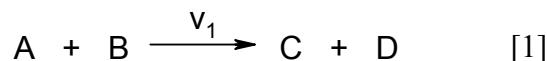


Chemická rovnováha

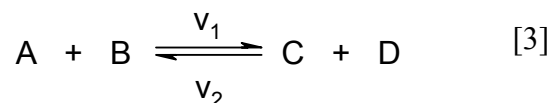
Uvažujme soustavu, ve které může probíhat obecná reakce rychlostí v_1



a současně reakce zpátečním směrem rychlostí v_2



Obvykle se tato skutečnost popisuje jedinou rovnicí



Pokud je uvažovaná soustava v takovém stavu, kdy se nemění koncentrace žádné ze složek A, B, C či D přestože probíhají obě zmíněné reakce, hovoříme o **rovnovážném stavu**. Za této situace platí

$$v_1 = v_2 \quad [4]$$

Rychlost chemické reakce můžeme vyjádřit jako součin **rychlostní konstanty** a látkových koncentrací výchozích látek.

$$v = k \cdot [X] \cdot [Y] \quad [5]$$

Aplikováním předchozích dvou rovnic na naši soustavu dostaneme

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad [6]$$

a po úpravě

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad [7]$$

Jelikož jsou k_1 i k_2 za dané teploty konstantní, je konstantní i jejich poměr, který pak bývá označován jako **rovnovážná konstanta reakce** a poslední uvedený vztah [8], kde exponenty a, b, c, d jsou obecné stechiometrické koeficienty (v rovnici [3] platí $a = b = c = d = 1$) je matematické vyjádření **Guldbergova – Waageho zákona**

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad [8]$$

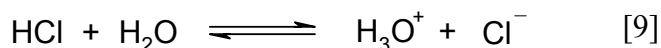
který lze formulovat například takto:

Součin rovnovážných koncentrací produktů umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty dělený součinem rovnovážných koncentrací výchozích látek umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty je za dané teploty konstantní a rovná se rovnovážné konstantě dané reakce.

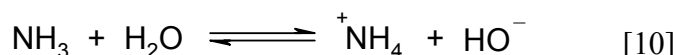
Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Látky, které se při tavení nebo rozpouštění (interakce s molekulami polárního rozpouštědla) rozpadají (disociují) na ionty nazýváme **elektrolyty**. Pokud jsou disociovány všechny molekuly mluvíme o **silném** elektrolytu. Pokud je disociována jen malá část molekul mluvíme o **slabém** elektrolytu.

V soustavách, kde dochází k odštěpování či k přijímání protonů hovoříme o **protolytických** rovnováhách. Příkladem může být disociace chlorovodíku ve vodě



nebo disociace vody v přítomnosti amoniaku



V souvislosti s odštěpováním či přijímáním protonu byla **Brønstedem** vyslovena teorie kyselin a zásad kde:

Kyselina je látka **odštěpující** proton (*Kyselina je donorem protonu*)

Zásada je látka **přijímající** proton (*Zásada je akceptorem protonu*)

V rovnici [9] je tedy kyselinou chlorovodík a oxoniový kation (H_3O^+) zatímco jako zásada se chová voda a chloridový anion. V rovnici [10] je pak kyselinou voda a amoniiový kation (H_3O^+) zatímco jako zásada se chová amoniak a hydroxidový anion. Z uvedeného vyplývá významný fakt, že totiž jedna látka se může chovat jako kyselina i jako zásada v závislosti na podmínkách.

Aplikujeme-li rovnici [8] na reakce [9] a [10] dostaneme

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{respektive} \quad K = \frac{[\text{H}_4\text{N}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad [11]$$

Protože se reakce odehrávají ve vodě lze obě rovnice vynásobit koncentrací vody, která je prakticky konstantní a nově vzniklé konstanty

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_A \quad \text{pro kyseliny} \quad \text{respektive} \quad K_B \quad \text{pro zásady} \quad [12]$$

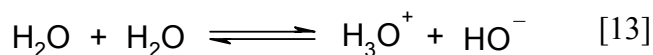
označujeme jako **disociační konstantu** kyseliny respektive zásady

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \quad \text{respektive} \quad K_B = \frac{[\text{H}_4\text{N}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad [13]$$

Podle velikosti disociační konstanty, která je mírou disociace, se rozlišují kyseliny a zásady jako silné, střední a slabé.

