

OBSAH

ÚVOD	6
1 ZÁKLADNÍ VELIČINY A JEDNOTKY.	7
1.1 MEZINÁRODNÍ SOUSTAVA JEDNOTEK SI.	7
1.2 HMOTNOST.	8
1.2.1 HMOTNOST, RELATIVNÍ HMOTNOST ČÁSTICE.	8
1.2.2 RELATIVNÍ ATOMOVÁ HMOTNOST PRVKU, RELATIVNÍ MOLEKULOVÁ HMOTNOST.	9
1.3 LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ A ODVOZENÉ VELIČINY.	9
1.3.1 LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ.	9
1.3.2 MOLÁRNÍ HMOTNOST.	10
1.3.3 MOLÁRNÍ OBJEM.	10
1.4 NĚKTERÉ DALŠÍ VELIČINY A JEDNOTKY.	11
1.4.1 BĚŽNÉ VELIČINY A JEJICH MIMOSYSTÉMOVÉ JEDNOTKY.	11
1.4.2 AKTIVITA	12
1.5 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	13
1.6 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	16
1.7 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 1. KAPITOLE.	18
2 OXIDAČNÍ ČÍSLO.	20
2.1 DEFINICE OXIDAČNÍHO ČÍSLA.	20
2.2 RYCHLÉ URČENÍ OXIDAČNÍHO ČÍSLA.	20
2.3 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	21
2.4 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	22
2.5 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ KE 2. KAPITOLE.	23
3 CHEMICKÉ ROVNICE.	24
3.1 OBECNÉ ZÁSADY.	24
3.2 PODMÍNKY SPRÁVNOSTI CHEMICKÝCH ROVNIC A JEJICH ÚPRAVA.	25
3.3 PRÁCE S CHEMICKÝMI ROVNICEMI.	27
3.4 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	28
3.5 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	39
3.6 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ KE 3. KAPITOLE.	49
4 SLOŽENÍ LÁTEK A JEJICH SOUSTAV.	54
4.1 KONCENTRAČNÍ VELIČINY.	54
4.2 PŘEPOČTY KONCENTRAČNÍCH VELIČIN.	56
4.3 STANOVENÍ SUMÁRNÍHO VZORCE LÁTKY ZE ZNÁMÉHO SLOŽENÍ.	57
4.4 KAPALNÉ SOUSTAVY.	58
4.4.1 PŘÍPRAVA A SMĚŠOVÁNÍ ROZTOKŮ.	58
4.4.2 NASYCENÉ ROZTOKY, ROZPUSTNOST TUHÝCH LÁTEK, KRYSTALIZACE.	60
4.5 PLYNNÉ SOUSTAVY, IDEÁLNÍ SMĚSI PLYNŮ.	61
4.6 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	63

