mathrm{A}({}^{93}_{36}\mathrm{Kr}) + 3 \cdot \mathrm{A}(\mathrm{n})] \quad [g/mol]$$

Následně přepočítáme trojčlenkou hmotnostní úbytek štěpení z 1 jádra (popř. 1 molu jader) uranu na 1 g uranu:

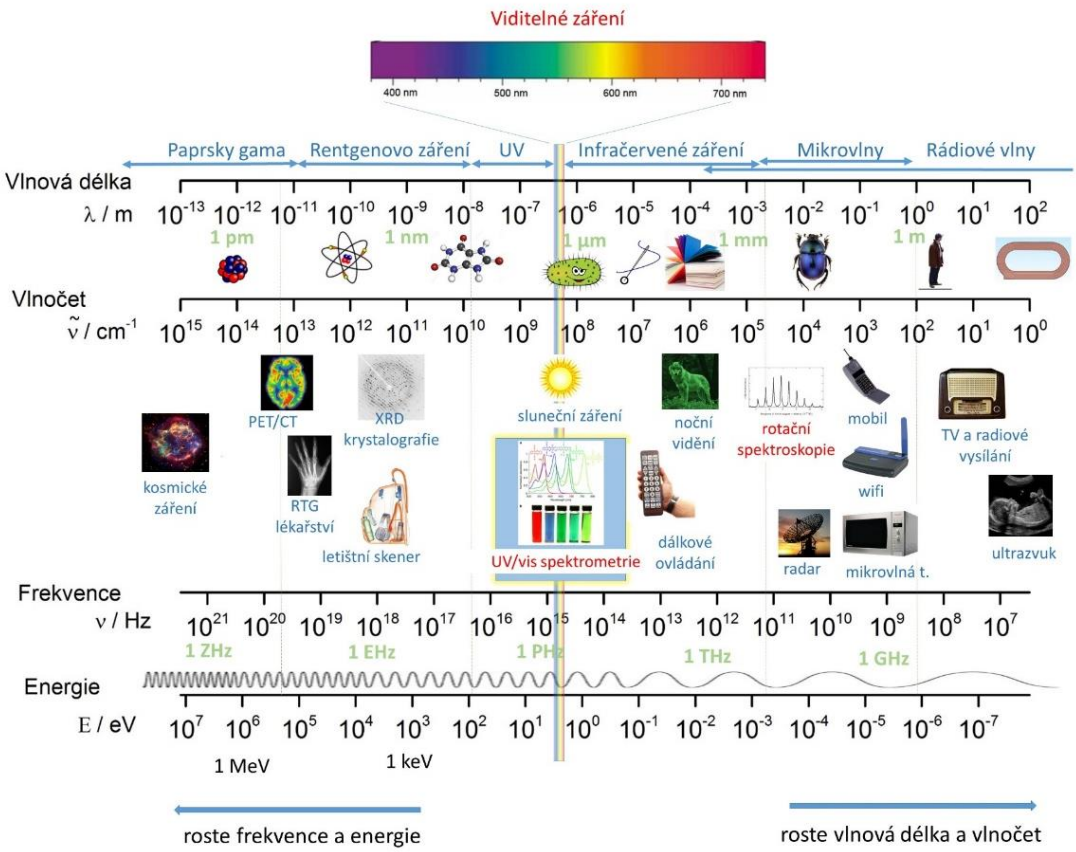
Látkové množství *n* v 1 g uranu: $n = \frac{m}{A} = \frac{1g}{A({}^{235}_{92}U)}$

Uvolněnou energii poté vypočítáme pomocí Einsteinova vztahu $E = \Delta m \cdot c^2$ (!!! abychom získali hodnotu energie v [J], je nutno dosadit za *Δm* v [kg].

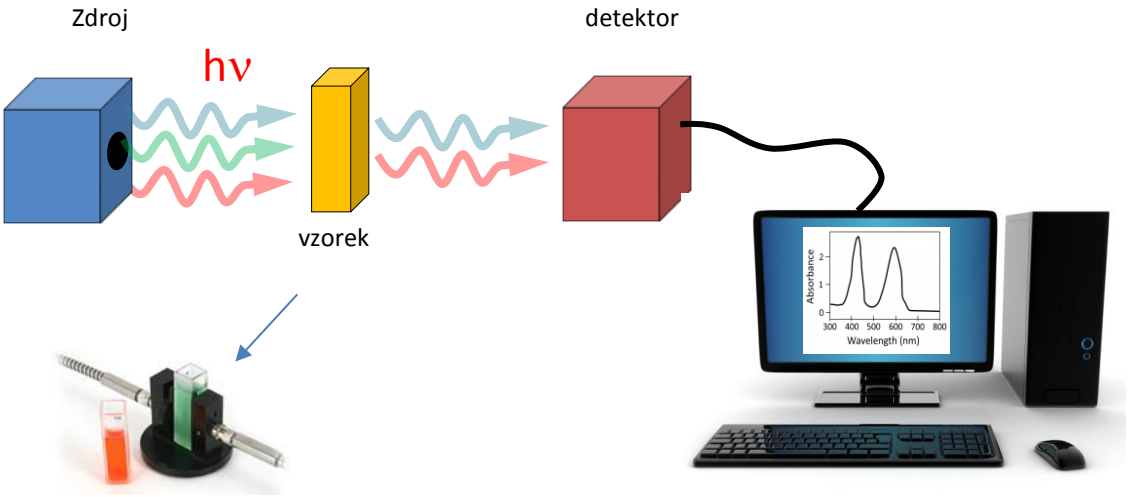
5 UV/vis spektrofotometrie - Lambert-Beerův zákon

Tento text nenahrazuje učebnice, je jen krátkým úvodem do problematiky UV/vis spektrofotometrie.

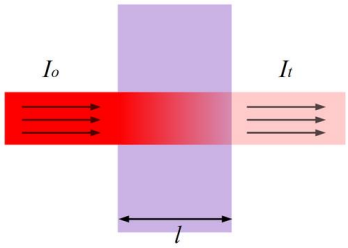
Z celého elektromagnetického spektra záření, tak jak je uvedeno na obrázku, nás ve spektrofotometrii zajíma oblast přibližně 190 – 1100 nm, tedy UV, viditelná až blízká infračervená oblast spektra, ve které pracuje většina dnešních spektrofotometrů



Spektrofotometry pracují na principu absorpce části záření, kterým je vzorek osvětlován (velmi zjednodušené schéma je na obrázku níže). Záření vycházející ze zdroje dopadá na vzorek (často kyvetu naplněnou měřeným roztokem), část záření je absorbováno (v našem případě záření odpovídající "zeleným" fotonům), zbytek vzorkem prochází a dopadá na detektor:



Pro každou vlnovou délku vyhodnotí detektor intenzitu záření I_t, které prošlo vzorkem. Jestliže známe pro stejnou vlnovou délku intenzitu záření dopadající na vzorek (I_0), můžeme vypočítat podíl prošlé intenzity ku dopadající a získáme tak veličinu **transmitanci *T*.**



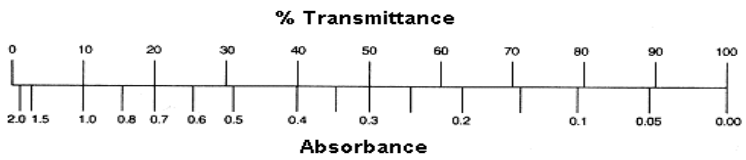
$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Správně bychom měli psát k transmitanci i údaj o vlnové délce, pro kterou je stanovena (např. vyhodnocujeme-li vlnovou délku 530 nm, psali bychom T_{530}), ale z důvodů přehlednosti to uvádět nebudeme, pakliže to nebude nezbytně nutné pro pochopení textu. Transmitance nám tedy uvádí, jaký podíl (frakce, nebo po vynásobení 100% jaké procento) z původního záření nám **PROŠLO** vzorkem.

Vypočítanou transmitanci ***T*** je často výhodné přepočítat na absorbanci ***A*** **a získáme tak vztah, který označujeme jako Lambert-Beerův zákon**

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\log_{10} T = c.l.\varepsilon$$

c ... molární koncentrace roztoku (mol.dm^{-3})
l ... tloušťka absorbující vrstvy, nebo-li optická šířka kyvety (cm)
ε ... molární extinkční koeficient (dm^3.mol^{-1} cm^{-1})



Poznámky, proč je absorbance pro běžné použití (často) výhodnější než transmitance:

- je **přímo-úměrná molární koncentraci látky**
- je přímo-úměrná šířce kyvety (optické dráze)
- koeficient úměrnosti je **molární extinkční koeficient**, který je pro řadu látek tabelovaný. **Pozor na jeho jednotky! Ne vždy má jednotku** dm^3.mol^{-1} cm^{-1}, můžeme se setkat s jednotkami m^2.mol^{-1}, cm^2.mol^{-1}. Často je výhodnější při výpočtech si převést jednotku koncentrace a šířku kyvety podle jednotek extinkčního koeficientu, než převádět koeficient. Vždy ale platí, že se jednotky musí vykrátit, neboť **absorbance je veličina bezrozměrná.**

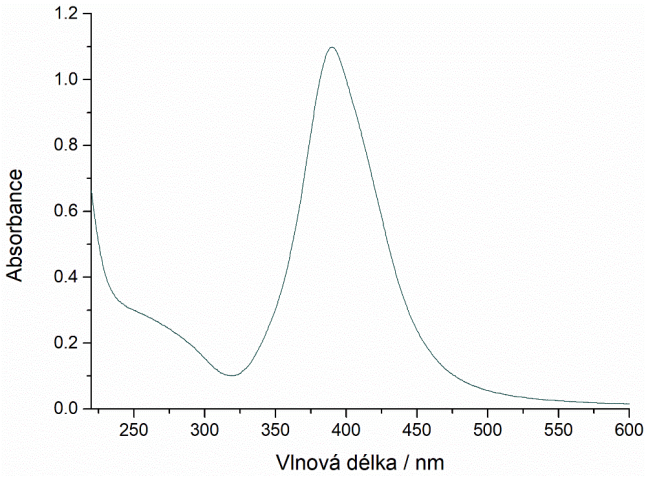
Správně by opět měl být Lambert-Beerův zákon zapsán včetně dolního indexu vzaženého k měřené vlnové délce:

$$A_\lambda = -\log_{10} T_\lambda = c.l.\varepsilon_\lambda$$

molární extinkční koeficient udává, jak daná látka absorbuje při určité vlnové délce (*c* a *l* jsou pro všechny vlnové délky shodné).

Jak vypadá záznam ze spektrofotometru?

Například takto:

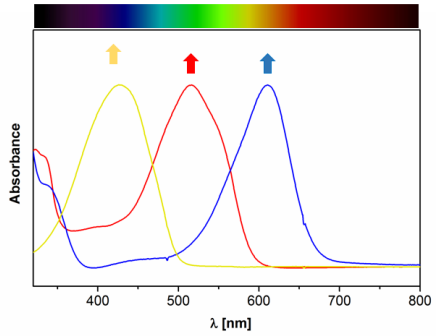


Komplementární barvy:

- z grafu je vidět, že látka absorbuje nejvíce v oblasti 380-440 nm, tedy v oblasti modro-fialové části spektra:

Z tohoto údaje můžeme odhadnout barvu absorbujícího roztoku – vlastní roztok má komplementární barvu – v tomto případě se jedná o žluto-zelenou barvu.

Spektra potravinářských barev:



5.1 Určení koncentrace vzorku pomocí spektrofotometrie

Nalezneme-li v tabulkách hodnotu ε_λ pro danou látku a určitou vlnovou délku, experimentálně změříme A_λ, známe-li šířku kyvety, **můžeme dopočítat neznámou koncentraci**.
Jestliže hodnotu ε_λ v tabulkách nenalezneme, pomůžeme si buď kalibrační křivkou (viz dále) nebo změřením standardu o známé koncentraci – využijeme přímé úměry mezi absorbancí a molární koncentrací vzorku. Jestliže použijeme pro změření standardu i neznámé koncentrace **stejnou kyvetu** (tj. budeme udržovat stejné *l*) a vyhodnotíme **stejnou vlnovou délku** (tj. budeme mít stejné ε_λ), získáme jednoduchou soustavu dvou lineárních rovnic (vlastně jen poměr mezi absorbancemi a koncentracemi):

standard:

$$A_s = c_s . l . \varepsilon_\lambda = konst * c_s$$

neznámý vzorek:

$$A_{vz} = c_{vz} . l . \varepsilon_\lambda = konst * c_{vz}$$

$$\frac{A_{vz}}{A_s} = \frac{c_{vz}}{c_s}$$

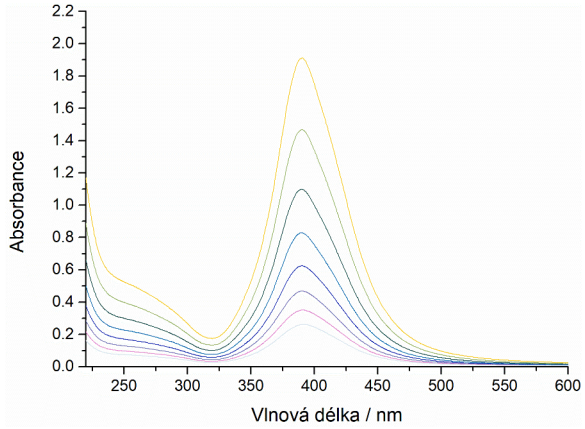
Přesnější hodnoty získáme pomocí sestrojení kalibrační křivky:

5.1.1 Kalibrační křivka

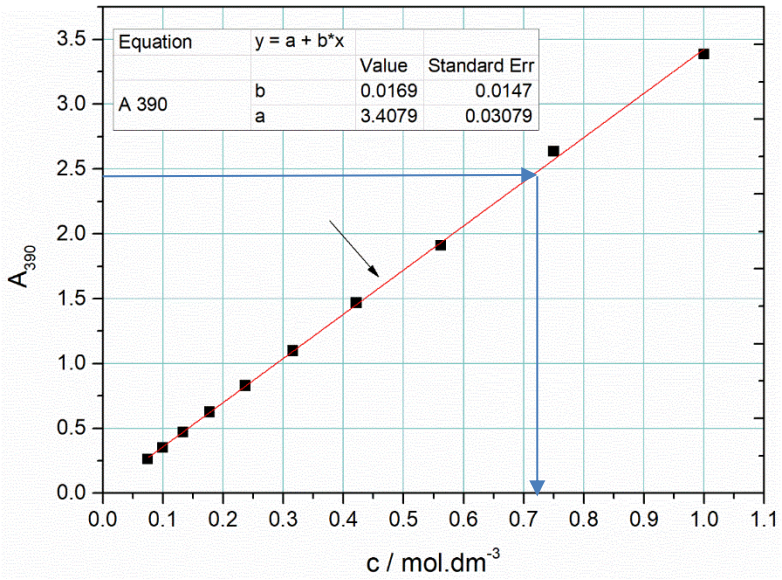
Faktu, že absorbance je přímo-úměrná molární koncentraci látky, lze využít pro konstrukci tzv. **kalibrační křivky.**

Postup:

1. Proměříme stejnou látku v různých koncentracích:



2. zvolíme si jednu vlnovou délku (nejvýhodněji tu, při které látka nejvíce absorbuje, neboť zde máme největší rozdíly v absorbancích při různých koncentracích, zde 390 nm), odečteme hodnoty absorbancí při této vlnové délce a vyneseme *A* na osu y oproti *c* na ose x. Získané body proložíme přímkou:

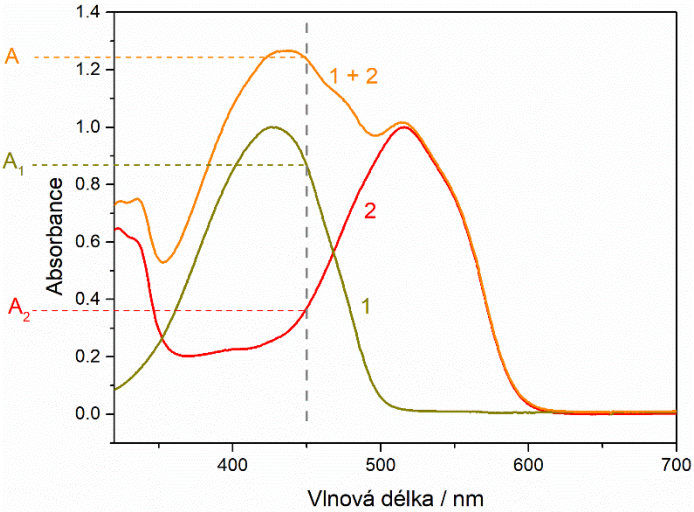


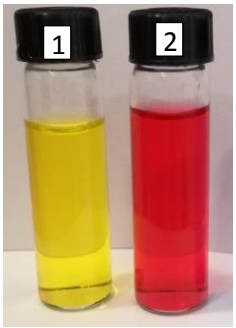
3. Prokladová přímka y=a+b*x je naše kalibrační křivka:
   A_{390}= 0,017 * c + 3,41

4. Nyní již můžeme změřit vzorek této látky o neznámé koncentraci, odečíst jeho absorbanci při 390 nm a dopočítat, nebo z grafu odečíst jeho koncentraci (modré šipky v grafu, nebo dosazení do prokladové rovnice).

5.2 Lambert-Beerův zákon aplikovaný na směsi látek

Na rozdíl od transmitance, je absorbance tzv. aditivní. To znamená, že máme-li v kyvetě směs dvou (případně více) látek **1** a **2**, je celková absorbance ***A*** dána součtem absorbancí látky 1 (***A₁***) a látky 2 (***A₂***). Samozřejmě opět při příslušné vlnové délce.





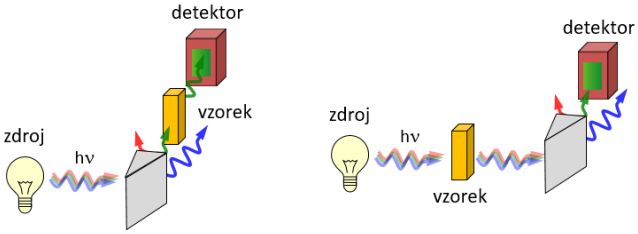
$$A = A_1 + A_2 + \text{.....}$$ (případné další složky)

$$A_\lambda = \varepsilon_{\lambda,1} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_{\lambda,2} \cdot c_2 \cdot l = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,1} \cdot c_1 + \varepsilon_{\lambda,2} \cdot c_2)$$

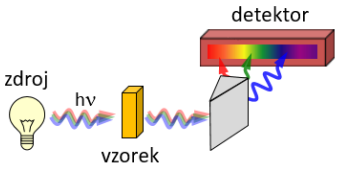
5.3 Dodatky – UV/vis spektrofotometrie

Typy detektorů:

1. jednokanálové detektory – analyzuje se vždy jen 1 vlnová délka (spektrum se „maluje“ postupně)

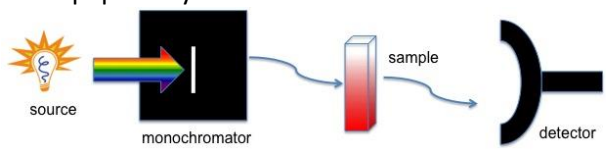


2. mnohokanálové CCD detektory – analyzují se všechny vlnové délky naráz (spektrum se na obrazovce zobrazí celé naráz)

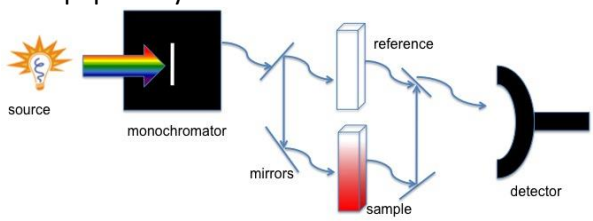


Typy přístrojů:

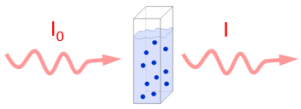
Jednopaprskový:



Dvoupaprskový:

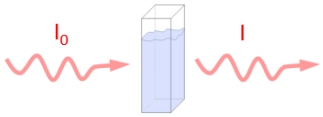


Referenční vzorek – obvykle se jedná o rozpouštědlo, ve kterém je látka rozpuštěná. Protože i rozpouštědlo (a i kyveta) může přispívat k absorbanci, je nutno provádět tzv. korekci pozadí (neboli odečíst absorbanci rozpouštědla od pozadí:



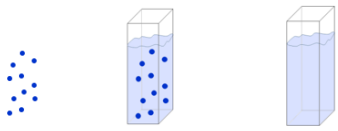
kyveta + rozpouštědlo + vzorek

$$A_{celková} = A_{kyveta} + A_{rozpouštědlo} + A_{vzorek}$$



kyveta + rozpouštědlo

$$A_{pozadí} = A_{kyveta} + A_{rozpouštědlo}$$

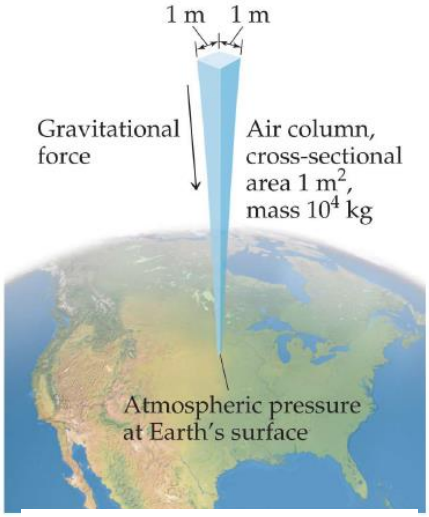


$$A_{vzorek} = A_{celková} - A_{pozadí}$$

6 Plyny

Základní charakteristika plynů:

- expandují tak, že zaplní celou nádobu, ve které se nachází
- jsou vysoce stlačitelné
- mají nízké hustoty
- nemají definovaný tvar
- mísí se rychle s ostatními plyny ve společné nádobě



Výpočet atmosférického tlaku

Tlak:

- obecně - síla působící na jednotkovou plochu (1 m^2)

$$p = \frac{F}{S}$$

p .... tlak, **základní jednotka 1 Pa = 1 N/m^2**

.... další používané jednotky: **1 bar** = 10^5 Pa = 100 kPa
1 atm = 101 325 Pa
1 mm Hg = **1 torr**
1 atm = 760 torr = 101 325 Pa

F ... síla [N]
S .... plocha [m^2]

Pro zjednodušení popisu chování plynů se zavádí tzv. *ideální plyn*.