<u>síla</u>	<u>K_A či K_B</u>	<u>disociace</u>
silné	$>10^{-2}$	velká
středně silné	$10^{-2} - 10^{-4}$	střední
slabé	$<10^{-4}$	malá

Jak vyplynulo z reakcí [9] a [10] může voda vystupovat jako kyselina i jako zásada. Taková reakce kde jedna molekula vody vystupuje jako zásada a druhá jako kyselina se nazývá **autoprotolýza vody**.



A pro rovnovážnou konstantu pak platí

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad [14]$$

Protože při 25°C připadá na jednu disociovanou molekulu vody cca 555.000.000 molekul nedisociovaných, lze koncentraci vody považovat za konstantní a celou rovnici vynásobit druhou mocninou koncentrace vody. Dostaneme pak konstantu K_V která bývá označována jako **iontový součin vody**.

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_V = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad [15]$$

Při 25°C je $K_V = 10^{-14}$ a to jak v čisté vodě tak ve vodných roztocích. Přidáme-li do čisté vody látku, která je schopna odštěpovat proton, vzroste koncentrace oxoniových kationtů a sníží se koncentrace hydroxidových aniontů. Přidáme-li do čisté vody látku schopnou přijímat protony dojde k opačnému jevu. V souvislosti s koncentrací oxoniových kationtů mluvíme o kyselosti roztoku. Jako měřítko této kyselosti se používá **stupnice pH**.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad [16]$$

Což lze slovy vyjádřit jako

pH je záporně vzatý dekadický logaritmus koncentrace oxoniových kationtů.

Z iontového součinu vody je snadné vypočítat pH čisté vody které se při 25°C rovná sedmi. Roztoky o pH menším než 7 označujeme jako kyselé, naproti tomu roztoky o pH větším než 7 jako zásadité. Roztoky o pH = 7 označujeme jako neutrální.

Výpočty pH

U **silných kyselin** (= zcela disociovaných) je koncentrace oxoniových kationtů rovna molární koncentraci kyseliny (HA). Pro pH pak platí

$$\text{pH} = -\log c_{HA} \quad [17]$$

Pro **silné zásady** (např. hydroxidy alkalických kovů) platí, že koncentrace hydroxidových aniontů je rovna koncentraci zásady (B) a pro pOH pak lze napsat

$$\text{pOH} = -\log c_B \quad [18]$$

z rovnice [15] pak lze odvodit vztah pro pH

$$\text{pH} = 14 + \log c_B \quad [19]$$

Uvedené vztahy nelze použít pro výpočet pH slabých kyselin a zásad, neboť v roztocích slabých elektrolytů **nejso** disociovány všechny molekuly elektrolytu! U slabých kyselin a zásad je nutné počítat s touto neúplnou disociací zavedením vztahů pro disociační konstanty. Po úpravách (viz Holtzbecher, Churáček: Analytická chemie) dostaneme pro

slabou kyselinu

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_{HA}) \quad [20]$$

a pro **slabou zásadu**

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_B) \quad [21]$$

(V obou případech platí $pK = -\log K$)

Příklady

- 1) Do 300 cm³ roztoku hydroxidu sodného o pH = 13 bylo přidáno 200 cm³ 0,3 M roztoku HCl. Vypočítejte pH vzniklého roztoku.
[1,22]
- 2) Vypočítejte pH 0,0025 roztoku silné zásady Ba(OH)₂.
[11,7]
- 3) Jaká je koncentrace hydroxidových iontů v 0,001 M roztoku HCl?
[1·10⁻¹¹ mol/l]
- 4) Jaké bude pH výsledného roztoku zředíme-li 25 cm³ 0,1 M HCl destilovanou vodou na objem 400 cm³ ?
[2,2]
- 5) Disociační konstanta kyseliny fluorovodíkové je při 25°C 3,53·10⁻⁴. Vypočítejte pH 0,1 M roztoku této kyseliny.
[2,23]
- 6) Vypočítejte disociační konstantu kyseliny octové v 0,1 M roztoku jehož pH je 2,87.
[1,845·10⁻⁵]
- 7) Jaká musí být koncentrace kyseliny octové aby se její pH rovnalo 3,5 ? (K_A=1,8·10⁻⁵)
[5,87·10⁻³ mol/l]
- 8) 50 cm³ roztoku 1 M HCl je titrováno 1 M roztokem NaOH. Vypočítejte pH po přidání
 - a) 49,99 cm³ 1 M roztoku NaOH
 - b) 50,00 cm³ 1 M roztoku NaOH
 - a) 50,01 cm³ 1 M roztoku NaOH[a)4, b)7, c)10]