4.7	PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	73
4.8	VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ KE 4. KAPITOLE.	77
5	VÝPOČTY Z CHEMICKÝCH ROVNIC.	78
5.1	STECHEMETRICKÉ VÝPOČTY.	78
5.2	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY	79
5.3	PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	83
5.4	VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 5. KAPITOLE.	87
6	THERMOCHEMIE.	88
6.1	ISOBARICKÁ TEPLA CHEMICKÝCH REAKCÍ A FÁZOVÝCH PŘEMĚN.	88
6.2	THERMOCHEMICKÉ ZÁKONY.	90
6.3	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY	92
6.4	PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ	96
6.5	VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 6. KAPITOLE.	100
7	CHEMICKÉ ROVNOVÁHY.	101
7.1	ZÁKLADNÍ POJMY A VZTAHY.	101
7.2	VYJÁDRĚNÍ ROVNOVÁŽNÉ KONSTANTY.	102
7.3	VÝPOČET ROVNOVÁŽNÉHO SLOŽENÍ SOUSTAVY.	105
7.4	SMĚR PRŮBĚHU REAKCE, OVLIVNĚNÍ ROVNOVÁHY.	106
7.4.1	URČENÍ SMĚRU PRŮBĚHU REAKCE.	106
7.4.2	OVLIVNĚNÍ ROVNOVÁHY A STUPNĚ PŘEMĚNY REAKČNÍCH SLOŽEK.	107
7.5	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY	108
7.6	PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	119
7.7	VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 7. KAPITOLE.	123
8	ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ.	125
8.1	ZÁKLADNÍ POJMY, AUTOIONISACE VODY.	125
8.2	DRUHY ELEKTROLYTŮ.	126
8.3	VÝPOČTY pH VODNÝCH ROZTOKŮ KYSELIN A ZÁSAD.	129
8.3.1	ROZTOK SILNÉ KYSELINY (ZÁSADY) BEZ ZÁPOČTU AUTODISOCIACE VODY.	129
8.3.2	ROZTOK SILNÉ KYSELINY (ZÁSADY) SE ZÁPOČTEM AUTODISOCIACE VODY.	130
8.3.3	ROZTOK SLABÉ KYSELINY (ZÁSADY) BEZ ZÁPOČTU AUTODISOCIACE VODY.	131
8.3.4	ROZTOK SLABÉ KYSELINY (ZÁSADY) SE ZÁPOČTEM AUTODISOCIACE VODY.	133
8.4	VÝPOČTY pH ROZTOKŮ SOLÍ.	134
8.4.1	ROZTOKY SOLÍ SLABÉ KYSELINY A SILNÉ ZÁSADY.	134
8.4.2	ROZTOKY SOLÍ SLABÉ ZÁSADY A SILNÉ KYSELINY.	135
8.4.3	ROZTOKY SOLÍ SLABÉ ZÁSADY A SLABÉ KYSELINY.	136
8.5	ROZTOKY SMĚSÍ ELEKTROLYTŮ, VÍCESYTNÉ KYSELINY A ZÁSADY.	137
8.5.1	SMĚSI SILNÝCH KYSELIN A ZÁSAD.	137
8.5.2	SMĚS SLABÝCH KYSELIN (ZÁSAD).	138
8.5.3	SMĚSI SILNÁ KYSELINA - SLABÁ KYSELINA (SILNÁ BÁZE - SLABÁ BÁZE).	139
8.5.4	ROZTOK SLABÉ KYSELINY A JEJÍ SOLI (SLABÉ ZÁSADY A JEJÍ SOLI) - PUFRY.	139
8.5.5	VÍCESYTNÉ KYSELINY A ZÁSADY	140
8.6	ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH MÁLO ROZPUSTNÝCH ELEKTROLYTŮ.	143

8.7	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY	144
8.8	PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	152
8.9	VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 8. KAPITOLE.	156
9	REAKČNÍ KINETIKA.	158
9.1	ZÁKLADNÍ POJMY A VELIČINY, REAKČNÍ RYCHLOST, LÁTKOVÉ BILANCE.	158
9.2	KINETICKÉ ROVNICE, RYCHLOSTNÍ KONSTANTA.	161
9.3	KINETICKÝ POPIS SOUSTAV S JEDNÍM REAKTANTEM.	162
9.3.1	REAKCE $a A \rightarrow b B$ ŘÁDU n .	162
9.3.2	REAKCE $a A \rightarrow b B$, ŘÁD PRVNÍ.	163
9.3.3	DVĚ PARALELNÍ REAKCE PRVNÍHO ŘÁDU.	165
9.4	REAKCE ZAHRNUJÍCÍ VÍCE REAKTANTŮ.	166
9.4.1	REAKCE DVOU REAKTANTŮ, ŘÁD $n = 2$.	166
9.4.2	ZDÁNLIVÉ SNÍŽENÍ ŘÁDU REAKCE, PSEUDOMONOMOLEKULARITA.	168
9.4.3	REAKCE ŘÁDU n PŘI STEJNÝCH KONCENTRACÍCH REAKTANTŮ.	169
9.5	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	170
9.6	PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	179
9.7	VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 9. KAPITOLE.	182
10	LITERATURA.	183

ÚVOD

Skriptum pokrývá náplň výpočetních cvičení doprovázejících jednosemestrový kurs Obecné chemie pro posluchače oboru jaderně chemické inženýrství, jakož i náplň cvičení téhož dvousemestrového kursu, který zapisují někteří posluchači oborů jaderné inženýrství a fyzikální inženýrství. Jeho používání předpokládá alespoň elementární znalost chemické nomenklatury a základních typů chemických vzorců v rozsahu gymnasiálního učiva. Pouhý souhrn principů výstavby chemického názvosloví by významně zúžil prostor skripta, které má být jako celek především pomůckou pro praktické zvládnutí základních chemických a jaderně chemických výpočtů. Dále je kromě speciálních knih [1, 2] k dispozici i dostatek vhodných učebních textů [3, 4], v nichž lze nalézt výklad nomenklaturních zásad a tvorby chemických vzorců, včetně množství řešených i neřešených příkladů.