6.1 Stavová rovnice ideálního plynu

Vlastnosti ideálního plynu:

- částice plynu mají hmotnost, ale nulový objem (zanedbáváme jejich objem oproti objemu soustavy)
- mezi částicemi plynu nepůsobí žádné mezimolekulové interakční síly – ani přitažlivé, ani odpudivé
- částice se pohybují chaoticky a splňují VŽDY stavovou rovnici ideální plynu

Stavová rovnice = rovnice popisující stav plynu – dává do souvislosti tlak plynu *p*, objem plynu *V*, teplotu *T* a látkové množství plynu *n* (pozor na jednotky, ve kterých je nutno dosazovat!)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

tlak [Pa]

objem [m^3]

látkové množství [mol]

termodynamická teplota [K]
K = °C + 273,15

molární plynová konstanta
R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}

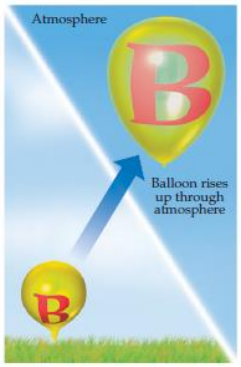
Poznámka: Protože se nejčastěji molární plynová konstanta používá ve výše uvedené formě, tj. s hodnotou 8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}, je nutné do stavové rovnice dosazovat za tlak v Pa a za objem v m^3 (nedůvěřiví si odvodí, které základní jednotky jsou „ukryty“ v jednotce Pa a v jednotce J).

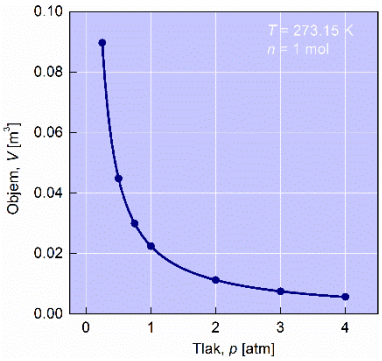
Často se zavádí **molární objem**: $V_m = \frac{V}{n}$, rovnice má poté tvar:

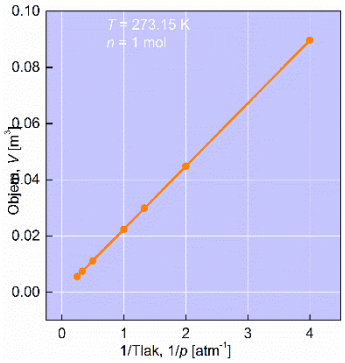
$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

Jestliže se některé z veličin při experimentu udrží konstantní, lze rovnici zjednodušit:

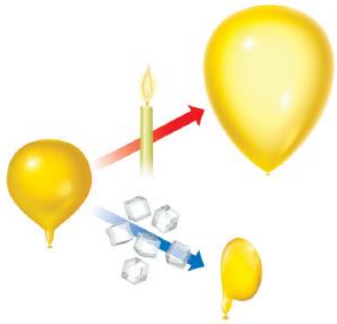
konstantní *n*, *T* – zákon Boyl-Mariottův $p \cdot V = konst.$ neboli pro stavy **1** a **2** $\boldsymbol{p_1 V_1 = p_2 V_2}$

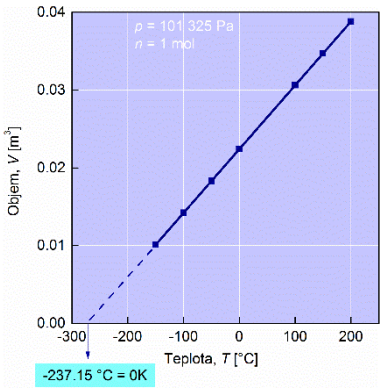






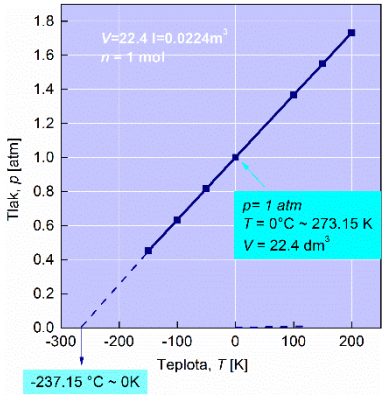
konstantní *n*, *p* – zákon zákon Charlesův (1. Gay-Lussacův) $\frac{V}{T} = konst.$ pro stavy **1** a **2** $\boldsymbol{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}}$





konstantní *n*, *V* – 2. Gay-Lussacův $\frac{p}{T} = konst.$ neboli pro stavy **1** a **2** $\boldsymbol{\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}}$

	He	N_2	CH_4
Tlak	101 325 Pa	101 325 Pa	101 325 Pa
Objem	22.4 dm³	22.4 dm³	22.4 dm³
Teplota	273.15 K	273.15 K	273.15 K
Hmotnost	4.00 g	28.0 g	16.0 g
Počet molekul	6.022 x 10^{23}	6.022 x 10^{23}	6.022 x 10^{23}



konstantní *T*, *p* – zákon Avogadrův $V = konst \cdot n$ neboli pro stavy **1** a **2** $\boldsymbol{\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}}$

- př: zdvojnásobením počtu částic se za konstantního tlaku a teploty zvětší objem 2x

Poznámka: Jak ukazují grafy a tabulka výše – poučka, že 1 mol (6.022 x 10^{23} částic) ideálního plynu zaujímá objem 22,4 dm³ platí jen za tzv. NORMÁLNÍCH podmínek – tj. teploty 0°C a tlaku 1 atm (101 325 Pa)!

stavová rovnice ideální plynu se získá kombinací dílčích zákonů:

Boylův zákon	$V \propto \frac{1}{p}$
Charlesův zákon	$V \propto T$
Avogadrův zákon	$V \propto n$

$$V \propto \frac{n \cdot T}{p}$$

přičemž konstanou úměrnosti je molární plynová konstanta R:

$$V = R \cdot \frac{n \cdot T}{p}$$

6.1.1 Hustota ideálního plynu

Pro odvození rovnice pro výpočet hustoty ideální plynu si připomeneme obecný vzorec pro výpočet hustoty:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

rovnici ideálního plynu

$$pV = nRT$$

si upravíme do tvaru

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

látkové množství si vyjádříme pomocí hmotnosti plynu a molární hmotnosti plynu

$$n = \frac{m}{M}$$

získáme tak rovnici

$$\frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{p}{RT}$$

odkud již snadno vyjádříme hustotu ρ:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

Pozor – JEDNOTKY!

- víme, že molární plynová konstanta R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ v sobě obsahuje zahrnuté jednotky kg a m^3 (1 J = $kg.m^2.s^{-2}$). Jednotka Pa rovněž (1 Pa = 1 $kg.m^{-1}.s^{-2}$)

- jestliže do rovnice pro hustotu plynu dosadíme molární hmotnost *M* v jednotkách g/mol, dostaneme pro hustotu jednotku g/m^3 :

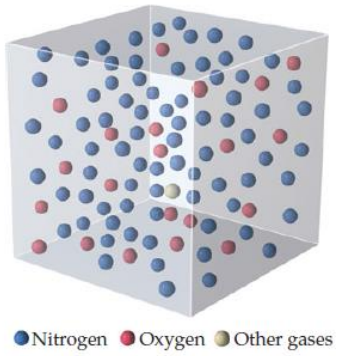
$$\rho = \frac{pM}{RT} \sim \frac{kg \cdot \boldsymbol{m^{-1}} \cdot s^{-2} \cdot \boldsymbol{g} \cdot mol^{-1}}{kg \cdot \boldsymbol{m^2} \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot K} = \frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{m^3}}$$

jestliže molární hmotnost *M* dosadíme v jednotká kg/mol, získáme tedy hustotu v jednotkách kg/m^3!

6.1.2 Směsi plynů a parciální tlaky

Daltonův zákon: Celkový tlak směsi plynů (p_c) se rovná součtu tlaků, který by každý jednotlivý plyn měl, kdyby celý objem zaujímal sám. Neboli – **tlak směsi plynů je roven součtu jejich parciálních tlaků** (p_i)**.** Počet plynů ve směsi je *k.*

$$\boldsymbol{p_c = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum_i^k p_i}$$



Rovnice nám říká, že každý z plynů se chová nezávisle na ostatních. Jestliže n_1, n_2 atd. jsou látková množství jednotlivých plynů a n_c je celkové látkové množství:

$$n_c = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots = \sum_i^k n_i$$

můžeme rovnici přpsat:

$$\boldsymbol{p_c = n_1\left(\frac{RT}{V}\right) + n_2\left(\frac{RT}{V}\right) + n_3\left(\frac{RT}{V}\right) + \cdots = \sum_i^k n_i\left(\frac{RT}{V}\right)}$$

a odtud se opět dostáváme ke stavové rovnici ideálního plynu:

$$\boldsymbol{p_c = n_c\left(\frac{RT}{V}\right)}$$

Parciální tlaky a molární zlomek plynů: Protože se každý z plynů chová ve směsi nezávisle na ostatních, můžeme parciální tlak použít pro výpočet molárního zlomku daného plynu ve směsi. Pro *i*-tý plyn tedy platí:

$$x_i = \frac{n_i}{n_c} = \frac{p_i\left(\frac{V}{RT}\right)}{p_c\left(\frac{V}{RT}\right)} = \frac{p_i}{p_c}$$

neboli

$$p_i = x_i \cdot p_c$$

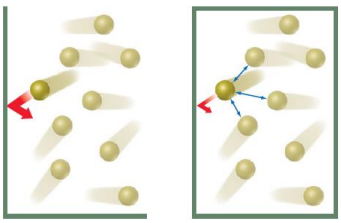
6.2 Van der Waalsova rovnice

Johann van der Waals (1837-1923) zavedl korekci mezimolekulových přitažlivých sil a molárního objemu plynu do stavové rovnice ideálního plynu, tak aby bylo možno lépe popsat chování reálných plynů. Nutno podotknout, že van der Waalsova rovnice není zdaleka jedinou stavovou rovnicí snažící se popsat reálné chování plynů, ale je jedinou, se kterou se v rámci tohoto kurzu setkáte.

Van der Waals zavedl dvě konstanty pro každý z plynů (naleznete je v tabulkách):
a ... **korekce mezimolekulových sil** (udává míru, jak silně jsou molekuly daného plynu přitahovány k sobě)
b... korekce vlastního objemu molekul daného plynu, neboli **jaký objem zaujímá 1 mol daného plynu**.

Van der Waalsova rovnice má tvar:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$



Ideální plyn Reálný plyn

Poznámky k rovnici:

- **pravá strana** rovnice je shodná se stavovou rovnicí ideálního plynu

- **první závorka vlevo** musí mít celá **rozměr tlaku**, tudíž i člen $\frac{n^2 a}{V^2}$ musí mít rozměr tlaku (parametr *a* má tedy jednotku [**Pa.mol^{-2}.m^{6}**]. Občas je v tabulkách uváděna jako [l^2.Pa.mol^{-2}], případně pomocí atmosfér = nutno převést před dosazením na základní jednotky!
  Tento člen v závorce přičítáme ke tlaku – znamená to vlasntě, že nám přitažlivé síly mezi molekulami plynu snižují tlak v nádobě (viz obrázek nad textem).

- **druhá závorka vlevo** musí mít celá **rozměr objemu**, tudíž člen *nb* musí mít rozměr m^3, neboli parametr *b* má jednotku [**m^3.mol^{-1}**], případně [l.mol^{-1}]. Tento člen zmenšuje celkový objem nádoby o objem zaujímaný vlastními částicemi.

7 Termochemie

Tato kapitola opět nenahrazuje ani přednášky ani učebnice, jen zavedeme vztahy nutné pro základní výpočty v termochemii.

Krátký teoretický úvod:

- fyzikální veličiny dle toho, zda závisí či nezávisí na velikosti systému dělíme na:
  - **Extenzivní** veličiny, které závisí na velikosti systému (např. *n*, *m*, *V*)
  - **Intenzivní** veličiny, které na velikosti systému nezávisí (např. ρ, *p*, V_m, *T*)
- stavové veličiny jsou **závislé pouze na počátečním a konečném stavu** soustavy, nikoli však na cestě, kterou soustava prošla, způsobu, jakým se tam dostala (*T, p, V, n, U, H, G, A, S*...)

$$\Delta X = X_{kon.} - X_{poč.}$$

- mezi stavové veličiny obecně nepatří ani teplo *Q*, ani práce *W*. Za určitých podmínek jsme schopni je ale s některou ze stavových veličin ztotožnit

  - některé stavové veličiny:
    - vnitřní energie *U* - energie spojená s náhodným, neuspořádaným pohybem molekul (částic). Absolutně je vnitřní energie neměřitelná! Jsme schopni změřit pouze její změnu ΔU. Jedná se o stavovou funkci, která je často využívaná pro izochorické děje (*V*= konst.)
      - v případě dějů probíhajících za konstantního objemu, lze změnu vnitřní energie ztotožnit s vyměněným teplem (odvození v přednášce)

$$\Delta U = \Delta Q_V$$

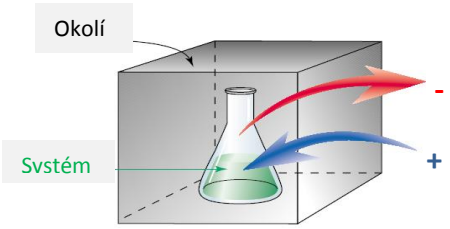
    - enthalpie *H* – stavová funkce využívaná často pro izobarické děje (*p*= konst.)

$$H = U + pV$$

      - v případě dějů probíhajících za konstantního tlaku, lze změnu enthalpie ztotožnit s vyměněným teplem (odvození v přednášce)

$$\Delta H = \Delta Q_p$$

- znaménková konvence:



Vše, co soustava odevzdává je záporné (< 0), znaménko -

Vše, co soustava přijímá je kladné (> 0), znaménko +

7.1 Tepelné kapacity

Na ZŠ a SŠ jste se seznámili s metodou kalorimetrie a se způsoby výpočtu dodaného nebo odevzdaného tepla *Q* systémem pomocí kalorimetrické rovnice:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T,$$

kde *m* je hmotnost systému, ΔT je rozdíl konečná – počáteční teplota (rozdíl °C i K je stejný) a *c* je měrná tepelná kapacita. V rámci přednášek z obecné chemie tento vztah jen „lehce“ upravíme, zavedeme kromě měrné i molární tepelnou kapacitu a to jak izobarickou, tak izochorickou a namísto tepla *Q* zavedeme změnu enthalpie ΔH, případně změnu vnitřní energie ΔU. V principu ale budeme stále používat výše uvedný vztah.

Tepelná kapacita je definována obecně pomocí uvolněného nebo spotřebovaného tepla uvnitř kalorimetru, vztaženého na změnu teploty**:**

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T_{konečná} - T_{počáteční}}$$

Jak bylo uvedeno v úvodním textu, za určitých podmínek je teplo *Q* rovno stavové funkci (*U* nebo *H*). Můžeme potom definovat tepelné kapacity izochorické (za stálého objemu, s dolním indexem *V*) a izobarické (za stálého tlaku, index *p*). Za izochorických podmínek můžeme teplo *Q* ztotožnit se změnou vnitřní energie ΔU, za izobarických podmínek se změnou enthalpie ΔH:

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V \quad \text{popřípadě} \quad C_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$$

Takto definované kapacity jsou však intenzivní veličiny, závisí na tom, kolik dané látky máme. Proto je nesmyslné je v této podobě tabelovat a je nutné z nich „vyrobit“ veličiny extenzivní. Toho dosáhneme tak, že jednu extenzivní veličinu podělíme jinou extenzivní veličinou udávající množství (v našem případě hmotností *m* nebo látkovým množstvím *n*) – tak ji vlastně vztáhneme na jednotkové množství a získáme veličinu extenzivní, nezávislou na množství, kterou je pro danou látku možno tabelovat:

- **Měrná (specifická) tepelná kapacita** – je vztažená na jednotkovou hmotnost (na **1 kg** popřípadě na 1 g – nutno se podívat na jednotku, pod kterou je tabelovaná). Udává kolik tepla musí přijmout 1 kg látky, aby se jeho teplota zvýšila o 1K za stálého objemu, či tlaku– jednotka je ***J·K^{-1}·kg^{-1}*** nebo ***J·K^{-1}·g^{-1}***

  zcela obecně: $c = \frac{1}{m}\frac{Q}{\Delta T}$

  rozepsaně zvlášť pro izochorické a izobarické děje:

  $$c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V \quad \text{popřípadě} \quad c_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$$

- **Molární tepelná kapacita** - vztažená na jednotkové látkové množství *n (na 1 mol)*. Udává kolik tepla musí přijmout 1 mol látky, aby se jeho teplota zvýšila o 1K za stálého objemu či tlaku – jednotka je ***J·K^{-1}·mol^{-1}***

zcela obecně: $c_m = \frac{1}{n}\frac{Q}{\Delta T}$

rozepsaně zvlášť pro izochorické a izobarické děje:

$$c_{V,m} = \frac{1}{n}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V \quad \text{popřípadě} \quad c_{p,m} = \frac{1}{n}\left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$$

Poznámka: *Molární tepelné kapacity jsou zcela obecně teplotně závislé (t. j., k ohřevu 1 molu látky z 0 na 1°C je nutno dodat jiné množství tepla než z 25°C na 26°C), pro výpočty v malých teplotních intervalech můžeme teplotní závislost zanedbat. Správně by také v závorkách na místo změn zapsaných pomocí znaku Δ by měly být uváděny parciální derivace (např.* $c_{V,m} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$*), pro vlastní výpočty předaného tepla je to však irelevantní.*

Původní rovnici, kterou jsme si uvedli v úvodu kapitoly $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$, v níž *c* označuje měrnou tepelnou kapacitu, můžeme nyní zapsat pomocí změny enthalpie nebo vnitřní energie, případně pomocí molárních tepelných kapacit:

Pro děje izobarické ($\Delta H = Q$):

$$Q = \Delta H = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad \text{popřípadě} \quad Q = \Delta H = n \cdot c_{p,m} \cdot \Delta T$$

Pro děje izochorické ($\Delta U = Q$):

$$Q = \Delta U = m \cdot c_V \cdot \Delta T \quad \text{popřípadě} \quad Q = \Delta U = n \cdot c_{V,m} \cdot \Delta T$$

Příklad: Jaké teplo je nutné dodat k ohřátí 250 g vody z teploty 22°C na teplotu 98°C? Jaká je molární tepelná kapacita vody, je-li specifická tepelná kapacita vody 4180 $J.K^{-1}.kg^{-1}$? (Pracujeme za stálého okolního tlaku, takže uvedená tepelná kapacita je izobarická.)

Nejprve si vypočítáme dodané teplo pomocí specifické (měrné) tepelné kapacity, neboť pro tento výpočet máme všechny potřebné údaje. Protože je uvedená tepelná kapacita uvedena v jednotkách $J.K^{-1}.kg^{-1}$, je třeba hmotnost vody dosadit v jednotká kg, tak aby se jednotky pokrátily:

$$\Delta T = 98°C - 22°C = 76°C = 76K$$

$$Q = \Delta H = m \cdot c_p \cdot \Delta T = 4180\frac{J}{K \cdot kg} \cdot 0{,}250\ kg \cdot 76\ K = \mathbf{79420\ J = 7{,}94 \cdot 10^4\ J}$$

Pro výpočet molární tepelné kapacity můžeme buď použít definiční vztah a námi vypočítané dodané teplo, které se vztahuje k ohřátí 250 g vody (molární hmotnost vody je 18 g/mol).

$$n = \frac{m}{M} = \frac{250}{18} = 13{,}89\ mol$$

$$c_{p,m} = \frac{1}{n}\frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{n}\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{1}{13{,}89\ mol} \cdot \frac{79420\ J}{76\ K} = \mathbf{75{,}2\ \frac{J}{K \cdot mol}}$$

Popřípadě si můžeme uvědomit, že rozdíl mezi specifickou a molární kapacitou je ten, že první je vztažena na jednotku hmotnosti a druhá na 1 mol a přepočítat si ji přímo pomocí molární hmotnosti vody (tu pro pokrácení jednotek vyjádříme v kg/mol):

$$c_{p,m} = c_p \cdot \frac{M}{1\,mol} = 4180 \frac{J}{K \cdot kg} \cdot \frac{18 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}}{1\,mol} = \mathbf{75,2} \frac{\boldsymbol{J}}{\boldsymbol{K \cdot mol}}$$

a dostaneme stejný výsledek.