1 Základní veličiny a jednotky.

Přírodní vědy zkoumají různé **vlastnosti** hmotných objektů a zákonitosti dějů, v nichž se tyto vlastnosti mění. Změny vlastností se poměřují vhodnými **veličinami**, jejichž hodnota se vyjadřuje v odpovídajících **jednotkách**, kterým náleží příslušný **rozměr**. Pamatujte si následující posloupnosti!

vlastnost	→	veličina	→	jednotka	→	rozměr
setrvačnost	→	hmotnost (<i>m</i>)	→	kilogram (kg)	→	kg
prostorová rozměrnost	→	objem (<i>V</i>)	→	metr krychlový (m^3)	→	m^3

Veličiny dělíme na **intenzivní** a **extenzivní**. Hodnoty prvních z nich nezávisí na velikosti soustavy, hodnoty extenzivních veličin jsou na velikosti soustavy závislé. Spojíme-li dvě identické soustavy, hodnoty intenzivních veličin se nezmění - např. teplota a tlak plynu. Hmotnost a objem soustavy, které jsou typickými extenzivními veličinami, však vzrostou na dvojnásobek

1.1 MEZINÁRODNÍ SOUSTAVA JEDNOTEK SI.

Od roku 1980 má v našem státě být závazně užívána mezinárodní soustava jednotek SI (Le Systéme International d'Unités). Soustava SI vychází ze sedmi základních veličin (délka, hmotnost, čas, elektrický proud, teplota, látkové množství, svítivost), jimž odpovídají tyto základní jednotky: metr (m), kilogram (kg), sekunda (s), ampér (A), kelvin (K), mol (mol) a kandela (cd). Název základní jednotky je totožný s jejím rozměrem. Tedy: Pro rozměr jednotky hmotnosti [kg] platí [kg] = kg. Za osmou veličinu lze považovat **počet (množství)** jakýchkoliv entit (atomů, molekul, elementárních nábojů atp.), jejíž jednotkou je bezrozměrná jedna. **Počet čehokoliv je vždy bezrozměrným číslem!** Pomocí základních veličin jsou definovány veličiny **odvozené**. Například: Objem = délka³. Hodnoty veličin vyjadřujeme jednotkami **hlavními** a povolenými jednotkami **vedlejšími**. Dále lze používat jednotek **násobných a dílčích**, které jsou od nich dohodnutým způsobem odvozeny.

Hlavní jednotky základních veličin jsou totožné s odpovídajícími jednotkami základními a samozřejmě s jejich rozměrem (např. hlavní jednotkou času je sekunda). Hlavní jednotky odvozených veličin mají často zvláštní název i značku a jsou vyjádřeny pomocí jednotek základních. Tak hlavní jednotkou síly je newton N o rozměru [N] = $m \cdot kg \cdot s^{-2}$. Hlavní jednotkou zrychlení je $m \cdot s^{-2}$. Zvláštní název však tato jednotka nemá a místo něj se použije jejího rozměru.

Vedlejší jednotky jsou ty, které nejsou jednotkami hlavními ale jejichž používání v rámci soustavy SI je výslovně povoleno. Činí se tak, je-li velikost oné jednotky praktická, nebo významně souvisí s naší každodenní zkušeností. Tak lze užít vedlejší jednotky objemu litr (l), jednotek hmotnosti gram (g) a tuna (t), vedlejších jednotek času minuta (m), hodina (h) a den (d), vedlejší jednotky teploty Celsiův stupeň °C, dále úhlových stupňů (°), minut ('), a vteřin (").

Násobné a dílčí jednotky jsou desítkovými násobky a díly hlavních a vedlejších jednotek. Příslušnému činiteli odpovídá určitá předpona před názvem jednotky a značka, která se předradí značce jednotky tak, jak je ukázáno v následující tabulce.

Pamatujte! Předpony a jejich značky **se nemají skládat**. Tedy: $10^{-9} l = \text{nanolitr} = nl$, nikoliv však mikromililitr = μml !

Činitel	Předpona	Značka	Činitel	Předpona	Značka	Příklady
10^{18}	exa	E	10^{-18}	atto	a	exajoule = EJ = 10^{18} J
10^{15}	peta	P	10^{-15}	femto	f	kilomol = kmol = 10^3 mol
10^{12}	tera	T	10^{-12}	piko	p	hektolitr = hl = 10^2 l
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n	decimetr = dm = 10^{-1} m
10^6	mega	M	10^{-6}	mikro	μ	kilotuna = kt = 10^3 t = 10^6 kg
10^3	kilo	k	10^{-3}	mili	m	miligram = mg = 10^{-3} g = 10^{-6} kg
10^2	hekto	h	10^{-2}	centi	c	pikosekunda = ps = 10^{-12} s
10^1	deka	da	10^{-1}	deci	d	fentometr = fm = 10^{-15}

Soustava SI dále připouští souběžné používání několika mimosystémových jednotek, které mají zvláštní praktický význam ve speciálních odvětvích výzkumu. Tyto jednotky jsou přesně definovány, jejich hodnoty vyjádřené v základních jednotkách SI jsou však známy pouze přibližně, neboť se s vývojem experimentálních metod stále upřesňují. Uvedme z nich dvě mimořádně významné v chemických a jaderných oborech - atomovou hmotnostní jednotku a jednotku energie elektronvolt.

Atomová hmotnostní jednotka (sjednocená) u je rovna jedné dvanáctině klidové hmotnosti atomu izotopu uhlíku ^{12}C a přibližně platí $1 u = [1,6605402 \pm 0,0000010] \cdot 10^{-27}$ kg. Místo tohoto nepraktického způsobu zápisu hodnot budeme používat následujícího formátu, jehož smysl je zřejmý: $1 u = 1,6605402(10) \cdot 10^{-27}$ kg.

Elektronvolt eV je energie, kterou získá elektron, projde-li ve vakuu rozdílem potenciálů 1 V. Přibližně platí: $1 \text{ eV} = 1,60217733(49) \cdot 10^{-19}$ J.

Dohoda: Bude-li v tomto textu figurovat v rovnici pouhý symbol veličiny (např. objem V), automaticky předpokládáme, že jí náleží hodnota vyjádřená **hlavní jednotkou** systému SI. Vyjádříme-li v případě potřeby hodnotu veličiny násobnou, dílčí, vedlejší, či dokonce mimosystémovou jednotkou, bude tato skutečnost vyznačena v závorce připojené k symbolu veličiny: objem V v litrech $V(\text{l})$, energie E v megaelektronvoltech $E(\text{MeV})$.

1.2 HMOTNOST.

1.2.1 HMOTNOST, RELATIVNÍ HMOTNOST ČÁSTICE.

Hmotnost látek (m) vyjadřujeme v laboratorním měřítku maximálně v kilogramech. Běžnější je užití vedlejší jednotky gram (g) a jejich násobků či dílů. V technologickém měřítku přecházíme k tunám $\mathbf{t = 10^3 \text{ kg}}$, do zapomnění pozvolna upadá mimosystémová jednotka **metrický cent $q = 100 \text{ kg}$** .

Hmotnosti atomů, iontů a molekul obvykle nevyjadřujeme absolutně (v kg či g), nýbrž bezrozměrnou **relativní hmotností M** . Relativní hmotnost M_X částice X je definována rovnicí **1**, kde u je sjednocená atomová jednotka hmotnosti (viz kap. 1.1) a $^1m_X(\text{kg})$ je absolutní hmotnost jedné částice X.

$$M_X = ^1m_X / u \quad \mathbf{1}$$

V případě potřeby diktované grafickými důvody použijeme též symbolu $M(X)$. Je-li částice X jednojaderná (elektroneutrální atom, iont), nazýváme M_X **relativní atomovou hmotností**. U víceatomových molekul či iontů (např. SO_4^{2-}) hovoříme o **relativní molekulové hmotnosti**.

Nukleonům, elektronu a atomu ^{12}C náleží tyto hodnoty relativních hmotností M :

	elektron	proton	neutron	nuklid ^{12}C
M	$5,485799 \cdot 10^{-4}$	1,007276	1,008665	12 (přesně)

1.2.2 RELATIVNÍ ATOMOVÁ HMOTNOST PRVKU, RELATIVNÍ MOLEKULOVÁ HMOTNOST.

Relativní atomová hmotnost prvku M_{at} je střední relativní hmotností atomů prvku, která odpovídá přirozené (v přírodě se nacházející) směsi jeho izotopů. Naleznete ji u symbolu prvku v periodické tabulce či v chemických tabulkách a je definována rovnicí 2.

$$M_i = \sum x_i M_i \quad 2$$

Symbol x_i je relativní zastoupení i -tého izotopu v přirozené směsi a M_i jeho relativní atomová hmotnost. Přitom $x_i = N_i / \sum N_i$, kde N_i je počet atomů i -tého izotopu v určitém množství prvku a $\sum N_i$ celkový počet atomů uvažovaného prvku, které jsou v tomto jeho uvažovaném množství přítomny. Obsahuje-li např. přirozená izotopická směs uhlíku 98,892 % izotopu ^{12}C , je jeho relativní zastoupení 0,98892. Tabulkových hodnot M_{at} používáme k výpočtům vždy, pokud naše úvahy nezahrnují látky, jejichž izotopické složení bylo záměrně změněno a významně se liší od složení přirozeného.