7.2 Výpočet reakčního tepla

V následujícím textu si ukážeme, jak je možno vypočítat reakční teplo pomocí kombinace známých reakčních tepel (využití Hessova zákonu), pomocí slučovacích a spalných tepel a rovněž pomocí známých vazebných energií. **Protože se zaměříme na reakce probíhající za konstantního tlaku (v otevřených nádobách atd), všechna reakční tepla ztotožníme s reakčními enthalpiemi *ΔH***. Zároveň nezapomeneme na znaménkovou konvenci (***ΔH* > 0** ... systém teplo přijímá, ***ΔH* < 0** .... systém teplo odevzdává). Protože v termochemických rovnicích velmi záleží na tom, v jakém skupenském stavu se látka nachází, je zvykem chemickou rovnici doplnit i o skupenské stavy:

označení	**skupenský stav**
g	plynný
l	kapalný
s	pevný
aq	roztok

Ve všech třech postupech budeme používat tzv. **1. termochemický zákon:** Reakční teplo (enthalpie) reakce přímé a zpětné jsou až na znaménka stejné.

Příklad:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -86{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H = +86{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

7.2.1 Hessův zákon - kombinace známých reakčních tepel

Tato metoda umožňuje výpočet ΔH (reakčního tepla) pomocí známých tabelovaných hodnot jiných reakcí. Protože enthalpie je stavová funkce, ΔH závisí kromě množství reaktantů pouze na počátečním a konečném stavu, nikoli na krocích (reakcích), které si zvolíme. Tento fakt formuluje tzv. Hessův zákon.

Hessův zákon: Reakční teplo (entalpie) kterékoliv chemické reakce nezávisí na způsobu jejího průběhu, ale pouze na počátečním a konečném stavu soustavy.

- Tj. reakční teplo dané reakce je součtem reakčních tepel postupně prováděných reakcí vycházejících ze stejných výchozích látek a končících stejnými produkty

Příklad 1: Pomocí Hessova zákonu vypočítejte ΔH reakce spalování uhlíku na oxid uhelnatý

III. $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\Delta H = ?$

znáte-li reakční tepla následujících reakcí:

I. $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H = -393{,}5\ kJ$

II. $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H = -283{,}0\ kJ$

Máme zadané 2 termochemické reakce a musíme najít způsob, jak je zkombinovat, abychom získali reakci třetí.

Nejjednodušší způsob je vyjít z některé látky v reakci (III), která se vyskytuje pouze v jedné z pomocných reakcí. V našem případě je to uhlík *C*(s) – nalezneme jej v reakci I. Protože v reakci III. máme uhlík na straně reaktantů a v rovnici I. rovněž, budeme reakci opisovat ve směru tak, jak je zadaná. Protože v obou případech se jedná o 1 mol uhlíku, nemusíme reakci násobit žádným číslem. Nyní tedy máme reakci:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Reakční teplo si poznamenáme také. Reakci jsme nenásobili ani neotáčeli, proto jej vezmeme tak, jak je zapsané:

$$\Delta H(I)$$

Vidíme, že na straně produktů se nám ocitl CO_2, který se ale v rovnici III nevyskytuje. Abychom jej mohli pokrátit, musíme najít další reakci (nám už zbývá jen rekace II), ve které se vyskytuje a přičíst ji tak, aby se CO_2 nacházel na straně reaktantů. Reakci II tedy musíme otočit. Nemusíme ji ničím násobit, neboť v obou rovnicích máme opět jen 1 mol CO_2. Dostáváme:

$$C(s) + O_2(g) + \cancel{CO_2(g)} \rightarrow \cancel{CO_2(g)} + CO(g) + \frac{1}{2}\cancel{O_2(g)}$$

1/2

Protože jsme reakci II otáčeli, musíme dle 1. termochemického zákona otočit znaménko ΔH reakce II, reakční tepla tedy kombinujeme:

$$\Delta H(I) - \Delta H(II)$$

V chemické rovnici pokrátíme shodná množství stejných látek vyskytujících se na obou stranách – 1 CO_2 a ½ O_2 a dostáváme:

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$$

Což je shoda s reakcí III – kombinaci jsme provedli správně a tak, jak jsme zkombinovali reakce kombinujeme i reakční tepla:

$$\Delta H(III) = \Delta H(I) - \Delta H(II) = -393{,}5 - (-283{,}0) = \mathbf{-110{,}5\ kJ}$$

Příklad 2: Jaké je reakční teplo reakce, při které je spálen 1 mol methanu na oxid uhličitý a vodu (v kapalné fázi), známe-li reakční tepla následujících reakcí:

I. $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O\ (g)$ $\Delta H = -802\ kJ$

II. $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H = -44\ kJ$

Podle zadání hledáme reakční teplo následující reakce:

III. $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O\ (l)$ $\Delta H = \ ?$

Uvedená rovnice se od rovnice I. liší tím, že obsahuje vodu nikoli v plynné fázi, ale v kapalné fázi. Rovnice II. nám říká, že při převedení 1 molu vody z plynné fáze do kapalné se nám uvolní 44 kJ (což je v souladu s tím, co známe z praxe: při vypařování vody, tedy procesu opačném musíme energii dodat ($\Delta H > 0$, při kondenzaci se naopak energie uvolňuje $\Delta H < 0$).

Námi studovanou reakci si můžeme rozdělit do dvou na sebe navazujících kroků. Nejprve provedeme reakci I. a poté zkapalníme vodu, provedeme reakci II. Protože však reakce II. se týká jen 1 molu vody, musíme si ji celou (včetně reakčního tepla vynásobit číslem 2):

$$2H_2O(g) \rightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -44\ kJ \times 2 = -88\ kJ$$

Nyní si provedeme kontrolu, zda kombinací reakce I. a II.(vynásobené 2) dostaneme reakci III.:

$$CH_4(g) + 2O_2(g)\ + \cancel{2H_2O(g)} \rightarrow CO_2(g) + \cancel{2H_2O(g)} + 2H_2O(l)$$

po vykrácení shodných látek na straně reaktantů a produktů dostáváme:

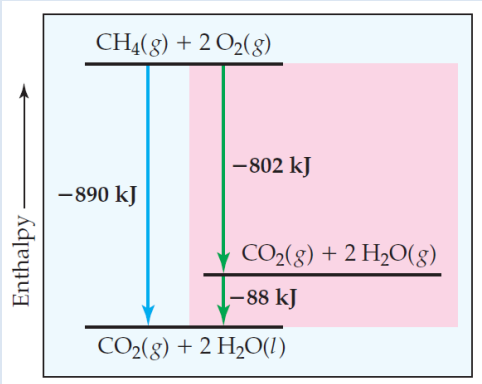
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O\ (l)$$

což je reakce III.

Nyní zkombinujeme reakční tepla příslušných reakcí naprosto stejně, jako jsme zkombinovali reakce. Obě reakce jsme uvažovali ve směru tak, jak jsou uvedené v zadání, proto se znaménko reakčního tepla nemění. Reakci II. jsme násobili 2, proto i reakční teplo musíme vynásobit 2

$$\Delta H(III) = \ \Delta H(I) + 2 \times \Delta H(II) = -802 + 2 \times (-44) = \mathbf{-890\ kJ}$$

Postup výpočtu je uveden na tomto schématu:



Příklad 3: Vypočítejte reakční teplo reakce:

IV. $2C(s) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$

K dispozici máte následující chemické rovnice a jejich reakční tepla:

I. $C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$ $\Delta H = -1299{,}6\ kJ$

II. $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H = -393{,}5\ kJ$

III. $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H = -285{,}8\ kJ$

Nyní již bez komentářů uvedeme jen způsob, kterým je nutno reakce zkombinovat, aby nám poskytly námi studovanou reakci IV:

Reakce	**Reakční teplo**	**Kombinace**
$2CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g)$	$\Delta H = +1299{,}6\ kJ$	- 1 x I.
$2C(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$	$\Delta H = 2\ \times (-393{,}5)\ kJ$	+2 x II.
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	$\Delta H = -285{,}8\ kJ$	+1 x III.

$2C(s) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$ $\Delta H(IV) = -\Delta H(I) + 2 \times \Delta H(II) + \Delta H(III) = \mathbf{226{,}8\ kJ}$

7.2.2 Slučovací tepla

V první kapitole jsme ukázali, jak je možno vypočítat změnu enthalpie reakce z tabelovaných hodnot ΔH pro jiné reakce. Kromě těchto dat můžeme v tabulkách nalézt i jiné extenzivní veličiny, které nám umožní vypočítat ΔH pro studovanou reakci. Jsou to **slučovací tepla (enthaplie)** $\boldsymbol{\Delta H_{sl}}$ (popřípadě ΔH_f z anglického *enthalpy of formation*) a **spalná tepla (enthalpie)** $\boldsymbol{\Delta H_{sp}}$ (poopřípadě ΔH_c z anglického *enthalpy of combustion*), o kterých bude příští oddíl.

Protože obecně hodnota ΔH závisí na teplotě, tlaku a skupenství reagujícíh látek, bylo nutné, aby zavést tzv. ***standardní stav***, aby bylo možné vzájemně hodnoty porovnávat a zároveň tabelovat. Platí, že **standardní stav látky je její čistá forma za atmosférického tlaku (1 atm) a teploty 298 K** (25°C) – pozor, neplést s normálním tlakem a teplotou z ideálního plynu (1 atm, 273,15 K). Poté můžeme definovat ***standardní změnu enthalpie*** ($\boldsymbol{\Delta H°}$) jako teplo, které reakce vymění s okolím, jestliže jsou všechny reaktanty i produkty ve standardních stavech.

Standardní slučovací enthaplie ΔH^o_{sl} látky je definována jako změna enthalpie reakce, při níž vzniká 1 mol látky z prvků, přičemž jsou všechny reaktanty ve standardních stavech:

prvky ve standardních stavech → 1 mol sloučeniny $\Delta H = \Delta H^o_{sl}$ [kJ/mol]

(jestliže se některý prvek vyskytuje za standardních podmínek ve více stavech (např. krystalových modifikacích), je obvykle za jeho standardní stav považována nejstálejší forma (pro uhlík

je to například grafit a nikoli diamant nebo fuleren, pro kyslík $O_2(g)$ a nikoli O_3 (g)). Z výše uvedené definice také vyplývá, že $\Delta \boldsymbol{H_{sl}^o} = \mathbf{0}\ \boldsymbol{kJ/mol}$ pro prvek ve standardním stavu např. $O_2(g)$ nebo C(s, grafit).

Příklad: Pro kterou z následujících rovnic platí, že její změna enthalpie $\Delta H = \Delta H_{sl}^o$?

a) $2Na(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Na_2O\ (s)$
b) $2K(l) + Cl_2(g) \rightarrow 2KCl(s)$
c) $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 6\ C(s, diamant) + 6H_2(g) + 3O_2(g)$

Odpověď:

a) Teplo této rovnice opravdu odpovídá slučovacímu teplu Na_2O – na levé straně máme prvky v jejich standardních stavech za 25°C a tlaku 1 atm – Na pevný, O_2 plynný. Na straně produktů je oxid sodný, což je ta těchto podmínek pevná látka, čili opět standardní stav.
b) Rovnice sice popisuje vznik KCl z prvků, ale draslík není ve standardním stavu – za 25°C a 1 atm se vyskytuje jako pevný, nikoli jako kapalný. Proto teplo této rovnice neodpovídá slučovacímu teplu KCl
c) Ani zde se nejedná o slučovací teplo – glukóza nám nevzniká z prvků, ale rozkládá se. Dokonce ani, kdybychom zaměnili výchozí látky za produkty (změnili znaménko ΔH), tak bychom nezískali slučovací teplo glukózy, protože uhlík by musel být ve formě grafitu, nikoli diamantu.

Zbývá již jen uvést, jak se se slučovací tepla používají pro výpočet reakčních tepel. V principu naprosto stejně, jako tomu bylo v kapitole 7.2.1 – opět využíváme Hessův zákon. Zapíšeme si rovnici, jejíž reakční teplo chceme spočítat a zapíšeme si rovněž chemické rovnice odpovídající slučovacím reakčním teplům všech látek:

Příklad: Vypočítejte ΔH následující reakce za standardních podmínek:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

K dispozici máte slučovací tepla propanu $\Delta H_{sl}^o(C_3H_8) = -103.85\ kJ/mol$, oxidu uhličitého $\Delta H_{sl}^o(CO_2) = -393{,}5\ kJ/mol$ a vody $\Delta H_{sl}^o\big(H_2O(l)\big) = -285{,}8\ kJ/mol$.

Postup: A) Zapíšeme si všechny rovnice jejichž reakční teplo známe:

1. $3C(s) + 4H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$ $\qquad \Delta H_1 = \Delta H_{sl}^o(C_3H_8) = -103{,}85\ kJ/mol$
2. $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\qquad \Delta H_2 = \Delta H_{sl}^o(CO_2) = -393{,}5\ kJ/mol$
3. $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\qquad \Delta H_3 = \Delta H_{sl}^o(H_2O) = -285{,}8\ kJ/mol$

Nyní zkombinujeme reakce tak, aby nám poskytly studovanou rovnici. První musíme uvažovat obráceně, druhou nemusíme otáčet, ale musíme ji uvažovat 3x, třetí rovněž nemusíme otáčet, ale musíme ji uvažovat 4x. Dostaneme:

$$C_3H_8(g) + 3O_2(g) + \cancel{3C(s)} + \cancel{4H_2(g)} + 4\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) + \cancel{3C(s)} + \cancel{4H_2(g)}$$

sečteme a pokrátíme, co lze a vidíme, že máme naši rovnici. Stejně jako jsme kombinovali rovnice, zkombinujeme reakční tepla:

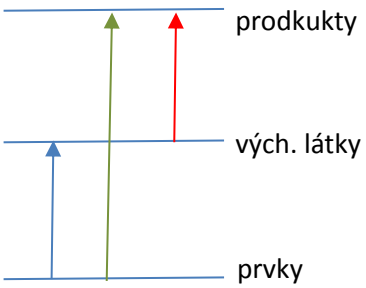
$$\Delta H^o = -\Delta H_1 + 3\Delta H_2 + 4\Delta H_3 = -\Delta H_{sl}^o(C_3H_8) + 3\Delta H_{sl}^o(CO_2) + 4\Delta H_{sl}^o(H_2O) = -2220\ kJ$$

Jednotka již není kJ/mol ale jen kJ, protože se nám nevztahuje na vznik jednotkového látkového množství. Horní index ° jsme použili proto, že počítáme za standardních podmínek.

Vidíme, že nám skutečně stačily zadaná slučovací tepla, abychom vypočítali reakční teplo naší rovnice. Zároveň si můžeme všimnout, že se nám ve výpočtu objevily slučovací tepla všech látkek v rovnici (kromě kyslíku) vynásobené jejich stechiometrickými koeficienty. Slučovací teplo kyslíku jsme nepotřebovali, neboť dle definice je rovno nule.

Výpočet nám také naznačuje, jak si příště zjednodušit postup – nemusíme si rovnice popisující vznik látek vůbec zapisovat, jen vyjdeme z následujících schématu:

B)



Jestliže chceme vypočítat reakční teplo reakce (červenou šipku)

$$výchozí\ látky\ \rightarrow produkty$$

musíme jen **sečíst slučovací tepla produktů vynásobených stechiometrickými koeficienty** (zelená šipka) **a odečíst slučovací tepla výchozích látek opět vynásobených stechiometrickými koeficienty** (modrá).

Neboli: $$\Delta H^0 = \sum n \cdot \Delta H_{sl}^o(produkty) - \sum m \cdot \Delta H_{sl}^o(vých.\ látky)$$

kde *n* a *m* jsou stechiometrické koeficienty produktů a výchozích látek.

7.2.3 Spalná tepla

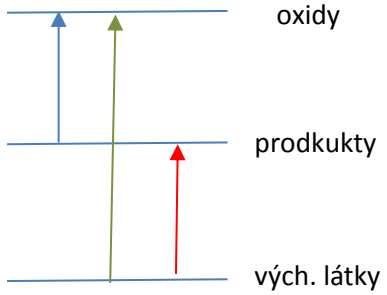
Jak již bylo uvedeno na počátku předchozí kapitoly, kromě slučovacích tepel můžeme nalézt v tabulkách i tepla spalná. Standardní spalné teplo dané látky ΔH_{spal}^0 **je standardní reakční teplo reakce, při které dojde ke spálení 1 molu této látky (k její reakci s O_2) v nejstálejší podobě a standardních podmínek na konečné spalné produkty** (obvykle nejstálejší oxidy, například u uhlíku je to CO_2, u železa je to Fe_2O_3, apod.). **Standardní spalná tepla nejstálejších oxidů jsou nulová** – tj. spalné teplo CO_2 je nulové, ale spalné teplo CO nulové není – CO lze ještě dále oxidovat na CO_2.

Příklad reakcí jejichž reakční teplo je rovno spalným teplům (reakce probíhají za standardních podmínek):

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\qquad \Delta H = \Delta H_{spal}^0(H_2) = -285.8\ kJ/mol$

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\qquad \Delta H = \Delta H_{spal}^0(CH_4) = -890.3\ kJ/mol$

Opět pro odvození výpočtu reakčního tepla pomocí spalných tepel bychom použili Hessův zákon a dospěli bychom opět k možnosti použít zjednoduššené schema:



Jestliže chceme vypočítat reakční teplo reakce (červenou šipku)

$$výchozí\ látky\ \rightarrow produkty$$

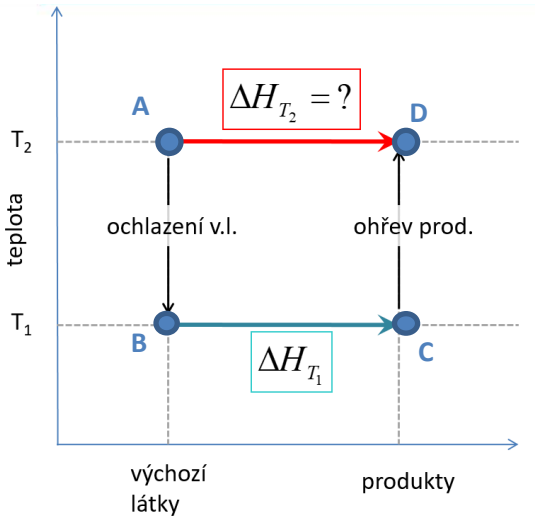
musíme jen **sečíst spalná tepla výchozích látek vynásobených stechiometrickými koeficienty** (zelená šipka) **a odečíst spalná tepla produktů opět vynásobených stechiometrickými koeficienty** (modrá).

Neboli: $$\Delta H^0 = \sum m \cdot \Delta H^o_{spal}(vých.\,látky) - \sum n \cdot \Delta H^o_{spal}(produkty)$$

kde *m* a *n* jsou stechiometrické koeficienty výchozích látek a produktů.

7.2.4 Teplotní závislost reakčních tepel – výpočet za jiné než standardní teploty

Zatímco obvykle pracujeme za standardního tlaku, reakční teplota se často mění. Pro výpočet reakčního tepla za jiné teploty použijeme následující schema:



Předpokládáme, že známe reakční teplo reakce

$$výchozí\ látky\ \rightarrow produkty$$

za teploty T_1 (buď je to standardní teplota, tudíž teplo umíme pomocí tabulek vypočítat, nebo jsme jej změřili jinak). Chceme vypočítat reakční teplo za teploty vyšší teploty T_2. (v grafu A-D). Opět využijeme toho, že za izobarických podmínek můžeme reakční teplo ztotožnit s enthalpií, která je stavovou funkcí. Můžeme tedy při výpočtu použít jinou, než „přímou“ cestu (červenou šipku). Představíme si, že nejprve ochladíme výchozí látky z teploty T_2 na teplotu T_1 (cesta A-B), poté necháme reakci proběhnout (B-C) a nakonec ohřejeme produkty z teploty T_1 na teplotu T_2 (C-D). Enthalpie všech těchto dílčích reakčních kroků umíme vypočítat. Cestu B-C pomocí Hessova zákona, spalných nebo slučovacích tepel, cesty A-B a C-D pomocí kalorimetrické rovnice – tedy opět pomocí tabelovaných hodnot tepelných kapacit (molárních nebo měrných).

Dostaneme tak Kirchhoffovu rovnici, kde *n* a *m* jsou stechiometrické koeficienty vých.látek a produktů:

$$\Delta H_{T_2} = \underbrace{\sum_{vých.l.} n \cdot c_p \cdot (T_1 - T_2)}_{A-B} + \underbrace{\Delta H_{T_1}}_{B-C} \underbrace{\sum_{prod.} m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)}_{C-D}$$

8 Chemická kinetika

V rámci výpočtů z chemické kinetiky se omezíme výhradně na reakce 1. a 2. řádu.

V předchozích textech jsme používali označení c_M pro molární koncentrace. V rámci chemické kinetiky se často (v našem textu prakticky vždy) setkáte s označením okamžité molární koncentrace látky A ve formě hranatých závorek ... **[A]**. Jestliže se za závorkou nalézá dolní index „0“, budeme tím mínit počáteční molární koncentraci láky – např. $[A]_0$.

8.1 Okamžitá rychlost, kinetická rovnice, reakční řád a jednotky

Okamžitou rychlostí chemické reakce chápeme časový úbytek látkového množství reaktantu nebo přírustek látkového množství produktu. V obou případech jen nutno tuto časovou změnu podělit stechiometrickým koeficientem (zdůvodnění toho, proč je to nutné naleznete v přednášce):

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d\,[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\,\frac{d\,[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d\,[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d\,[D]}{dt}$$

Pakliže tuto diferenciální rovnici vyřešíme dostaneme tzv. kinetickou rovnici – vztah mezi celkovou rychostí chemické reakce *v* a okamžitými koncentracemi látek v reakční směsi (obvykle reaktantů, ale může se stát, že se v rovnici vyskytují i produkty – my se ve výpočtech tímto zabývat nebudeme). Příklad kinetické rovnice (míníme tím možnost, jak by rovnice mohla vypadat) pro reakci:

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta},$$

kde *k* je rychlostní konstanta, α a β jsou dílčí reakční řády a jejich součet $\alpha + \beta$, nám udává celkový reakční řád. Mluvíme-li o reakcích 1. řádu případně 2. řádu atp., znamená to, že celkový řád reakce je roven 1 popř. 2 atd. Pozor! Platí, že kinetickou rovnici získáme na základě experimentů – např. pomocí metody počátečních rychlostí. Obecně nelze odečíst dílčí reakční řády ze zápisu reakce (tj. např. $a \neq \alpha$), určují se jen z experimentálních dat. Přesto to však v některých případech lze – jedná-li se o tzv. elementární reakce, tj. reakce které skutečně proběhnou v jediném kroku, tak, jak jsou zapsané. V tomto případě skutečně platí $a = \alpha$. U složitých reakcí. To, zda je reakce elementární nebo složitá se na první pohled opět nepozná – je nutno studovat reakční mechanismus.

8.1.1 Jednotky rychlostní konstanty

Jestliže nepoužijeme relativní molární koncentrace, ale molární koncentrace v kinetických rovnicích, musíme si uvědomit, že jednotka pro rychlostní konstantu se liší dle řádu reakce. Je řada způsobů, jak si odvodit jednotku, uvedeme si zde ten, který je (dle mne) nejuniverzálnější a uplatnitelný pro kinetickou rovnici jakéhokoli řádu (když řád lze určit – viz přednášky).

Postup: Víme-li jakého řádu reakce je (*n* – tý řád obecně), zapíšeme si nejjednoduší rychlostní rovnici odpovídající tomuto řádu:

$$v = k \cdot [A]^n$$

levá strana rovnice (rychlost) je dle definice změna koncentrace látky za čas, tudíž má vždy jednotku *mol.dm*$^{-3}$*.s*$^{-1}$. Na pravé straně je jednotka molární koncentrace umocněná na řád reakce krát jednotka konstanty. Jednotka konstanty musí být taková, aby se pokrátily všechny jednotky kromě *mol.dm*$^{-3}$*.s*$^{-1}$ (neboli aby se jednotka na pravé straně rovnala levé...).

$$\frac{mol}{dm^3 \cdot s} = [k] \cdot \left(\frac{mol}{dm^3}\right)^n$$

$$[k] = \left(\frac{dm^3}{mol}\right)^{n-1} \cdot s^{-1}$$

- pro 1. řád tedy dostáváme jednotku $[k] = \left(\frac{dm^3}{mol}\right)^{1-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$ (což je také snadno odvoditelné ze vztahu pro poločas reakce)
- pro 2. řád $[k] = \left(\frac{dm^3}{mol}\right)^{2-1} \cdot s^{-1} = dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
- pro 0. a jiné řády si odvodíte již snadno sami....

Poznámka: Ne vždy je nutno v jednotce pro rychlostní konstantu nebo pro poločasy používat sekundy, často se setkáte i s minutami, hodinami nebo lety.

8.2 Reakce 1. řádu

V případě reakcí 1. řádu se omezíme na reakce typu

$$A \rightarrow produkty$$

Kromě chemických reakcí, kde se jedna molekula rozpadá na 2 a více molekul, sem můžeme zařadit rovněž ne-chemické radioaktivní rozpady.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

Z kinetické rovnice vyplývá, že rychlost lineárně v čase klesá – úměrně tomu, jak klesá aktuální koncentrace látky [*A*], klesá i rychlost reakce.

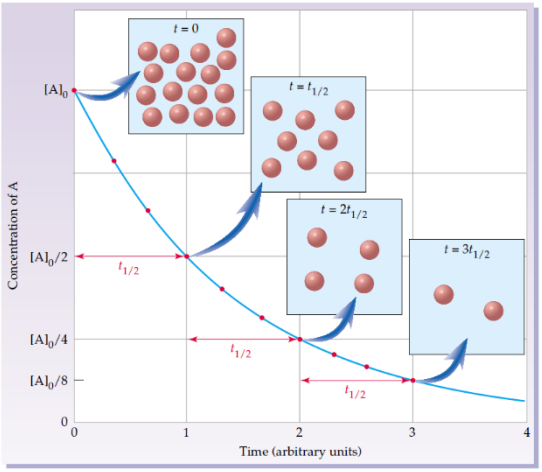
Vyřešením této diferenciální rovnice (viz přednášky) získáme tzv. integrální tvar rovnice, který si můžeme zapsat buď pomocí lineárního logaritmu nebo pomocí exponenciely:

logaritmický tvar:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad \text{úpravou dostaneme:} \quad \ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

exponencielní tvar:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$



kde $[A]_t$ je koncentrace látky A po uplynutí času t a $[A]_0$ je počáteční koncentrace látky A, k je rychlostní konstanta. Z poslední rovnice je vidět, že se jedná o klesající expenencielní funkci ($y = e^{-x}$). Aktuální koncentrace tedy v čase klesá EXPONENCIELNĚ! Často se místo rychlostní konstanty uvádí poločas reakce $t_{1/2}$ – doba, za níž poklesne (aktuální) koncentrace dané látky na polovinu (neboli $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$). Dosazením do rovnic výše (provedeno v přednáškách) dostaneme pro poločas reakcí 1. řádu vztah:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Všimneme si, že u reakcí 1. řádu poločas vůbec nezávisí na počátečním množství a v čase se nemění – je to fakt, který známe a běžně se s ním setkáváme u radioaktivních rozpadů. Pro radioaktivní izotopy jsou poločasy tabelované a nikde v tabulkách není žádná zmínka o tom, pro jaké množství izotopu hodnota je uvedena.

Často se stává, že chceme vypočítat množství, které nám zbývá po uplynutí několika poločasů. Toto množství můžeme vypočítat i úvahou. Po uplynutí 1. poločasu nám zbývá $\frac{1}{2}$ ze vzorku, po uplynutí 2 poločasů polovina poloviny, tj. $\frac{1}{4}$ vzorku – neboli $\left(\frac{1}{2}\right)^2$, po uplynutí 3 poločasů polovina ze čtvrtiny – tj. $\frac{1}{8}$ neboli $\left(\frac{1}{2}\right)^3$. Po uplynutí x poločasů nám zbývá tedy $\left(\frac{1}{2}\right)^x$ vzorku. Neboli:

$$[A]_{x\ poločasů} = [A]_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^x$$

Tuto rovnici si samozřejmě můžeme odvodit i čistě matematicky. Chceme vlastně vypočítat, kolik vzorku nám zbyde po uplynutí času $t = x \cdot t_{1/2}$

dosadíme tento čas do vzorce:

$$[A]_{t=x\cdot t_{1/2}} = [\boldsymbol{A}]_{\boldsymbol{x\ poločasů}} = [A]_0 \cdot e^{-k\cdot x\cdot t_{\frac{1}{2}}} = [A]_0 \cdot e^{-k\cdot x\cdot \frac{\ln 2}{k}} = [A]_0 \cdot e^{-x\cdot \ln 2} = [A]_0 \cdot e^{-x\cdot \ln 2}$$
$$= [A]_0 \cdot \left(e^{-\ln 2}\right)^x = [A]_0 \cdot \left(\frac{1}{e^{\ln 2}}\right)^x = [\boldsymbol{A}]_{\boldsymbol{0}} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}\right)^{\boldsymbol{x}}$$

Je nutné vždy ve výpočtech používat výhradně molární koncentrace, pro které byly vztahy odovzeny?

NE! V integrované formě rovnice můžeme místo molárních koncentrací použít jakékoli jiné vyjádření množství látky, které je přímoúměrné molární koncentraci. Zkuste si vyjádřit např. molární koncentraci pomocí látkového množství ($c_M = [A] = \frac{n}{V}$) a zjistíte, že po vykrácení objemů získáte namísto vztahu

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

vztah

$$n = n_0 \cdot e^{-kt}$$

kde *n* je látkové množství, které nám **zbylo** po uplynutí času *t* a n_0 je počáteční látkové množství (odpustili jsme si pro přehlednost vzorců již dolní index t u látkového množství, ale víme, že *n* se stále vztahuje k tomu, co nám zbylo po uplynutí času *t*).

Stejně tak lze pokračovat dále a můžeme použít hmotnost (neboť $m = n \cdot M$, pokrátíme *M*) a dostaneme:

$$m = m_0 \cdot e^{-kt}$$

nebo pomocí molárního zlomku:

$$x = x_0 \cdot e^{-kt}$$

(často se používá $x_0 = 1$, neboli na počátku máme 100% látky).

Příklad: Přesmyk $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$ probíhá jako reakce 1. řádu s rychlostní konstantou 6,3x10^{-4} s^{-1} při 230°C. Vypočítejte: a) poločas reakce, b) jaké množství z 10 g CH_3NC zbyde po uplynutí 5ti poločasů, c) za kolik sekund se rozloží CH_3NC ze 75%?

Řešení:

a) poločas reakce vypočítáme snadno dosazením do rovnice

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{6{,}3 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = \mathbf{1.1 \times 10^3 s}$$

b) pro výpočet zbylého množství po uplynutí 5ti poločasů můžeme buď dosadit do rovnice $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$ a za čas t dosadit 5 x $1.1 \times 10^3 s$ nebo si pomůžeme zjednodušeným vzorcem, který jsme si odvodili v textu s tím, že místo koncentrací použijeme hmotnosti (opět zdůvodnění v textu výše):

$$m_{5 \cdot t_{1/2}} = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^x = 10g \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^5 = \mathbf{0{,}313g}$$

c) Za kolik sekund se rozloží 75% CH_3NC? Zde je důležité si uvědomit, že všechny rovnice, které jsme si uvedli pracují s tím, co nám ZBYDE, ne s tím, kolik se rozložilo. Jestliže se rozložilo 75% vzorku, zbylo nám 25%. Zároveň si uvědomíme, že mluvíme-li v tomto případě o procentech, máme tím na mysli vlastně molární zlomky – na počátku jsme měli 100%, neboli $x_0 = 1$. Po nějakém čase nám zbylo 25%, neboli $x = 0.25$. Integrovanou formu kinetické rovnice tedy použijeme ve formě molárních zlomků. Zároveň se ptáme na čas, takže je výhodné použít rovnici s logaritmy:

$$\ln \frac{x}{x_0} = -kt$$

$$t = \frac{\ln \frac{x}{x_0}}{-k} = \frac{\ln \frac{0{,}25}{1}}{-6{,}3 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = -\frac{-1{,}4}{-6{,}3 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = \mathbf{2200\ s}$$

8.3 Reakce 2. řádu

Pro předvedení výpočtů pro reakce 2. řádu použijeme modelovou reakci

$$A + B \rightarrow produkty$$

a budeme navíc předpokládat, že počáteční koncentrace látky A i B jsou shodné. Protože obě ubývají stejnou rychlostí, budou po celou dobu průběhu reakce shodné i jejich aktuální koncentrace, neboli $[A] = [B]$

získáme tak výraz pro rychlost reakce:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$$

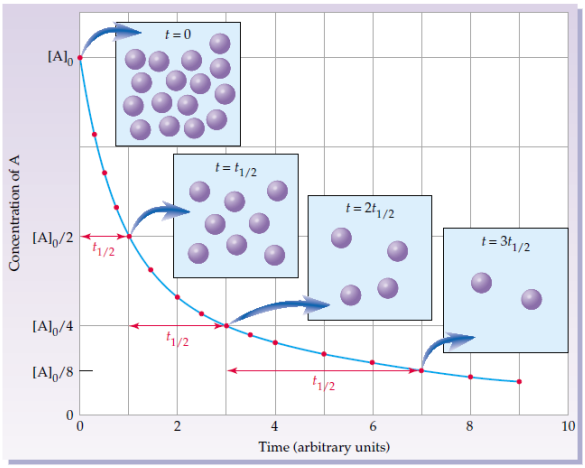
Vidíme, že celkový řád reakce je 2, dílčí řády pro látku A i B jsou 1.

Řešením této diferenciální rovnice dostaneme integrovanou formu rovnice:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

po úpravě:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$$



kde, stejně jako v případě reakcí 1. řádu platí, že $[A]_t$ je koncentrace látky A po uplynutí času *t* a $[A]_0$ je počáteční koncentrace látky A, *k* je rychlostní konstanta. Odvození naleznete opět v přednáškách. Jestliže dosadíme $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$, odvodíme si snadno výraz pro poločas rekace:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Zároveň si všimneme (viz výraz i graf), že se poločas v průběhu reakce mění, není konstantou, jak tomu bylo u reakcí 1. řádu. V grafu si všimneme, že za $[A]_0$ musíme pro výpočet poločasu vždy dosadit výchozí množství, od kterého sledujeme, kdy klesne na polovinu. Po uplynutí 1. poločasu máme nám zbývá $\frac{[A]_0}{2}$. Toto je výchozí koncentrace pro výpočet dalšího poločasu, kdy nám musí zbýt $\frac{[A]_0}{4}$ z množství na úplném počátku. Když si ale $\frac{[A]_0}{2}$ dosadíme do rovnice pro poločas, zjistíme, že druhý poločas je dvakrát delší než první ....

Jednotka rychlostní konstanty je $mol^{-1}.dm^3.s^{-1}$ často také zapisované pomocí značky pro molární koncentraci $M^{-1}.s^{-1}$ (viz odvození na začátku kapitoly nebo z výrazu pro poločas reakce).

Příklad: Atomy jodu spolu reagují za vzniku molekuly jodu v plynném stavu:

$$I(g) + I(g) \rightarrow I_2(g)$$

Reakci popisuje kinetika 2. řádu. Rychlostní konstanta této reakce je 7,0x10^9 $M^{-1}.s^{-1}$ při teplotě 23°C. Vypočítejte: a) Jestliže byla počáteční koncentrace *I*(g) 0,086 M, vypočítejte koncentraci po uplynutí 2,0 min. b) Jak se změní poločas reakce, když koncentrace *I*(g) klesne na 0,060 M?

Řešení:

a) Protože je rychlostní konstanta uvedena v jednotkách $M^{-1}.\boldsymbol{s^{-1}}$ a čas, ke kterému máme počítat koncentraci v minutách, je nutno jednotky sjednotit. Čas si tedy vyjádříme v min (je to snazší než přepočítat *k* na jednotky $M^{-1}.min^{-1}$, ale i to je samozřejmě možné). Do rovnice tedy dosadíme t=120 s

$$[A]_{120s} = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt} = \frac{0{,}086\ M}{1 + 0{,}086\ M \times 7{,}0 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1} \times 120\ s} = \mathbf{1.2 \times 10^{-12} M}$$

b) poločas na počátku reakce, kdy $[A]_0 = 0{,}086\ M$ byl:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{7{,}0 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1} \times 0{,}086\ M} = \mathbf{1{,}7 \times 10^{-9} s}$$

když koncentrace atomárního iodu klesla na 0,6 M změnil se i poločas:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{7{,}0 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1} \times 0{,}060\ M} = \mathbf{2{,}4 \times 10^{-9} s}$$

8.4 Aktivační energie a teplotní závislost rychlostní konstanty

V modelových příkladech v předchozích kapitolách byla u hodnoty rychlostní konstanty vždy uvedena i teplota, za které reakce probíhala. Tento údaj je v praxi vždy nezbytný, neboť rychlostní konstanta je sice konstantou, ale vždy vztaženou k určité teplotě. Vztah mezi **rychlostní konstantou *k***, termodynamickou **teplotou *T*** (v jednotkách ***K***, a nikoli °C !), **aktivační energií E_A** (v jednotkách **J/mol**) odvodil Svante Arrhenius (**Arrheniova rovnice**):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

V rovnici se nám kromě *k*, *T* a E_A vyskytuje ještě **molární plynová konstanta *R*=8,134 J.K^{-1}.mol^{-1}** a veličina ***A***. Jedná se o tzv. Arrheniův předexponencielní faktor, který v sobě skrývá srážkový faktor a frakci efektivních srážek (viz přednášky). Jaká je jeho jednotka? Stejná jako u rychlostní konstanty, neboť jednotky v exponentu ($-\frac{E_A}{RT}$) se pokrátí a tudíž *A* musí mít stejnou jednotku jako *k*.

Při výpočtech, narozdíl tedy od *k*, považujeme aktivační energii za teplotně nezávislou (tj. stejnou pro různé tepoloty). Rovnici tedy využíváme pro přepočet rychlostní konstanty na jiné teploty, případně,

máme-li změřenou rychlostní konstantu při vícero teplotách (alespoň 2) můžeme vypočítat aktivační energii.

Možné typy výpočtů:

a) známe ***k***, ***E***$_A$ a ***T*** .... **dopočítáme faktor *A***. K tomu není co dodat, prostě dosadíme do rovnice...

b) známe ***E***$_A$, rychlostní konstantu ***k***$_1$ při teplotě ***T***$_1$ a zajímá nás, **jaká je rychlostní konstanta *k*$_2$** při teplotě T_2. Máme o maličko složitější situaci, ale soustavu dvou rovnic s neznámými *A* a k_2 snadno vyřešíme (jakoukoli metodou, kterou znáte).

$$\text{I.} \qquad k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}}$$

$$\text{II.} \qquad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

$$k_2 = k_1 \times \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_1}}} = k_1 \times e^{\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)}$$

protože se nás na faktor *A* nikdo neptal, nemusíme jej ani dopočítávat.

c) známe ***E***$_A$, rychlostní konstantu ***k***$_1$ při teplotě ***T***$_1$ a **zajímá nás teplota *T*$_2$**, při níž nabývá rychlostní konstanta hodnoty ***k***$_2$. Máme opět soustavu dvou rovnic, tentokrát s neznámými *A* a T_2. Protože ale neznámá teplota T_2 se vyskytuje v exponentu, nezbývá nám, než si Arrheniovu rovnici napřed zlogaritmovat. Protože zároveň vidíme, že je v exponentu čísla *e*, což je základ přirozených logaritmů, musíme na zlogaritmování rovnice použít přirozený logaritmus *ln* a nikoli dekadický!!! Po zlogaritmování rovnice

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

dostáváme logaritmický tvar Arrheniovy rovnice:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

nyní můžeme řešit soustavu dvou rovnic, ze které si vyjádříme teplotu T_2:

$$\text{I.} \qquad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{RT_1}$$

$$\text{II.} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT_1} - \ln A + \frac{E_A}{RT_2} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

odtud vyjádříme teplotu T_2 například jako:

$$T_2 = \frac{1}{\frac{R}{E_A}\ln\frac{k_1}{k_2} + \frac{1}{T_1}}$$

d) poslední možnost je, že známe rychlostní konstantu $\boldsymbol{k_1}$ při teplotě $\boldsymbol{T_1}$ a rovněž rychlostní konstantu $\boldsymbol{k_2}$ při teplotě $\boldsymbol{T_2}$. Chceme **vypočítat aktivační energii** $\boldsymbol{E_A}$. (V praxi bychom si změřili rychlostní konstantu při více teplotách a z grafu závislosti ln*k* na 1/T bychom si ze směrnice určili aktivační energii. Zde vystačíme se změřenými dvěma body grafu, ze kterých opět pomocí soustavy dvou rovnic (stejné jako v bodě c) vypočítáme aktivační energii:

I. $\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{RT_1}$

II. $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT_2}$

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_A = \frac{R\ln\frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

V žádném případě nedoporučuji se učit zpaměti více vzorců než Arrheniovu rovnici!

9 Chemická rovnováha

Veškeré odvození týkající se chemické rovnováhy je možné nalézt v učebnici nebo v přednáškách. Zde se skutečně omezíme jen na postupy výpočtů stupně konverze, rovnovážných konstant či rovnovážného složení. Molární koncentrace zde budeme opět značit pomocí hranatých závorek, tak jak tomu bylo u chemické kinetiky.

Pro chemickou reakci, která dospěla do rovnováhy:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

můžeme zapsat **rovnovážnou koncentrační konstantu**:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- koncentrace, které do rovnice dosazujeme jsou vždy koncentrace rovnovážné, nikoli počáteční!
- Protože je K_c veličina bezrozměrná, dosazujeme za koncentrace tzv. **relativní koncentrace** – neboli molární koncentrace vydělené jednotkovou molární koncentrací. Rovnovážná konstanta K_c je tedy dána **podílem součinu rovnovážných relativních koncentrací produktů (povýšených na stechiom. koef.) a součinu rovnovážných relativních koncentrací výchozích látek (rovněž povýšených na stechiom. koef.)**

$$[A] = \frac{c_A}{c^0}, \text{ kde } c^0 = 1\ M$$

Jestliže reakce probíhá v plynné fázi, můžeme zapsat naprosto analogicky pomocí relativních tlaků p_r rovněž **rovnovážnou konstantu tlakovou**:

$$K_p = \frac{(p_C)_r^c \cdot (p_D)_r^d}{(p_A)_r^a \cdot (p_B)_r^b}$$

- relativním tlakem míníme tlak v *Pa* vydělený atmosférickým tlakem 101 325 Pa (pozor – tentokrát nikoli tlakem jednotkovým!)

$$(p_A)_r = \frac{p_A}{p^0}, \quad \text{a} \quad p^0 = 1\ atm = 101325\ Pa$$

Pro přepočet jedné konstanty na druhou jsme na přednáškách odvodili vztah:

$$K_c = K_p \times \left[\frac{p^0}{10^3 c^0 RT}\right]^{\Delta r}$$

neboli

$$K_p = K_c \times \left[\frac{p^0}{10^3 c^0 RT}\right]^{-\Delta r}$$

- kde $(c + d) - (a + b) = \Delta r$ ... molové číslo reakce(rozdíl stechiometrických koeficientů produktů – výchozích látek)
- pokud je $\Delta r = 0$, pak $K_c = K_p$

9.1 Výpočet rovnovážných složení směsí

Známe-li rovnovážné složení směsi, můžeme přímo vypočítat rovnovážnou konstantu, tak jak je uvedeno v následujícím příkladě:

Příklad 1: Do nádoby o objemu 1,50 l, bylo napuštěno stejné množství vodíku a jodu. Došlo k následující reakci: $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2\,HI(g)$

Po ustanovení rovnováhy bylo zjištěno, že systém obsahuje 1,8 mol vodíku, 1,80 mol jodu a 0,520 mol jodovodíku. Spočítejte rovnovážnou (koncentrační) konstantu reakce při 298 K. Vypočítejte rovněž tlakovou rovnovážnou konstantu.

Řešení:

1. Protože rovnovážná konstanta je funkcí koncentrací je nutno převést látkové množství na koncentrace: $[I_2] = [H_2] = \frac{1{,}80\ mol}{1{,}50\ l} = 1{,}20\ M$

$$[HI] = \frac{0{,}520\ mol}{1{,}50\ l} = 0{,}347\ M$$

2. Nyní můžeme dosadit do K_c

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{0.347^2}{1.20 \times 1.20} = \mathbf{8.36 \times 10^{-2}}$$

3. Zbývá nám dopočítat ještě tlakovou rovnovážnou konstantu. Protože známe přepočet mezi koncentrační a tlakovou konstanou, použijeme jej. Také si samozřejmě můžeme vypočítat relativní tlaky všech složek v rovnováze a spočítat K_p rovnou.

$$K_p = K_c \times \left[\frac{p^0}{10^3 c^0 RT}\right]^{-\Delta r} = 8.36 \times 10^{-2} \times \left[\frac{101325}{10^3 \times 1 \times 8{,}314 \times 298}\right]^{-(2-(1+1)} =$$

$$= 8.36 \times 10^{-2} \times \left[\frac{101325}{10^3 \times 1 \times 8{,}314 \times 298}\right]^{-0} = 8.36 \times 10^{-2} \times 1 = \mathbf{8.36 \times 10^{-2}}$$

neboli, protože $\Delta r = 0$, je $\boldsymbol{K_c = K_p}$

Jestliže ale rovnovážné složení směsi ze zadání přímo neznáme, musíme si jej vypočítat. Postupů, jak k němu dospět je vícero (v kurzech fyzikální chemie se seznámíte s výpočtem pomocí stupně konverze), v tomto základním kurzu použijeme nejjednodušší postup – tzv. ICE (Initial – Change-Equilibrium) tabulku. Postup si vysvětlíme na 2 příkladech z přednášky. Řídit se budeme následujícími body:

1. do ICE tabulky i do rovnovážné koncentrační konstanty dosazujeme MOLÁRNÍ KONCENTRACE
2. nemáme-li je, je nutno si je vypočítat např. ze znalosti látkových množství a objemu soustavy
3. stechiometrické koeficienty VYČÍSLENÉ rovnice napovídají v jakých poměrech látky spolu reagují (trojčlenkou si tyto poměry přepočítáme)

Příklad 2: Mějme reakci $Br_2\ (g) \leftrightarrow 2Br\ (g)$

Při 1280°C je rovnovážná konstanta K_c uvedené reakce 1.1×10^{-3}. Vypočítejte složení rovnovážné směsi, jsou-li počáteční koncentrace látek $[Br_2]$ = 0.063 M and [Br] = 0.012 M.

Postup: Připravíme si ICE tabulku tak, že pro každý reaktant budeme mít jeden sloupeček. Do tabulky vyplníme údaje, které známe. V tomto případě jsou to počáteční koncentrace – píšeme je do řádku I (Initial). Červeně budeme značit vždy nové údaje:

	$[Br_2]$ / M	*[Br] / M*
Initial (počátek)	*0,063*	*0,012*
Change (změna)		
Equilibrium (rovnováha)		

Protože je K_c definována pomocí molárních koncentrací, je výhodné tabulku /alespoň v počátcích, než získáte praxi/ vyplňovat právě v koncentracích a nikoli v látkových množstvích (které pak před dosazením do K_c musíte přepočítat na koncentrace).
V dalším kroku si jednu z látek zvolíme a její úbytek (případně přírustek) použijeme pro vyjádření všech změn, které nastávají v průběhu reakce (tj. v řádku Change). Pro přepočet jedné látky na druhou používáme stechiometrické koeficienty.
Zvolíme-li si například úbytek Br_2 jako základ (reakcí jej ubývá –x), ze stechiometrických koeficientů vidíme, že *Br* nám bude přibývat dvojnásobně oproti úbytku Br_2 (+ 2x, přepočet trojčlenkou):

	$[Br_2]$ / M	*[Br] / M*
Initial (počátek)	*0,063*	*0,012*
Change (změna)	*-x*	*+2x*
Equilibrium (rovnováha)		

Zbývá vyplnit řádek *Equilibrium*, neboli složení směsi v rovnováze. Tento řádek je vlastně součet řádků *Initial* a řádku *Change*. Součet proto, že úbytky jsme značili pomocí „-“ a přírustky pomocí „+” (měli jsme na počátku 0,063 M koncentraci Br_2, která se nám v průběhu reakce snížila o –x atd.):

	$[Br_2]$ / M	*[Br] / M*
Initial (počátek)	*0,063*	*0,012*
Change (změna)	*-x*	*+2x*
Equilibrium (rovnováha)	*0,063 -x*	*0,012+2x*

Nyní již máme vyjádřené rovnovážné koncentrace a můžeme dosadit do rovnice pro K_c:

$$K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]} = \frac{(0.012 + 2x)^2}{(0.063 - x)} = 1.1 \times 10^{-3}$$

Úpravou získáme kvadratickou rovnici:

$$4x^2 + 0.0491x + 0.0000747 = 0$$

která má dva kořeny: $x_1 = -0{,}0105 \quad a \quad x_2 = -0{,}00178$

Jen jeden z kořenů má reálný smysl – musíme úvahou rozhodnout který. Použijeme-li oba kořeny pro výpočet rovnovážného složení (řádek Equilibrium), zjistíme, že po dosazení kořene x_1 bychom získali zápornou koncentraci Br, což je nesmysl:

- kořen x_1 $[Br]_{rovnov} = 0.012 + 2x = 0{,}012 - 2 \times 0{,}0105 = \cancel{-0{,}009\ M}$
- kořen x_2 $[\boldsymbol{Br}]_{\boldsymbol{rovnov}} = 0.012 + 2x = 0{,}012 - 2 \times 0{,}00178 = \mathbf{0{,}00844}\ \boldsymbol{M}$

Reálný smysl má tedy jen kořen x_2.

Pomocí něj tedy dopočítáme i rovnovážnou koncentraci Br_2:

$$[\boldsymbol{Br_2}]_{\boldsymbol{rovnov}} = 0{,}063 - x = 0{,}063 + 0{,}00178 = \mathbf{0{,}0648}\ \boldsymbol{M}$$

Příklad 3: (opět z přednášky) Uzavřený systém obsahuje na počátku 1.00 x 10^{-3}M koncentraci H_2 a 2.00 x 10^{-3}M koncentraci I_2. HI není přítomen. Reakce probíhá dle rovnice:

$$H_2(g) \ + \ I_2\,(g) \rightleftharpoons \mathbf{2}\ HI(g)$$

Při 448°C dosáhl rovnováhy. Analýza rovnovážné směsi prokázala, že koncentrace HI je 1.87 x 10^{-3} M. Určete K_c při 448°C.

Postup: Opět si sestrojíme ICE tabulku a doplníme vše, co známe ze zadání:

	$[H_2]$ / M	$[I_2]$ / M	$[HI]$/ M
Initial (počátek)	1.00 x 10^{-3}	2.00 x 10^{-3}	0
Change (změna)			
Equilibrium (rovnováha)			1.87 x 10^{-3}

Víme, že HI nebyl na počátku přítomen, ale v rovnováze je. Celkově se jeho koncentrace zvýšila o 1.87 x 10^{-3} M. Tuto změnu koncentrace (tj. přírustek + 1.87 x 10^{-3} M) si zaneseme do řádku Change.

	$[H_2]$ / M	$[I_2]$ / M	$[HI]$/ M
Initial (počátek)	1.00 x 10^{-3}	2.00 x 10^{-3}	0
Change (změna)			+ 1.87 x 10^{-3}
Equilibrium (rovnováha)			1.87 x 10^{-3}

Nyní můžeme dopočítat políčka Change i pro výchozí látky. Stechiometrické koeficienty, nám říkají, že výchozí látky ubývají o polovinu méně než přibývá HI (HI má stechiometrický koeficient 2, H_2 a I_2 mají koeficienty 1). Zároveň víme, že než systém dospěl do rovnováhy, musel vodík i iod ubývat (HI přítomno nebylo, teď je). Proto do Change pro vodík a iod doplníme poloviční hodnotu přírustku HI se znaménkem „-“ $(-\frac{1{,}87\times10^{-3}}{2} = -9.35 \times 10^{-4}$

	$[H_2]$ / M	$[I_2]$ / M	$[HI]$/ M
Initial (počátek)	1.00 x 10^{-3}	2.00 x 10^{-3}	0
Change (změna)	-9.35 x 10^{-4}	-9.35 x 10^{-4}	+ 1.87 x 10^{-3}
Equilibrium (rovnováha)			1.87 x 10^{-3}

Zbývá už jen dopočítat rovnovážní koncentrace: Initial + Change:

	$[H_2]$ / M	$[I_2]$ / M	$[HI]$/ M
Initial (počátek)	1.00 x 10^{-3}	2.00 x 10^{-3}	0
Change (změna)	-9.35 x 10^{-4}	-9.35 x 10^{-4}	+ 1.87 x 10^{-3}
Equilibrium (rovnováha)	6.5 x 10^{-5}	1,065 x 10^{-3}	1.87 x 10^{-3}

Dosadíme rovnovážné koncentrace do vztahu pro rovnovážnou konstantu a vypočítáme ji:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.87 \cdot 10^{-3})^2}{(6.5 \cdot 10^{-5})(1.065 \cdot 10^{-3})} = \mathbf{51}$$

9.1.1 Stupeň konverze

Uvedli jsme, že rovnovážné složení směsi jde vypočítat i jinak, například pomocí stupně konverze. Vzorec naleznete v učebnici a přednáškách, zde si jen ukážeme, jak je definovaný a jak jej můžeme vypočítat.

Stupeň konverze *α* udává, jaká frakce látky nám zregovala. Je to tedy číslo, které se pohybuje na škále 0 – 1 (po vynásobení 100% mezi 0% a 100%). Pro reakci

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Stupeň konverze látky A v určitém čase, kdy nám v systému zbývá nějaké aktuální množství látky A (n_A), je definován jako podíl zreagovaného množství látky A ($n_{A,\,zreag}$) ku počátečnímu množství látky A ($n_{A,0}$):

$$\alpha_A = \frac{n_{A,\,zreag}}{n_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

Cheme-li tedy vypočítat stupeň konverze vodíku v posledním příkladu, budeme postupovat následovně:

Příklad 4: Jaký je stupeň konverze H_2 po ustanovení rovnováhy z příkladu 3?

Počáteční koncentrace vodíku byla zadána jako $[H_2]_0 = 1{,}00 \times 10^{-3}$M

Po ustanovení rovnováhy byla vypočítána aktuální koncentrace vodíku $[H_2] = 6{,}5 \times 10^{-5}$M

stupeň konverze vodíku, když reakce dospěla do rovnováhy je tedy:

$$\alpha_A = \frac{[H_2]_0 - [H_2]}{[H_2]_0} = \frac{1{,}00 \times 10^{-3} - 6{,}5 \times 10^{-5}}{1{,}00 \times 10^{-3}} = \mathbf{0{,}935 \sim 93.5\%}$$

9.2 Produkt rozpustnosti málo rozpustných solí (látek)

Rozpustnost je opět rovnovážný proces, každá látka se při určité koncentraci dostává do stavu, kdy se ustanovuje rovnováha

$$látka\ (nerozpuštěná) \leftrightarrow látka\ (rozpuštěná)$$

Obecně můžeme definovat 3 druhy roztoků ve smyslu množství rozpuštěné látky:

1. **nasycený roztok** = je v rovnovážném stavu (rovnovážná koncentrace), obsahuje maximální množství rozpuštěné látky za dané teploty, přidáme-li více látky, už se nerozpustí
2. **nenasycený roztok** = obsahuje méně než je rovnovážná koncentrace za dané teploty
3. **přesycený roztok** = obsahuje více než rovnovážnou koncentraci látky. Je nestabilní – po vhození krystalizačních zárodků okamžitě krystalizuje a v roztoku zbyde nasycený roztok

V následujícím textu si ukážeme, jak vypočítat tzv. rozpustnost, neboli jakou maximální koncentraci dané sole za našich podmínek můžeme připravit – budeme se tedy zabývat nasycenými roztoky.

Opět platí, že vysvětlující texty k teorii naleznete buď v učebnicích nebo v přednáškách.

Jestliže do vody nasypeme málo rozpustnou sůl – v našem modelovém příkladě fluorid vápenatý CaF_2, rozpustní se jen malá část a zbytek zůastane na dně nerozpuštěný. Ustanoví se nám heterogenní rovnováha:

$$CaF_2(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

Je to rovnováha, tudíž ji popisuje rovážná konstanta (tu už zapsat umíme). V českých učebnicích ji často naleznete ozančenou písmenem *P*, v anglických učebnicích jako K_s (index s dle solubility, rozpustnosti). My se budeme držet českého označení *P*. Zcela obecně je produkt rozpustnosti zaveden pomocí aktivit:

$$P_{CaF_2} = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^-}^2}{a_{CaF_2}}$$

Protože ale ze přednášky víte, že všechny sole jsou silné elektrolyty, tudíž ve vodě vše, co se rozpustí plně disociuje, v roztoku tedy nemáme žádný rozpuštěný CaF_2, tudíž aktivita a_{CaF_2} se musí týkat pevné látky a ta je z definice jednotková. V těchto rovnováhách můžeme tedy jmenovatele výrazu pro P_{CaF_2} vypustit (dělíme jedničkou) a zapsat si jej:

$$P_{CaF_2} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^-}^2$$

Jestliže aktivitu nahradíme **molárními koncentracemi** (viz přednášky) získáme tak tzv. zdánlivý produkt rozpustnosti P'_{CaF_2}:

$$P'_{CaF_2} = [Ca^{2+}] \cdot [\mathrm{F}^-]^2$$

Nyní si zavedeme obecný vzorec pro produkt rozpustnosti pro sůl se vzorcem K_nA_m, která se rozpadá na *n* kationtů s nábojem *m+* a *m aniontů* s nábojem *n-*:

$$K_nA_m(s) \leftrightarrow nK^{m+}(aq) + mA^{n-}\ (aq)$$

$$P'_{K_nA_m} = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m$$

Definujeme pojem **rozpustnost** soli s_r tak, že se jedná o relativní koncentaci (tj. molární koncentraci dělenou jednotkovu molární koncentrací) v nasyceném roztoku. Neboli je to koncentrace soli, která se nám ještě rozpustila:

$$s_r = [K_nA_m]$$

Poté můžeme pomocí s_r definovat i relativní koncentrace iontů, na které se sůl rozpadla:

$$[K^{m+}] = n \cdot s_r$$

$$[A^{n-}] = m \cdot s_r$$

Po dosazení do rovnice pro zdánlivý produkt rozpustnosti dostáváme:

$$P'_{K_nA_m} = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m = (n \cdot s_r)^n \cdot (m \cdot s_r)^m = n^n \cdot m^m \cdot {s_r}^{n+m}$$

$$s_r = \sqrt[n+m]{\frac{P'_{K_nA_m}}{n^n \cdot m^m}}$$

Nenecháme se zmást tím, že se nám stechiometrické koeficietnty *n* a *m* objevují ve výrazu pro $P'_{K_nA_m}$ dvakrát – jednou je to poroto, že látka K_nA_m se rozpadá na *n* kationtů a *m* aniontů, a podruhé z definice rovnovážné konstanty, která říká, že koncentrace látek povyšujeme (umocňujeme) na stechiometrické koeficienty.

Příklad: Vypočítejte rozpustnost hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$ při 25°C. V tabulkách je uvedena hodnota zdánlivého produktu rozpustnosti $6.5 \cdot 10^{-6}$.

Postup:

1. Zapíšeme si rovnici rozpadu $Ca(OH)_2$ na ionty:

$$Ca(OH)_2(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

2. Zapíšeme si rovnovážnou konstantu této reakce s tím, že víme, že v případě málo rozpustných solí (látek) je jmenovatel roven 1, čili máme ve výrazu pouze ionty (produkty):

$$P'_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 6.5 \times 10^{-6}$$

3. Vyjádříme si relativní koncentrace iontů pomocí rozpustnosti s_r, což je vlastně koncentrace $Ca(OH)_2$, která se nám rozpustila. (Polopaticky: z jedné molekuly $Ca(OH)_2$ dostaneme 1 kationt Ca^{2+} a 2 anionty OH^-, z s_r molekul $Ca(OH)_2$ dostaneme s_r kationtů Ca^{2+} a 2x s_r aniontů OH^-):

$$[Ca^{2+}] = s_r$$

$$[OH^-] = 2s_r$$

4. Dosadíme do zdánlivého produktu rozpustnosti:

$$P'_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = s_r \cdot (2s_r)^2 = 4s_r^3$$

5. Vyjádříme si s_r a vypočítáme jej (! naučit se na kalkulačce spočítat jakoukoli odmocninu!):

$$s_r = \sqrt[3]{\frac{P'_{Ca(OH)_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6.5 \cdot 10^{-6}}{4}} = \mathbf{1,2 \cdot 10^{-2}}$$

- Maximální koncentraci *Ca(OH)*$_2$, kterou jsme schopni v čisté vodě připravit za 25°C je 1,2x10^{-2} M (pozor u s_r, protože to je relativní koncentrace, jednotku nepíšeme. Proto nemá jednotku, stejně jako ostatní rovnovážné konstanty ani produkt rozpustnosti!)

Rozpustnost sole jde za dané teploty ovlivnit různými způsoby (přidáním společného iontu, indiferentního elektrolytu, v určitých případech změnou pH) – toto již ale není obsahem cvičení, naleznete to v přednáškách a učebnicích.

9.3 Acidobazické rovnováhy – výpočty pH

Při ustanovování acidobazických rovnováh dochází ve vodných roztocích ke změnám koncentrací H_3O^+ a OH^- iontů. V přednáškách jste se dozvěděli o vývoji názorů na to, co je kyselé, co zásadité, seznámili jste se s pojmy konjugované acidobazické páry. Zde zopakujeme jen to nejnutnější pro výpočty pH roztoků kyselin, zásad a hydrolyzujících solí.

9.3.1 Definice pH, autoprotolýza vody

Na základě koncentrace oxoniových kationtů je definována konvenční (praktická) stupnice pH (stupnice kyselosti a zásaditosti vodných roztoků). pH je definováno jako záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových kationů [H_3O^+]:

$$\boldsymbol{pH = -\log[H_3O^+]}$$

Naprosto analogicky pro záporný dekadický logaritmus koncentace *OH*$^-$ iontů je zaveden pojem *pOH:*

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Poznámka: V chemii se setkáme s více „*p*“ hodnotami. V tabulce výše jsou např. uvedeny hodnoty pK_A nebo pK_B. Stejně jako u *pH* se jedná o záporný dekadický logaritmus příslušné veličiny:

$$pK_A = -\log[K_A]$$

$$pK_B = -\log[K_B]$$

Víme také, že sama voda podléhá tzv. autoprotolýze (viz přednášky), která je popsána rovnovážnou konstantou (opět neuvádíme koncentrace čisté vody) a nazývá se iontový produkt (součin) vody K_V:

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

- tato rovnováha je výrazně posunuta vlevo. Na jednu dvojici H_3O^+ a OH^- připadá 555 mil. nedisociovaných molekul vody, proto je opět možno považovat koncentraci vody za konstantu a neuvádět ji ve výrazu pro ionový součin:

$$K_V = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

- stejně jako ostatní rovnovážné konstanty se jeho hodnota mění s teplotou. Ze SŠ znáte jeho hodnotu 1×10^{-14}, která platí pro 25°C a běžně se při výpočtech používá. I my ve výpočtech budeme počítat s hodnotou

$$K_V = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

neboli

$$pK_V = 14 = pH + pOH$$

- Tato hodnota platí pro všechny vodné roztoky, nejen čistou vodu! Udává udává vztah mezi koncentracemi oxoniových kationtů (H_3O^+) a hydroxidových aniontů (OH^-) – známe-li jednu z nich, automaticky znám i druhou

- v jakémkoli vodném roztoku (kyselém i zásaditém) jsou VŽDY přítomny oba ionty
- změna v koncentraci H_3O^+ vyvolává opačnou změnu v koncentraci OH^- (platí Le Chatelier princip, neboť rovnovážná konstanta musí být zachována)

roztok		*pH*	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$
kyselý	$[H_3O^+] > [OH^-]$	< 7	$> 1.0 \times 10^{-7}$	$< 1.0 \times 10^{-7}$
neutrální	$[H_3O^+] = [OH^-]$	7	$= 1.0 \times 10^{-7}$	$= 1.0 \times 10^{-7}$
zásaditý	$[H_3O^+] < [OH^-]$	>7	$< 1.0 \times 10^{-7}$	$> 1.0 \times 10^{-7}$

- jestliže známe jednu z hodnot $[H_3O^+], [OH^-]$, pH, pOH známe automaticky i všechny ostatní neboť platí výše uvedené vztahy, pomocí kterých hodnoty na sebe snadno přepočítáme:

$$[H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pH + pOH = 14$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

9.3.2 Síla kyselin a zásad

Kyseliny a zásady dělíme na slabé, středně silné a silné podle hodnoty disociační konstanty. Neexistuje přesná dělící čára mezi jednotlivými kategoriemi, následující tabulka udává přibližné rozdělení:

hodnota K_A nebo K_B	pK_A nebo pK_B	síla kyseliny nebo zásady
> 10^{-3} (2)	**< 3 (2)**	**silná**
$10^{-2} – 10^{-4}$	2 – 4	středně silná
< 10^{-3} (2)	**> 3 (2)**	**slabá**

Označení K_A používáme pro kyselou disociační konstantu, která se vztahuje k reakci při níž vznikají reakcí kyseliny *HA* a vody H_3O^+ionty a anion kyseliny A^-:

$$HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

- vodu mohu zahrnout do konstanty K_a, protože jen malá část molekul vody reaguje s kyselinou, naprostá většina se reakce neúčastní - koncentrace vody zůstává konstantní. Přesněji řečeno, zde se jedná se o zdánlivou (koncentrační) kyselou disociační konstantu kyseliny HA (termodynamická konstanta by byla definována pomocí aktivit a aktivita čisté vody je jednotková). V každém případě se koncentrace vody v acidobazických rovnováhách do disociačních konstant nepíše.

Jestliže je tato rovnováha výrazně posunuta vpravo, tj. dochází k prakticky úplné disociaci, jedná se o silnou kyselinu:

$$HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

v ostatních případech se jedná o kyselinu středně silnou nebo slabou (viz následující kapitoly).

Naprosto analogicky lze rozlišit i zásady na silné, středně silné a slabé. Jediný rozdíl je v tom, že namísto disociační kyselé konstanty je definována bazická konstanta K_B – mezi bází a vodou probíhá přenos protonu směrem od vody k bázi a v roztoku se nám zvyšuje koncentrace OH^- iontů:

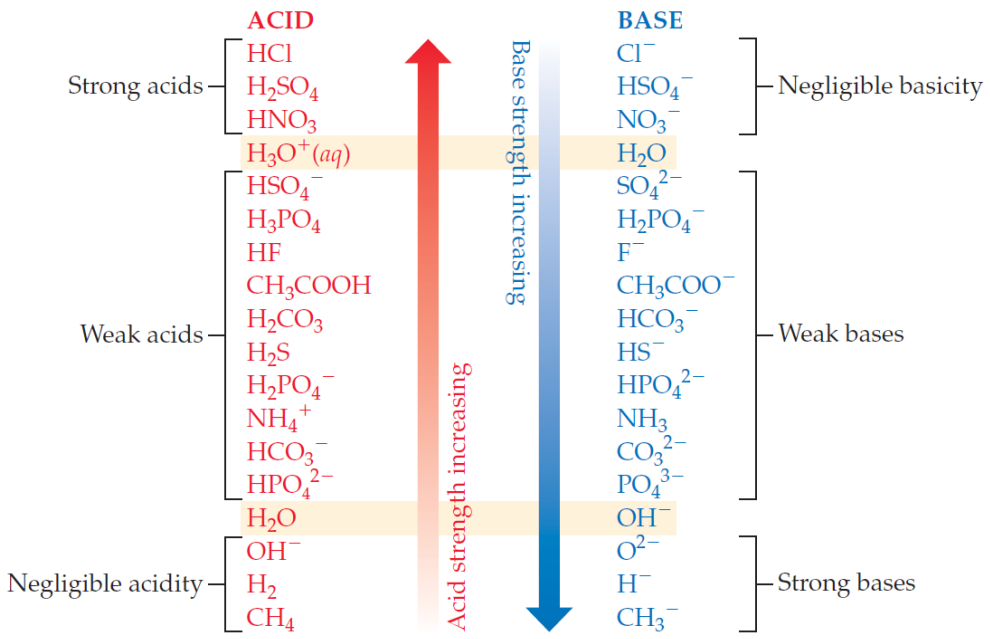
$$B + H_2O \leftrightarrow OH^- + BH^+$$

$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Mezi hodnotami K_A a K_B kyseliny a její konjugované báze platí vztah odvozený na přednášce:

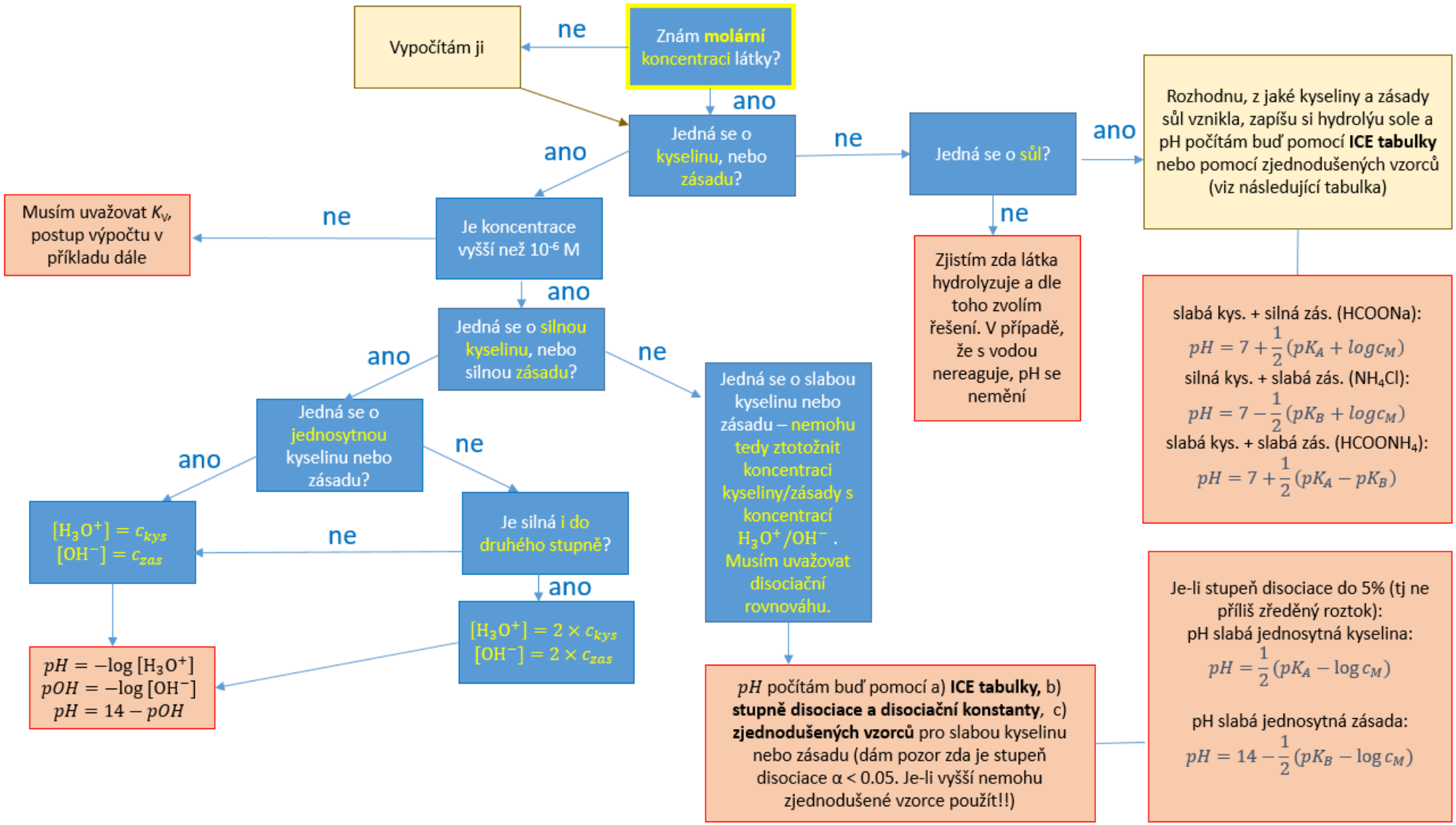
$$K_A \times K_B = [H_3O^+][OH^-]$$

Následující tabulka znázorňuje řadu kyselin a zásad srovnaných dle jejich disociačních konstant (síly). Z přednášky víme, že je-li kyselina silná, její konjugovaná zásada (neboli látka, která má o 1 proton (H^+ kation) méně) je slabá:



9.3.3 Výpočty pH

Před tím, než se pustíme do výpočtu pH daného roztoku, je vhodné „zhodnotit situaci“ – promyslet si postup. Následující schéma je návrhem, kterak se dá postupovat, jestliže v roztoku neprobíhá již žádná reakce (probíhá-li např. neutralizace – vysvětlíme zvlášť na konci kapitoly). Podrobné postupy jsou uvedeny v samostatných kapitolách.


Znám molární koncentraci látky?
ne
Vypočítám ji
ano
Jedná se o kyselinu, nebo zásadu?
ano
Je koncentrace vyšší než 10^{-6} M
ne
Musím uvažovat K_v, postup výpočtu v příkladu dále
ano
Jedná se o silnou kyselinu, nebo silnou zásadu?
ano
Jedná se o jednosytnou kyselinu nebo zásadu?
ano
$[H_3O^+] = c_{kys}$
$[OH^-] = c_{zas}$
ne
Je silná i do druhého stupně?
ne
ano
$[H_3O^+] = 2 \times c_{kys}$
$[OH^-] = 2 \times c_{zas}$
$pH = -\log [H_3O^+]$
$pOH = -\log [OH^-]$
$pH = 14 - pOH$
ne
Jedná se o slabou kyselinu nebo zásadu – nemohu tedy ztotožnit koncentraci kyseliny/zásady s koncentrací H_3O^+/OH^-. Musím uvažovat disociační rovnováhu.
pH počítám buď pomocí a) **ICE tabulky,** b) **stupně disociace a disociační konstanty**, c) **zjednodušených vzorců** pro slabou kyselinu nebo zásadu (dám pozor zda je stupeň disociace α < 0.05. Je-li vyšší nemohu zjednodušené vzorce použít!!)
Je-li stupeň disociace do 5% (tj ne příliš zředěný roztok):
pH slabá jednosytná kyselina:
$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_M)$
pH slabá jednosytná zásada:
$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_M)$
ne
Jedná se o sůl?
ano
Rozhodnu, z jaké kyseliny a zásady sůl vznikla, zapíšu si hydrolýu sole a pH počítám buď pomocí **ICE tabulky** nebo pomocí zjednodušených vzorců (viz následující tabulka)
slabá kys. + silná zás. ($HCOONa$):
$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log c_M)$
silná kys. + slabá zás. (NH_4Cl):
$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_B + \log c_M)$
slabá kys. + slabá zás. ($HCOONH_4$):
$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A - pK_B)$
ne
Zjistím zda látka hydrolyzuje a dle toho zvolím řešení. V případě, že s vodou nereaguje, pH se nemění

Shrnující tabulka pro výpočet pH solí – POZOR – c_M v tabulce nemusí být vždy koncentrace soli, ale je to koncentrace hydrolyzujícího iontu!

vodné roztoky, přítomna jen sůl		kyselina	
		silná	slabá
zásada	silná	$pH = 7$	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + logc_M)$ $pH > 7$
	slabá	$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_B + logc_M)$ $pH < 7$	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A - pK_B)$ *pH dle porovnání pK_A vs. pK_B*

9.3.3.1 *Silné kyseliny a zásady*

Silné kyseliny disociují prakticky úplně:

$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

- v případě **jednosytné silné kyseliny *HA*** lze tedy koncentraci [H_3O^+] iontů prakticky ztotožnit s její analytickou molární koncentrací (c_{kys}):

$$[\mathrm{H_3O^+}] = c_{kys}$$

- je-li kyselina vícesytná (např. dvojsytná H_2A) je nutné zhodnotit, zda se chová jako silná i po odštěpení prního protonu, tedy i zda anion HA^- se chová jako silná kyselina. Z běžných kyselin lze za silnou do obou stupňů považovat jen kyselinu sírovou H_2SO_4 (viz tabulka v kapitole 9.3.2). V tomto případě platí:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \mathrm{k} \times c_{kys}$$

kde k je počet protonů, které se odštěpují z kyseliny (u H_2SO_4 je k=2).

  - je-li rozdíl mezi K_A pro první (K_{A1}) a druhý (K_{A2}) disociační stupeň ≥ 10^3, závisí hodnota pH ***POUZE* na prvním disociačním stupni**
  - pH kyseliny poté vypočítáme:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- víme, že i v čisté vodě je malá koncentace H_3O^+ iontů. V neutrálním roztoku se jedná o koncentraci 10^{-7}M, což je sice velmi málo a pakliže do roztoku přidáme silnou kyselinu běžně používaných koncentrací, nijak se přítomnost H_3O^+ iontů pocházejících z autoprotolýzy vody neprojeví (či spíše projeví ale až na 7. desetinném místě...). Problém nastane, pakliže se koncentrace kyseliny v roztoku začne blížit hodnotě 10^{-7}M (tj. zhruba od koncentrace 10^{-6} M a méně). V tuto chvíli již na H_3O^+ pocházející z vody nesmíme zapomenout. Proč?

Příklad 1– silně zředěná kyselina. Uvažujme případ, kdy jsme do roztoku přidali kapičku silné kyseliny chlorovodíkové (HCl), tak, že jsme získali 10^{-8}M roztok této kyseliny. Kdybychom postupovali dle návodu ve schématu a ztotožnili koncentraci kyseliny a oxoniových kationtů ($[\mathrm{H_3O^+}] = c_{kys}$), získali bychom:

$$pH = -\log\,[H_3O^+] = -\log c_{kys} = -\log 10^{-8} = \cancel{8}$$

což je očividný nesmysl, neboť když jsme do vody přidali kyselinu, byť jen kapičku, nemůžeme nikdy získat zásaditý roztok hodnota pH musí být vždy <7!

Chyby jsme se dopustili tím, že jsme zanedbali právě přítomnost H_3O^+ iontů pocházejících z autoprotolýzy vody. Pro rychlý orientační výpočet pH si můžeme pomoci následující (zjednodušenou) úvahou:

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}(\text{z vody}) + 1.0 \times 10^{-8}\ (\text{z kyseliny}) = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log\,[H_3O^+] = -\log 1{,}1 \times 10^{-7} = 6.96$$

Taková hodnota pH již odpovídá našim představám – přidali jsme kapku kyseliny, pH kleslo pod 7.

Sečtení koncentrace H_3O^+ iontů pocházejících z vody a kyseliny, není zcela správné, ale pro naše účely naproto postačující, zájemce, kteří by se rádi seznámili s přesným postupem výpočtu odkazuji tímto na:

https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Acids_and_Bases/Acid/Exact_pH_Calculations

Pro **silné zásady** platí všechno výše uvedené pro silné kyseliny, jen s tím rozdílem, že po přidání silné zásady do vodného roztoku se nám namísto koncentrace H_3O^+ iontů zvyšuje koncentrace OH^- iontů. V případě **jednosytné silné zásady** (např. hydroxidy alk. kovů) lze tedy koncentraci $[OH^-]$ iontů prakticky ztotožnit s analytickou molární koncentrací zásady (c_{zas}):

$$[\mathrm{OH}^-] = c_{zas}$$

v případě vícesytých silných zásad nebo silného zředění platí opět vše výše uvedené, jako pro kyseliny.
Ze znalosti koncentrace OH^- iontů pak snadno vypočítáme pOH a z pOH následně pH:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$

Příklad 2: Vypočítejte pH, pOH a molární koncentraci $\mathrm{H_3O^+}$ a OH^- iontů v roztoku a) 1,5 M kyseliny chlorovodíkové (HCl), b) 0.0011 M roztoku $Ca(OH)_2$, c) 70% HNO_3 jejíž hustota je 1.42 g/cm^3.

Postup:

a) HCl je silná, jednosytná kyselina, proto ve vodných roztocích platí:

$$[H_3O^+] = c_M = \mathbf{1.5\ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 1{,}5 = \mathbf{-0{,}18}$$

vyšlo nám záporné pH – je to možné? Ano, neboť i když se často uvádí, že pH se pohybuje v rozmezí 0-14, není to zcela pravda. Je-li koncentrace silné kyseliny 1M, pH=0, je-li koncentrace > 1 M, pH je záporné. Jak moc tedy může být záporné? Podle toho, jak moc může být kyselina koncnetrovaná. Otevřeme-li láhev s kyselinou sírovou, která se dodává 98%, zjistíme, že po přepočtu na molární koncentraci je 18,4 M, 70% $HClO_4$ je 11,6 M. Vidíme tedy, že přes hodnotu 20

M se nedostaneme ani, když použijeme kyseliny, tak jak jsou dodávané. Nejzašší hranice pH je přibližně -1,6. U vysoce koncentrovaných hydroxidů se dostaneme naopak na hodnoty mezi pH = 15 – 16.

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1.5} = \mathbf{6.7 \times 10^{-15} M}$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - (-0.18) = \mathbf{14.18}$$

b) $Ca(OH)_2$ je silná dvojsytná báze. Z 1 molu $Ca(OH)_2$ získáme 2 moly OH^- iontů. Proto je koncentrace OH^- iontů dvojnásobná oproti koncentraci samotného hydroxidu:

$$[OH^-] = 2 \times 0{,}0011 = \mathbf{0{,}0022\ M}$$
$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{0.0022} = \mathbf{4.55 \times 10^{-12}\ M}$$
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 4.5 \times 10^{-12} = \mathbf{11.34}$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 11.34 = \mathbf{2.66}$$

můžeme samozřejmě nejprve vypočítat pOH, poté pH a nakonec $[H_3O^+]$:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0.0022 = 2.66$$

$$pH = 14 - p0H = 14 - 2.66 = 11.34$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11.34} = \mathbf{4.57 \times 10^{-12}\ M}$$

rozdíl ve výsledcích je minimální a je způsoben zaokrouhlováním mezivýsledků.

c) V posledním případě máme sice zadanou koncentraci kyseliny, ale abychom mohli spočítat pH, potřebujeme si hmotnostní koncentraci (68%, hmotnostní zlomek *w*=0,68) přepočítat na molární koncentraci. Protože máme údaj o hustotě kyseliny, molární hmotnost známe vždy ($M(HNO_3)$=63 g/mol), je přepočet možný (čtenář si jistě snadno přepočítá sám).

Po přepočítání získáme hodnotu molární koncentrace c_M =15,8 M

Nyní již můžeme dopočítat vše jako v zadání a). Získáme hodnoty:

$$[H_3O^+] = c_M = \mathbf{15{,}8\ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 15{,}8 = \mathbf{-1{,}20}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{15{,}8} = \mathbf{6.33 \times 10^{-16} M}$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - (-1{,}20) = \mathbf{15{,}20}$$

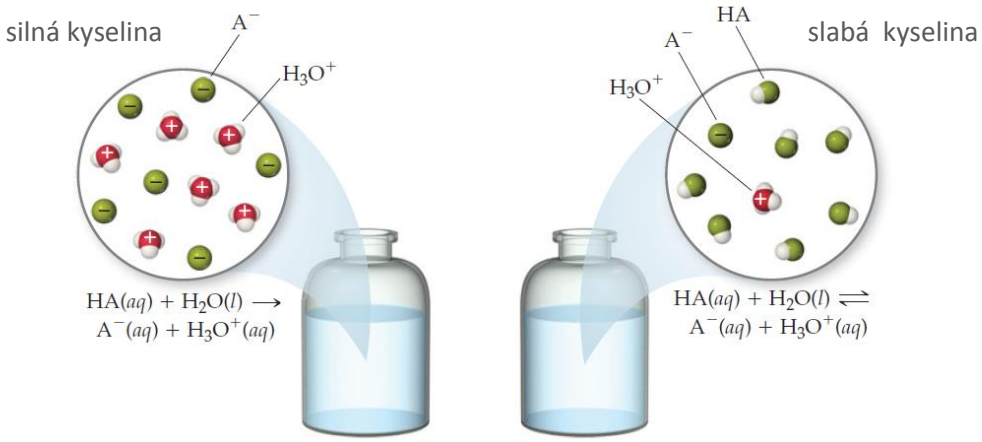
9.3.3.2 pH slabých kyselin

Naprostá většina kyselin, zejména organických je slabých. Ve vodě jen z části disociují a rovnováha je výrazně posunuta ve prospěch nedisociované formy kyseliny HA:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Obrázek znázorňuje rozdíl mezi roztokem silné a slabé kyseliny:



Je zřejmé, že u slabých kyselin a zásad není možné ztotožnit koncentraci H_3O^+ iontů s koncentrací kyseliny. Je třeba nalézt postup (postupy), které nám ze znalosti disociační konstanty dané kyseliny pomohou vypočítat koncentraci H_3O^+ iontů a poté vypočítat pH, neboť i pro slabé kyseliny platí :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Jestliže naopak známe pH, jsme schopni vypočítat disociační konstantu. Oba typy výpočtů budou vysvětleny na základě konkrétních příkladů.

Příklad 1: Připravili jsme 0,10 *M* roztok kyseliny mravenčí (HCOOH). Pomocí pH metru jsme zjistili, že pH tohoto roztoku je 2,38 (při 25°C). Naším úkolem je vypočítat disociační konstantu kyseliny.

Postup: Protože známe pH roztoku, známe i koncentraci H_3O^+ iontů. To je vlastně rovnovážná koncentrace jednoho z produktů ustanovené rovnováhy

$$HCOOH + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCOO^-$$

popsané disociační konstantou (rovnovážnou konstantou uvedené reakce):

$$K_A = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

Zároveň máme informace i o počáteční koncentraci kyseliny. Postupů, jak problém řešit je několik. My už ale z předchozích kapitol umíme zacházet s ICE tabulkou, tak si nejprve ukážeme její využití v této úloze.

1. Vypočítáme koncentraci H_3O^+ iontů (častý problém studentů je, jak příklad zadat do kalkulačky :o)):

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2.38} = 4.2 \times 10^{-3} M$$

2. Připravíme si a vyplníme ICE tabulku nám známými údaji (vodu, jejíž koncentrace je prakticky konstantní do tabulky neuvádíme):

	$[HCOOH]$ / M	$[HCOO^-]$ / M	$[H_3O^+]$/ M
Initial (počátek)	*0.10*	*0*	0
Change (změna)			
Equilibrium (rovnováha)			4.2×10^{-3}

3. Abychom mohli vypočítat disociační konstantu, potřebujeme znát rovnovážné koncentrace (řádek Equilibrium). To ale už umíme – je to naprosto analogický případ tomu, s čím jsme se setkali u chemických rovnováh v kapitole 9.3 (příklad 3). Dovyplníme si tabulku (nejprve políčko Change u koncentrace H_3O^+ iontů, poté zbytek řádku Change a nakonec řádek Equilibrium:

	$[HCOOH]$ / M	$[HCOO^-]$ / M	$[H_3O^+]$/ M
Initial (počátek)	*0.10*	*0*	0
Change (změna)	-4.2×10^{-3}	$+4.2 \times 10^{-3}$	$+4.2 \times 10^{-3}$
Equilibrium (rovnováha)	$0{,}10 - 4.2 \times 10^{-3}$	4.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}

4. dopočítáme hodnotu disociační konstanty:

$$K_A = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{(4.2 \times 10^{-3})(4.2 \times 10^{-3})}{(0{,}10 - 4.2 \times 10^{-3})} = 1{,}84 \times 10^{-4} \cong 1{,}8 \times 10^{-4}$$

Poznámka:

a) Ve vší tichosti jsme zanedbali koncentraci H_3O^+z autoprotolýzy vody. Je to v pořádku, neboť koncentrace H_3O^+ v našem roztoku je 4,2× 10^{-3} M což je o více než 3 řády více než byla koncentrace H_3O^+iontů ve vodě před přídavkem kyseliny (10^{-7}M).

b) Můžeme, a často se to také provádí zavést ještě jedno zanedbání: Vidíme, že ve jmenovateli zlomku od čísla 0,10 odečítáme 4,2× 10^{-3} výsledek je 0,0958, což je číslo jen o 4,2% menší než je 0,1. Po zaokrouhlení na jednu platnou číslici dostaneme 0,1, čili shodu. V podobných situacích, **při odečtu velmi malého čísla od velkého, je přípustné, aby se toto velmi malé číslo zanedbalo oproti velkému (je-li rozdíl do 5%)**. Výraz, který poté počítáme by vypadal:

$$K_A = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{(4.2 \times 10^{-3})(4.2 \times 10^{-3})}{(0{,}10)} = 1{,}76 \times 10^{-4} \cong 1{,}8 \times 10^{-4}$$

Vidíme, že po zaokrouhlení dostáváme stejný výsledek.

Tento příklad (a řadu dalších) je také možno řešit pomocí zavedení tzv. **stupně disociace α.** Stupeň disociace nám říká, jaká frakce z původního množství kyseliny nám disociovala (neboli po vynásobení 100%, jaké procento kyseliny se v roztoku nachází ve formě A^- iontů). Je-li počáteční koncentrace kyseliny c_M (mohli bychom psát i např. $[HA]_0$, ale pro konzistenci s přednáškami a učebnicí prof.Vacíka použijeme označení c_M) v rovnováze v roztoku nalezneme koncentraci disociované kyseliny $[A^-]$ platí:

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{[\boldsymbol{A^-}]}{\boldsymbol{c_M}} \quad (pripadne \ \times 100\%)$$

odtud:

$$[A^-] = \alpha \cdot c_M$$

Jestliže si pomocí α vyjádříme i zbylé rovnovážné koncentrace (u jednosytné kyseliny HA je koncentrace $[H_3O^+] = [A^-]$ a koncentrace nedisociovaných molekul HA je rovna "tomu, co nám po disociaci zbývá – neboli frakce nedisociovaných je (1-α):

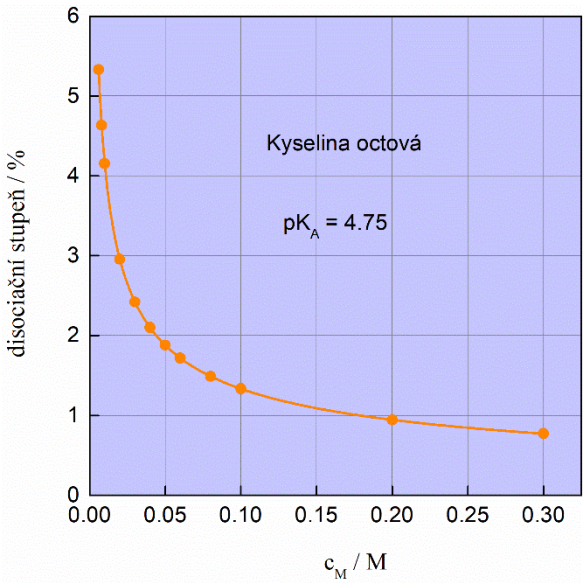
$$[HA] = (1 - \alpha) \cdot c_M$$

Nyní můžeme dosadit do výrazu pro rovnovážnou konstantu:

$$\boldsymbol{K_A} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\alpha \cdot c_M \cdot \alpha \cdot c_M}{(1-\alpha) \cdot c_M} = \frac{\boldsymbol{\alpha^2 \cdot c_M}}{\boldsymbol{1 - \alpha}}$$

Získali jsme tak výraz, ve kterém kromě stupně disociace již figuruje jen počáteční koncentrace kyseliny $[HA]_0$. Jestliže je **stupeň disociace do 5%, neboli $\boldsymbol{\alpha < 0.05}$** můžeme ve jmenovateli zlomku zanedbat α oproti 1 a počítat přibližně:

$$\boldsymbol{K_A \cong \frac{\alpha^2 \cdot c_M}{1} = \alpha^2 \cdot c_M}$$



Z grafické závislosti $\boldsymbol{\alpha}$ na $\boldsymbol{c_M}$ je vidět, že disociační stupeň se zředěním roste. Pro kyselinu octovou nabývá hodnoty 5% při koncentraci přibližně 7x10^{-3} M. Je-li koncentrace kyseliny vyšší, můžeme používat zanedbání α proti 1.

Nyní se vrátíme k předešlému příkladu a namísto pomocí ICE tabulky jej dopočítáme pomocí stupně disociace:

Příklad 1- podruhé: Připravili jsme 0,10 *M* roztok kyseliny mravenčí (HCOOH). Pomocí pH metru jsme zjistili, že pH tohoto roztoku je 2,38 (při 25°C). Naším úkolem je vypočítat disociační konstantu kyseliny.

Postup:

1. opět si musíme z údajů o pH vypočítat koncentraci H_3O^+iontů:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2.38} = 4.2 \times 10^{-3} M$$

2. nyní místo ICE tabulky použijem stupeň disociace. Protože HCOOH je jednosytná kyselina, platí $[H_3O^+] = [A^-]$ a $[HA]_0 = 0{,}10M$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_M} = \frac{4.2 \times 10^{-3}}{0{,}10} = 0{,}042$$

3. dosadíme do rovnice pro disociační konstantu. Nejprve bez zanedbání α oproti 1:

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_M}{1-\alpha} = \frac{0{,}042^2 \cdot 0.10}{1 - 0.042} = 1{,}84 \times 10^{-4} \cong 1{,}8 \times 10^{-4}$$

potom se zanedbáním α oproti 1 (je to možné, neboť α je méně 0.05 (5%))

$$K_A \cong \alpha^2 \cdot c_M = 0{,}042^2 \cdot 0.10 = 1{,}76 \times 10^{-4} \cong 1{,}8 \times 10^{-4}$$

Vidíme, že se oba výsledky shodují s přesným i přibližným výsledkem z výpočtu pomocí ICE tabulky.

V učebnici prof. Vacíka se také můžete setkat se vzorcem pro výpočet pH slabé kyseliny. Vzorec je snadný pro používání, ale je nutno mít na paměti, že, jak je vidět z odvození, platí jen je-li **stupeň disociace < 5%**. (Je-li stupeň disociace vyšší je nuto použít buď ICE tabulku nebo přímo dosadit do vzorce pro disociační konstantu – viz příklad dále).

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_M)$$

Odvození z přednášky:

$$\boxed{pH = -\log [H_3O^+]}$$

$$[A^-] = \alpha . c_M$$
$$[H_3O^+] = \alpha . c_M$$
$$[HA] = (1-\alpha) . c_M$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_M}{(1-\alpha)} \cong \alpha^2 \cdot c_M$$

je-li α < 5%

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_M}}$$

$$[H_3O^+] = \alpha . c_M = \sqrt{\frac{K_A}{c_M}} . c_M = \sqrt{c_M . K_A}$$

POZOR! Platí pouze pro α < 5%

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \sqrt{c_M . K_A} = -\frac{1}{2}\log(c_M . K_A)$$
$$= \frac{1}{2}(-\log c_M - \log K_A) = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_M)$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_M)}$$

Příklad 2: Jaké je pH 0,30 *M* roztoku kyseliny octové (CH_3COOH), víme-li, že hodnota disociační konstanty je při 25°C 1.8×10^{-5}.

1. Zapíšeme si disociační rovnováhu (vyčíslenou):

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CH_3COO^-$$

2. Vyjádříme si disociační konstantu:

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10 - 5$$

3. Řešení pomocí ICE tabulky: Abychom mohli vypočítat pH, potřebujeme stanovit koncentraci H_3O^+ iontů v roztoku. Ve výrazu pro disociační konstantu máme ale kromě $[H_3O^+]$ další dvě neznámé – rovnovážné koncentrace disociované a nedisociované formy kyseliny. Protože ale známe počáteční molární koncentraci kyseliny, můžeme si pomoci ICE tabulkou (opět vodu v disociační rovnováze do tabulky, stejně jako do výrazu pro konstantu nezahrnujeme):

	$[CH_3COOH]$ / *M*	$[CH_3COO^-]$ / *M*	$[H_3O^+]$/ *M*
Initial (počátek)	*0.30*	*0*	0
Change (změna)			
Equilibrium (rovnováha)			

Zvolíme si jednu z látek za základ a úbytky/přírustky v řádce Change vztáhneme k ní. Volím-li že mi reakcí ubývá - x koncentrace nedisociované kyseliny, musí mi +x koncentrace disociované i H_3O^+ iontů přibývat (všechny stechiom. koeficienty jsou jednotkové):

	$[CH_3COOH]$ / *M*	$[CH_3COO^-]$ / *M*	$[H_3O^+]$/ *M*
Initial (počátek)	*0.30*	*0*	0
Change (změna)	***- x***	***+ x***	***+ x***
Equilibrium (rovnováha)			

Dopočítáme řádek Equilibrium (I+C):

	$[CH_3COOH]$ / *M*	$[CH_3COO^-]$ / *M*	$[H_3O^+]$/ *M*
Initial (počátek)	*0.30*	*0*	0
Change (změna)	*- x*	*+ x*	*+ x*
Equilibrium (rovnováha)	***0.30 –x***	***x***	***x***

Protože máme všechny rovnovážné koncentrace, které potřebujeme (řádek E) můžeme dosadit hodnoty do konstanty a vypočítat neznámou x, což je rovnovážná molární koncentrace disociované formy kyseliny CH_3COO^- a rovněž i H_3O^+ iontů, což je přesně to, co potřebujeme:

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{0.30 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Po úpravě rovnice bychom dostali kvadratickou rovnici:

$$x^2 + 1.8 \times 10^{-5}x - 1.8 \times 10^{-5} \times 0.30 = 0$$

$$x^2 + 1.8 \times 10^{-5}x - 5{,}4 \times 10^{-6} = 0$$

získáme dva kořeny $x_1 = 0.0023\ M$ a $x_2 = -0.0023\ M$. Vždy jen jeden z kořenů má reálný základ. Jak jsme uvedli, x je koncentrace H_3O^+ iontů, tudíž nemůže být záporná a reálný kořen je jen x_1. Nyní tedy známe koncentraci H_3O^+ iontů a můžeme dopočítat pH roztoku:

$$[H_3O^+] = 0.0023\ M$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0.0023 = \mathbf{2.64}$$

Protože jsme neprovedli žádné zanedbání, máme přesnou hodnotu pH.

Koncentrace kyseliny 0,30 *M* není nijak extrémě zředěná a lze předpokládat, že při této koncentraci je disociační stupeň velmi malý. Proto můžeme zkusit ve jmenovateli disociační konstanty zanedbat x oproti 0.30 a zkusit vypočítat $[H_3O^+]$ ze zjednodušené rovnice:

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{0.30 - x} \cong \frac{x \cdot x}{0.30} \cong 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 - 1.8 \times 10^{-5} \times 0.30 = 0$$

$$x^2 = 5.4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5.4 \times 10^{-6}} = 0.0023$$

Vidíme, že zanedbání bylo možné, hodnota x oproti 0.30 je více než o 2 řády menší (tuto kontrolu je nutno udělat vždy!). Zároveň vidíme, že se nám na 2 platné číslice neliší od přesně vypočítané hodnoty. Nyní bychom dopočítali pH a získali opět hodnotu 2.64.

Tentýž příklad nyní vyřešíme pomocí stupně disociace a zjednodušeného vzorce

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_M)$$

:

Příklad 2 - podruhé: Jaké je pH 0,30 *M* roztoku kyseliny octové (CH_3COOH), víme-li, že hodnota disociační konstanty je při 25°C 1.8×10^{-5}.

Postup: Pomocí vzorečku můžeme počítat pH, je-li stupeň disociace do 5%. Nejprve zkusíme přibližné pH vypočítat, poté si ověříme stupeň disociace a nakonec podle něj dopočítáme přesnou hodnotu pH

1. dosazení do vzorce: Kyselina octová je jednosytná kyselina, proto do vzorečku za molární koncentraci můžeme dosadit přímo hodnotu 0,03 M. Ještě předtím si vypočítáme hodnotu pK_A

$$pK_A = -\log K_A = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_M) = \frac{1}{2}(4{,}74 - \log 0{,}30) = \mathbf{2{,}63}_3$$

2. Výpočet stupně disociace:

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{c_M} = \frac{[H_3O^+]}{c_M}$$

odtud:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = \alpha \cdot c_M$$
$$[HA] = (1-\alpha) \cdot c_M$$

za předpokladu, že $\alpha < 0.05$

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_M}{1-\alpha} \cong \alpha^2 \cdot c_M$$

Hodnotu α buď můžeme vypočítat přesně z kvadratické rovnice:

$$c_M \cdot \alpha^2 + K_A \cdot \alpha - K_A = 0$$

získali bychom kořeny:: $\boldsymbol{\alpha_1 = 0{,}0077}$ a $\alpha_2 = -0{,}0078$. Druhý kořen je nesmyslný.

nebo v prvním kroku s předpokladem, že je $\alpha < 0.05$ ze zjednodušené rovnice:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_M}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0{,}30}} = \mathbf{0{,}0077} \sim 0{,}77\%$$

Vidíme, že stupeň disociace 0,3 M kyseliny octové (α=0,77%) je opravdu velmi malý a zanedbání α je v pořádku. Výsledek se shoduje s přesným výpočtem.

Nyní můžeme dopočítat přesné pH přímo pomocí α:

$$[H_3O^+] = \alpha \cdot c_M = 0{,}0077 \cdot 0{,}30 = 0{,}0023$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = \mathbf{2{,}63_5}$$

Vidíme, že výsledek se na 2 desetinná místa s výsledkem přibližným.

9.3.3.3 pH slabých zásad

Výpočty pH slabých zásad jsou naprosto identické s výpočty pH slabých kyselin. Jen místo koncentrace $[H_3O^+]$ se nám ve vzorcích objevuje $[OH^-]$, místo kyselé disociační konstanty K_A máme bazickou (zásaditou) konstanu K_B. Pro úplnost si uvedeme si jen ve zkratce všechny vztahy používané pro výpočty na konkrétním příkladu amoniaku NH_3:

$$NH_3 + H_2O \quad \leftrightarrow \quad OH^- + NH_4^+$$

rovnováha je opět posunuta výrazně vlevo ve prospěch nedisociovaných molekul amoniaku a je popsána konstantou:

$$K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

zavedeme stupeň disociace (c_M je celková molární koncentrace amoniaku:

$$c_M = [NH_3] + [NH_4^+]$$

$$\alpha = \frac{[NH_4^+]}{c_M} = \frac{[OH^-]}{c_M}$$

odtud:

$$[NH_4^+] = [OH^-] = \alpha \cdot c_M$$

$$[NH_3] = (1 - \alpha) \cdot c_M$$

po dosazení do disociační konstanty dostaneme podobně jako u slabých kyselin vztah, ve kterém, je-li $\alpha < 0.05$ můžeme ji oproti 1 zanedbat:

$$K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_M}{1 - \alpha} \cong \alpha^2 \cdot c_M$$

Dále bychom si vyjádřili α, použili ji pro výpočet $[OH^-]$, vyjádřili si hodnotu pOH a nakonec i pH (to vše již sami, nebo dle přednášky :o)). Získali bychom tak zjednodušený výraz (platný do 5% disociace) pro výpočet pH slabé báze:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_M)$$

Ve vlastních výpočtech opět můžeme postupovat pomocí tabulek ICE (ty nám v řádku E poskytnou koncentraci OH^- iontů, pomocí vzorečku (s ověřením α, nebo pomocí přímého výpočtu přes disociační konstantu, tak jak bylo uvedeno v předchozí kapitole pro slabé kyseliny.

Příklad 1: Určete pH 0,6M roztoku amoniaku. (pK_B = 4,74)

Opět volíme jednu z metod – pro ilustraci si ukážeme všechny:

1. pamatujeme si vzorec pro výpočet pH slabé báze:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_M) = \mathbf{11,52}$$

2. Výpočet pomocí disociační rovnováhy a pomocí disociačního stupně:

$$K_B = 10^{-pK_B} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_M}{1 - \alpha} \cong \alpha^2 \cdot c_M$$

nyní lze buď přímo vypočítat hodnotu disociačního stupně α, případně ve jmenovateli zanedbat α oproti 1 a vypočítat přibližně hodnotu α a poté i vypočítat hodnotu

$$[OH^-] = \alpha \cdot c_M$$

a následně i hodnotu

$$pOH = -\log[OH^-]$$

nakonec pH:

$$pH = 14 - pOH = \mathbf{11,52}$$

3. použijeme ICE metodu:

	$[NH_3]$ / M	$[OH^-]$ / M	$[NH_4^+]$/ M
Initial (počátek)	*0.6*	*0*	0
Change (změna)	***-x***	***+ x***	***+ x***
Equilibrium (rovnováha)	*0.6-x*	***x***	***x***

nyní dosadíme do rovnice disociační konstanty rovnovážné koncentrace a za předpokladu, že koncentrace amoniaku je 100x vyšší než hodnota disociační konstanty (což je analogická úvaha tomu, že stupeň disociace je do 5%) můžeme zanedbat x oproti hodnotě 0,6:

$$K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot x}{0.6 - x}$$

Nyní vypočítáme hodnotu x, která je zároveň i hodnotou molární koncentrace [OH^-]:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log x$$

a nakonec i pH:

$$pH = 14 - pOH = \mathbf{11.52}$$

9.3.3.4 Neutralizační reakce

Při výpočtu titračních acidobazických křivek vyhodnocujeme reakce mezi kyselinami a zásadami v jednotlivých krocích. Vždy si stanovíme, která z látek je v nadbytku (přesněji řečeno, který iont (H_3O^+ nebo OH^-) je v nadbytku a na základě výpočtu jeho koncentrace vypočítáme pH. Ukážeme si vše na dvou konkrétních příkladech.

Příklad 1: Ke 100 ml 0,1 M kyseliny sírové byl přidán 1,0 g pevného hydroxidu sodného. Jaké bude pH výsledného roztoku? (Objemovou změnu zanedbejte. M(NaOH) = 40 g.mol^{-1}.)

Postup: Protože se jedná o reakci mezi dvěma látkami, nikoli pouhé ředění, zapíšeme si rovnici reakce a vyčíslíme ji:

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Kdyby reagoval 1 mol kyseliny se dvěma moly hydroxidu (nebo jejich násobky tak, aby počáteční množství bylo v látkovém poměru 1:2), došlo by k úplné neutralizaci a protože by vznikla sůl silné kyseliny a silné zásady, která již dále nehydrolyzuje (viz další kapitola), pH by zůstalo neutrální (7). Jestliže ale smícháme nestechiometrické poměry (např. při titraci kyseliny hydroxidem bychom

byli před nebo za bodem ekvivalence), bude jedna z látek v nadbytku a právě její nadbytek nám určí hodnotu pH.

Která z látek je v nadbytku nejlépe určíme podobně jako jsme prováděli v kapitole - *Opakování SŠ – výpočty z chemických rovnic*, t.j. pomocí určení látkových množství:

Opět si zapíšeme pod jednotlivé reaktanty (které nás zajímají) vše, co o nich víme:

$$H_2SO_4 \quad + \quad 2\,NaOH \quad \rightarrow \quad SO_4 \quad + \quad 2\,H_2O$$

$V_{kys} = 100\,ml = 0{,}1\,dm^3$	$m_{NaOH} = 1g$
$c_{kys} = 0{,}1\,mol/\,dm^3$	$M_{NaOH} = 40\,g/mol$
vypočítáme si spotřebovaná látková množství:	
$n_{kys} = c_{kys} \cdot V_{kys} = = 0{,}1 \cdot 0{,}1 = 0{,}01\,mol$	$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = = \frac{1}{40} = 0{,}025\,mol$

Nyní víme, že nám reagovalo 0,01 molu kyseliny a 0,025 molu hydroxidu. Zároveň ale víme, že stechiometrický poměr je 1 : 2, neboli na zneutraliizování 1 molu kyseliny potřebujeme 2 moly hydroxidu. Kyselina sírová je jediná z běžných kyselin, u které i odštěpení 2. vodíku probíhá prakticky úplně (HSO_4^- ion je na hranici silných a středně silných kyselin). Vlastní neutralizace je ve skutečnosti reakce mezi H_3O^+ a OH^- ionty.

$$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2\,H_2O$$

Pro jejichž látková množství platí:

$n_{H_3O^+} = 2 \cdot n_{kys}$ $\boldsymbol{n_{H_3O^+}} = 2 \cdot 0.01 = \mathbf{0.02\,mol}$	$n_{OH}^- = n_{NaOH}$ $\boldsymbol{n_{OH}^-} = \mathbf{0.025\,mol}$

Nyní vidíme, že v nadbytku máme OH^- ionty a to v množství:

$$n_{OH(nadbytek)}^- = n_{OH}^- - n_{H_3O^+} = 0.025 - 0.02 = \mathbf{0.005\,mol}$$

Protože toto množství OH^- iontů nám zbylo v objemu 100 ml, tj. 0.1 litr (předpokládáme, že 1g NaOH nám objem nezvětšil), je nadbytečná koncentrace těchto iontů:

$$c_{OH}^-(nadbytek) = \frac{n_{OH(nadbytek)}^-}{0.1\,dm^3} = \frac{0.005}{0.1} = \mathbf{0.05\,M}$$

Nyní, když známe koncentraci OH^- iontů, které nám ovlivní pH dopočítáme již jakkoli pH – např:

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log\,[OH^-]) = 14 - (-\log c_{OH}^-(nadbytek)) = 14 - (-log 0.05) = = 14 - 1.30 = \mathbf{12.7}$$

pH nám vyšlo 12,7, což je v souladu s tím, že nám v roztoku zbyly OH^- ionty v koncentraci 0,05 M.

O něco složitější postup výpočtu je třeba použít, pakliže dochází k reakci mezi silnou a slabou kyselinou a zásadou. Postup řešení nabízí následující příklad:

Příklad 2: Jaké je pH roztoku vzniklého smícháním 100 ml 0,3 M NH_3 (K_b=1,8·10^{-5}) a 180 ml 0,1 M HCl?

Postup: Nejprve si zapíšeme rovnici popisující neutralizaci kyseliny chlorovodíkové pomocí amoniaku. Protože reakce probíhá v roztoku a produktem je dobře rozpustná sůl (chlorid amonný), zapíšeme si produkt ve formě iontů:

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

poté, si podobně jako v minulém příkladě vypočítáme, počáteční látková množství látek:

$$HCl \quad + \quad NH_3 \quad \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$V_{kys} = 180\ ml = 0{,}18\ dm^3$	$V_{NH_3} = 100\ ml = 0{,}1 dm^3$
$c_{kys} = 0{,}1\ mol/\ dm^3$	$c_{NH_3} = 0{,}3\ mol/\ dm^3$
vypočítáme si spotřebovaná látková množství:	
$n_{kys} = c_{kys} \cdot V_{kys} =$ $= 0{,}18 \cdot 0{,}1 = \mathbf{0{,}018\ mol}$	$n_{NH_3} = c_{NH_3} \cdot V_{NH_3} =$ $= 0{,}3 \cdot 0{,}1 = \mathbf{0{,}03\ mol}$

Kyselina chlorovodíková, je silná kyselina, která je ve vodných roztocích plně disociována za vzniku Cl- iontů a H^+ iontů, které okamžitě reagují s vodou za vzniku H_3O^+ iontů. Ionty Cl^- pH výsledného roztoku nijak neovlivní, H^+ , resp. H_3O^+, ionty reagují s amoniakem v poměru 1:1 za vzniku amonných iontů NH_4^+.

Vidíme, že amoniak je v nadbytku, kyselina se veškerá spotřebuje. Na vyjádření složení roztoku si můžeme pomoci upravenou ICE tabulkou, kterou si pro jednoduchost vyplníme v látkových množstvích. Změny v látkovém množství proběhlé reakce zapíšeme ve druhém řádku (kde látka ubývá píšeme „-„, kde přibývá „+“). Součtem počátečního látkové množství (1.řádek) a spotřebovaného látkového množství při reakci (2.řádek) získáme látkové množství po proběhnutí reakce (E = I+C).

	$HCl\ /\ mol$	$NH_3\ /\ mol$	$NH_4^+\ /\ mol$	$Cl^-\ /\ mol$
I (počátek)	*0.018*	*0.03*	*0*	0
C (změna)	*- 0.018*	*- 0.018*	*+ 0018*	*+ 0.018*
E(rovnováha)	*0*	*0.03 - 0.018 = 0.012*	*0.018*	*0.018*

řádku E si přepočítáme na molární koncentrace (objem je 100 + 180 = 280ml = 0,28 l)

	$[HCl]/\ M$	$[NH_3]\ /\ M$	$[NH_4^+]\ /\ M$	$[Cl^-]/\ M$
E(rovnováha)	*0*	*0,0429*	*0,0643*	*0,0643*

Nyní se zamyslíme nad tím, které z látek v roztoku, jež zbyly po proběhnutí reakce nám ovlivní pH – HCl již nemáme, Cl^- je konjugovaná báze od velmi silné kyseliny, tudíž se jedná o velmi slabou bázi a pH rovněž neovlivní. Zbývají tedy amoniak a amonné ionty. Mezi amoniakem a amonnými ionty se ustanovuje nová rovnováha, která je dána bazickou disociační konstantou amoniaku K_b, jejíž hodnotu známe. Zapíšeme si tedy rovnici reakce amoniaku s vodou (tedy reakci, jíž je popsána K_b) - neboli ustanovení rovnováhy mezi $\boldsymbol{NH_3}$ a $\boldsymbol{NH_4^+}$:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Do první řádky (Initial) doplníme hodnoty před ustanovením rovnováhy, které jsme získali po reakci kyseliny a amoniaku. Rovnováhu vyřešíme, tak jak jsme to dělali v předchozích případech:

	$[\boldsymbol{NH_3}]/M$	$\boldsymbol{H_2O}$	$[NH_4^+]/M$	$[OH^-]/M$
I (počátek)	*0,0429*	*neřešíme*	*0,0643*	0
C (změna)	*-x*		*+x*	*+x*
E(rovnováha)	*0,0429 –x*		*0,0643 + x*	*x*

Nyní můžeme dosadit do výrazu pro disociační konstantu amoniaku a vypočítat neznámou x, která nám představuje koncentraci OH^- iontů poté co se v roztoku ustanoví rovnováha. Tato koncentrace nám výsledně určuje pH:

$$K_b = \frac{[\boldsymbol{NH_4^+}][\boldsymbol{OH^-}]}{[NH_3]} = \frac{(0.0643 + x) \cdot x}{0.0429 - x} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = 1{,}2 \times 10^{-5} M = [OH^-]$$

$$pOH = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = 4.92$$

$$pH = 14 - pOH = 9.08$$

Výsledek pH=9,08 odpovídá očekávání – v roztoku se spotřebovala veškerá kyselina, zbyl amoniak, což je slabá báze a jeho vodný roztok reaguje zásaditě.

9.3.3.5 Acidobazické rovnováhy solí - hydrolýza solí

Před tím, než si ukážeme, které soli a jak ovlivňují pH roztoku si uvedeme 2 pravidla, které platí pro VŠECHNY sole:

1. Reakcí kyseliny a zásady vzniká sůl a voda (známe ze ZŠ jako neutralizaci) – modelová reakce:

$$HX \quad + \quad MOH \rightarrow \quad MX \quad + \quad H_2O$$

kyselina + zásada sůl + voda

2. Všechny sole jsou silné elektrolyty, tudíž ve vodě **plně** disociují na ionty – i ty, co jsou málo rozpustné – vše, co se rozpustí (ne, to, co se nerozpustí a leží na dně kádinky) disociuje na ionty. Pro naši modelovou sůl tedy platí:

$$MX \rightarrow \quad M^+ + X^-$$

Co se děje poté s ionty ve vodě? To už velmi záleží na tom, z jak silné kyseliny a zásady pocházejí.

a) sůl vzniklá reakcí **silné kyseliny a silné zásady:**

Příklady solí vzniklých neutralizací silné kyseliny silnou zásadou:

Sůl		*Silná báze*		
		NaOH	**KOH**	**$Ba(OH)_2$**
Silná kyselina	**HCl**	NaCl	KCl	$BaCl_2$
	HNO_3	$NaNO_3$	KNO_3	$Ba(NO_3)_2$
	H_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	$BaSO_4$
	$HClO_4$	$NaClO_4$	$KClO_4$	$Ba(ClO_4)_2$

Vybereme si například tradiční reakci HCl a NaOH:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

jak jsme uvedli, sůl (NaCl) ve vodě plně disociuje:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

žádný ze vzniklých iontů už ale dále s vodou nereaguje. Jen se solvatují, tj. obklopí molekulami vody. **Ke změně pH nedochází (pH = 7).**

Kdybychom si první reakci rozepsali iontově, dostali bychom:

$$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + 2\,H_2O$$

Po pokrácení shodných iontů dostaneme čistě iontovou reakci:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O$$

Vidíme, že dle očekávání **ke změně pH v tomto případě nedochází** – v čistě iontové reakci reaguje silná kyselina (H_3O^+) se silnou bazí (OH^-) , jejichž konjugovaná báze a kyselina (molekuly H_2O) jsou velmi slabou bazí a kyselinou.

b) sůl vzniklá reakcí **slabé kyseliny a silné zásady:**

Příklady solí vzniklých neutralizací slabé kyseliny silnou zásadou:

Sůl		*Silná báze*		
		NaOH	**KOH**	**$Ba(OH)_2$**
Slabá kyselina	**HCOOH**	HCOONa	HCOOK	$(HCOO)_2Ba$
	CH_3COOH	CH_3COONa	CH_3COOK	$(CH_3COO)_2Ba$
	H_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	$BaCO_3$
	HNO_2	$NaNO_2$	KNO_2	$Ba(NO_2)_2$

Vybereme si například opět konkrétní reakci kyseliny octové a hydroxidu sodného:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

vzniklý octan sodný ve vodě disociuje:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Na rozdíl od Na^+ iontů však CH_3COO^- ionty s vodou reagují – ustanovuje se rovnováha mezi octanovým aniontem a kyselinou octovou - CH_3COO^- hydrolyzuje:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + \boldsymbol{OH^-}$$

Vidíme, že výsledkem je **zvýšení koncentrace OH^- iontů, neboli pH > 7.**

Pro pH **sole slabé kyseliny a silné báze** lze odvodit vzorec (je-li stupeň hydrolýzy do 5%), c_M koncentrace hydrolyzujícího iontu (pozor např. u octanu barnatého je koncentrace CH_3COO^- iontu dvojnásobná oproti koncentraci vlastní sole!!!)

$$\boldsymbol{pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + log\ c_M)}$$

---

c) sůl vzniklá reakcí **silné kyseliny a slabé zásady:**

Příklady solí vzniklých neutralizací silné kyseliny slabou bazí (zásadou):

Sůl		*Slabá báze*		
		NH_3	**pyridin (C_5H_5N)**	**CH_3NH_2 (methylamin)**
Silná kyselina	**HCl**	NH_4Cl	C_5H_6NCl	CH_3NH_3Cl
	HNO_3	NH_4NO_3	$C_5H_6N_2O_3$	$CH_3NH_3\ NO_3$
	H_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$(C_5H_6N)_2SO_4$	$(CH_3NH_3)_2SO_4$
	$HClO_4$	NH_4ClO_4	$C_5H_6NClO_4$	$CH_3NH_3ClO_4$

Vybereme si například opět konkrétní reakci kyseliny chlorovodíkové a amoniaku (ve vodném roztoku):

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$

tuto reakci můžeme zapsat i následovně:

$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

vzniklý chlorid amonný ve vodě disociuje:

$$NH_4Cl \rightarrow Cl^- + NH_4^+$$

Na rozdíl od Cl^- iontů však NH_4^+ ionty s vodou reagují – ustanovuje se rovnováha mezi amonnými ionty a amoniakem, tj. NH_4^+ hydrolyzuje:

$$NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_3 + \boldsymbol{H_3O^+}$$

Vidíme, že výsledkem je **zvýšení koncentrace H_3O^+ iontů, neboli pH < 7.**

Pro pH **sole silné kyseliny a slabé báze** lze odvodit vzorec (je-li stupeň hydrolýzy do 5%), c_M koncentrace hydrolyzujícího iontu (pozor např. u síranu amonného je koncentrace amonného iontu dvojnásobná oproti koncentraci vlastní sole!!!)

$$\boldsymbol{pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_B + log\ c_M)}$$

---

d) sůl vzniklá reakcí **slabé kyseliny a slabé zásady:**

Příklady solí vzniklých neutralizací slabé kyseliny slabou bazí (zásadou):

Sůl		*Slabá báze*	
		NH_3	**pyridin (C_5H_5N)**
Slabá kys.	**CH_3COOH**	**CH_3COO**NH_4	pyridinium acetát
	HCOOH	NH_4NO_3	pyridinium formiát

Vybereme si například opět konkrétní reakci kyseliny octové a amoniaku

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4$$

popřípadě:

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$$

vzniklý octan amonný ve vodě disociuje:

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$

V tomoto případě oba ionty NH_4^+ i CH_3COO^- s vodou reagují, hydrolyzují – ustanovuje se rovnováha mezi octanovým aniontem a kyselinou octovou - CH_3COO^- hydrolyzuje:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + \boldsymbol{OH^-}$$

zároveň ale se ustanovuje se rovnováha mezi amonnými ionty a amoniakem, tj. NH_4^+ také hydrolyzuje:

$$NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_3 + \boldsymbol{H_3O^+}$$

Vidíme, že v první reakci nám roste koncentrace OH^- ve druhém H_3O^+. **pH ovlivní ten iont, který nám vzniká v nadbytku** – to poznáme dle **hodnot $K_A(CH_3COOH)$ a $K_B(NH_3)$**.

Jestliže je $K_A > K_B$ (tj. $pK_A < pK_B$)pak je kyselina, ze které sůl vznikla silnější a báze slabší. Pro jejich konjugovanou bázi a kyselinu (aniont kyseliny a kationt báze) je to přesně obráceně. Proto by rostla koncentrace H_3O^+ iontů více než OH^- iontů a roztok by se choval **kysele (pH<7).**

Jestliže je $K_A < K_B$ (tj. $pK_A > pK_B$)pak je kyselina, ze které sůl vznikla slabší a báze silnější. Pro jejich konjugovanou bázi a kyselinu (aniont kyseliny a kationt báze) je to přesně obráceně. Proto by rostla koncentrace H_3O^+ iontů méně než OH^- iontů a roztok by se choval **zásaditě (pH>7).**

V našem konkrétním případě (CH_3COONH_4) nastává náhodně situace kdy $K_A(CH_3COOH) = K_B(NH_3)$. Koncentrace H_3O^+ iontů roste stejně jako OH^- iontů, reagují spolu za vzniku molekul vody a pH se nemění, **(pH=7).**

Pro pH **sole slabé kyseliny a slabé báze** lze odvodit vzorec (je-li stupeň hydrolýzy do 5%), ve kterém se porovnává pouze hodnoty disociačních konstant a vlastní koncentrace nehraje roli:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A - pK_B)$$

Shrnující tabulka:

sůl		kyselina	
		silná	**slabá**
zásada	silná	$pH = 7$	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + logc_M)$ $pH > 7$
	slabá	$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_B + logc_M)$ $pH < 7$	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A - pK_B)$ *pH dle porovnání pK_A vs. pK_B*

Zavedení hydrolyzační konstanty K_h a stupně hydrolýzy γ (z přednášky):

Hydrolyzační konstanta

- příklad – NaCN

$$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$$

$$K_h(CN^-) = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = K_B(CN^-)$$

ynásobíme čitatele i jmenovatele *[H_3O^+]*

$$K_h(CN^-) = \frac{[HCN][OH^-][H_3O^+]}{[CN^-][H_3O^+]} = \frac{K_V}{K_A(HCN)} = K_B(CN^-)$$

připomínka: $K_A \times K_B = K_V$

$$HCN + H_2O \leftrightarrow CN^- + H_3O^+$$

$$K_A(HCN) = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]}$$

$$K_h(CN^-) = \frac{K_V}{K_A(HCN)}$$

Stupeň hydrolýzy γ

- obdoba stupně disociace a vlastně i stupně konverze (přeměny)
- udává frakci, která se z každého molu sole hydrolyzovala

$$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$$

$$\gamma = \frac{[HCN]}{c_M}$$

[*HCN*]... koncentrace sole, která hydrolyzovala

C_M... celková koncentrace sole

$[HCN] = \gamma . c_M = [OH^-]$ .... koncentrace hydrolyzované sole a OH^- iontů

$[CN^-] = (1-\gamma).c_M$ ..... koncentrace nehydrolyzované sole

je-li γ do 5%

$$K_h(CN^-) = \frac{K_V}{K_A(HCN)} = \frac{c_M^2 \cdot \gamma^2}{c_M \cdot (1-\gamma)} = \frac{c_M \cdot \gamma^2}{1-\gamma} \cong c_M \cdot \gamma^2$$

Příklad 1: Vypočítejte pH 0,15M roztoku benzoátu sodného (C_6H_5COONa) (pK_A (k.benzoová) = 4,21)

Rozbor:

Octan sodný je sůl vzniklá reakcí slabé kyseliny a silné zásady (např. reakcí C_6H_5COOH + NaOH). Ve vodě jakožto každá sůl plně disociuje. Následné hydrolýzy (reakce s molekulami vody) se účastní jen anion $C_6H_5COO^-$:

$$C_6H_5COO^- + H_2O \rightarrow C_6H_5COOH + \boldsymbol{OH^-}$$

zvyšuje se nám tedy koncentrace OH^- a roztok bude reagovat zásaditě.

Nyní pro výpočet máme opět 3 možnosti:

1. **vzorec** pro sůl vzniklé reakcí slabé kyseliny a silné zásady (za předpokladu, že je stupeň hydrolýzy do 5%, tj. není to silně zředěný roztok) – nejrychlejší postup, ale je nutno si pamatovat vzorec. Jedná se o jednosytnou sůl, takže c_M hydrolyzujícího iontu ($C_6H_5COO^-$) je shodná s koncentrací sole:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + log c_M) = 7 + \frac{1}{2}(4{,}21 + log 0{,}15) = \mathbf{8{,}69}$$

2. **výpočet z hydrolytické konstanty** pomocí stupně hydrolýzy:

$$\gamma = \frac{[C_6H_5COOH]}{c_M}$$

$$[C_6H_5COOH] = \gamma . c_M = [OH^-]$$

$$[C_6H_5COO^-] = (1-\gamma).c_M$$

$$K_h = \frac{K_V}{K_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.21}} = \frac{[C_6H_5COOH][OH^-]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{c_M \cdot \gamma^2}{1-\gamma} \cong c_M \cdot \gamma^2 = 0.15 \cdot \gamma^2$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_V}{K_A . c_M}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-4.21}.0.15}} = 3.29 \times 10^{-5}$$

stupeň hydrolýzy γ je do 5%, takže výpočet, kde jsme jej zanedbali oproti 1 byl v pořádku

$$[OH^-] = \gamma . c_M = 3.29 \times 10^{-5} \cdot 0{,}15 \ = 4.93 \times 10^{-6} M$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log[OH^-]) = 14 + \log 4.93 \times 10^{-6} = \mathbf{8.69}$$

3. pomocí ICE metody:

	$[C_6H_5COO^-]/M$	H_2O	$[C_6H_5COOH]/M$	$[OH^-]/M$
I (počátek)	*0,15*	*neřešíme*	*0*	0
C (změna)	*-x*		*+x*	*+x*
E(rovnováha)	*0,15-x*		*x*	*x*

$$K_h = \frac{K_V}{K_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.21}} = \frac{[C_6H_5COOH][OH^-]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{x^2}{0.15 - x} \cong \frac{x^2}{0.15}$$

z tabulky vidíme, že x je zároveň koncentrace OH^- iontů:

$$[OH^-] = x = \sqrt{\frac{K_V \times 0.15}{K_A}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 0.15}{10^{-4.21}}} = 4.93 \times 10^{-6} M$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log[OH^-]) = 14 + \log 4.93 \times 10^{-6} = \mathbf{8.69}$$