Relativní hmotnost molekuly M_{mol} je dána součtem relativních hmotností všech atomů v molekule vázaných. Tedy:

$$M_{mol}(\text{HClO}_4) = M_{at}(\text{H}) + M_{at}(\text{Cl}) + 4M_{at}(\text{O})$$

Při výpočtu relativních hmotností iontů zanedbáváme hmotnost chybějících resp. přebývajících elektronů. Proto:

$$M_{mol}([\text{ClO}_4]^{1-}) = M_{at}(\text{Cl}) + 4M_{at}(\text{O}) \quad M(\text{Cu}^{2+}) = M_{at}(\text{Cu})$$

1.3 LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ A ODVOZENÉ VELIČINY.

1.3.1 LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ.

Látkové množství (n) je veličinou, která nás přímo informuje o počtu molekul, atomů, iontů a libovolných jiných entit. Její hlavní jednotkou je **mol**. Jako základní jednotce jí náleží rozměr mol a je definována takto:

Jeden mol je množství látky, v němž je přítomno právě tolik uvažovaných elementárních entit, kolik je přítomno atomů v přesně dvanácti gramech čistého izotopu uhlíku ^{12}C .

Hmotnost jednoho atomu uhlíku ^{12}C činí $^1m = M(^{12}\text{C}) \cdot u = 12 \cdot u$ kg. Pro počet atomů ve dvanácti gramech nuklidu ^{12}C (označme jej N_A - Avogadrovo číslo) pak zjevně musí platit:

$$N_A = 12 \cdot 10^{-3} \text{ (kg)} / 12 \cdot u \text{ (kg)} = 10^{-3} \text{ (kg)} / u \text{ (kg)} = 6,0221367(36) \cdot 10^{23}$$

Hodnota bezrozměrného Avogadrova čísla je přibližná a je určena s přesností uhlíkové jednotky u . Dělíme-li počet určitých částic Avogadrovým číslem, získáme opět bezrozměrné číslo, které udává, kolika molům tento soubor odpovídá. Má-li látkové množství n vyjít v molech, je nutno počet částic N dělit Avogadrovou konstantou N_A , která souvisí s Avogadrovým číslem takto:

$$N_A = N_A \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pro látkové množství n tedy platí:

$$n \text{ (mol)} = N / N_A$$

Vždy je třeba přesně specifikovat entitu, jejíž látkové množství máme na mysli. Například: Jeden mol vodíku. Jde o jeden mol atomů H, nebo o jeden mol molekul H_2 ? Zpravidla budeme chápat údaj tak, že se jedná o 1 mol H_2 , neboť je obecně známé, že existence atomárního vodíku za běžných podmínek nepřichází v úvahu. Látkové množství formálních (reálně neexistujících) atomů vodíku je ovšem v takové soustavě dvojnásobné.

Jednotky mol se velmi často v přeneseném slova smyslu používá k vyjadřování hodnot veličiny, kterou bychom nazvali spíše "mnohostí", než látkovým množstvím uvažované entity. Jde o **uskutečněný rozsah reakce** ξ , jehož smysl je následující: Uvažme reakci $A + 2 B \rightarrow 3 C$. Zreaguje-li jedna molekula A se dvěma molekulami B, uskutečnil se právě jeden **elementární reakční obrat** daný stechiometrickou rovnicí. Proběhne-li takových obrátů N , pak pro veličinu ξ platí $\xi \text{ (mol)} = N / N_A$. Bude-li např. $\xi = 2 \text{ mol}$, zreagovaly právě dva moly látky A se čtyřmi moly látky B za vzniku šesti molů produktu C.

1.3.2 MOLÁRNÍ HMOTNOST.

Molární hmotnost M je hmotnost jednoho molu uvažované látky. Její hlavní jednotkou je **kilogram na mol, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$** , více se užívá dílčí jednotky gram na mol, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. V definiční rovnici **3** je m (kg) hmotnost množství látky, kterému právě odpovídá látkové množství n (mol).

$$M = m / n \quad \mathbf{3}$$

Vyjádřeme nyní molární hmotnost látky o relativní molekulové hmotnosti M :

- Celková hmotnost N molekul látky je $m \text{ (kg)} = N \cdot M \cdot u$.
- Odpovídající látkové množství je $n \text{ (mol)} = N / N_A$, kde $N_A = 10^{-3} / u \text{ (mol}^{-1}\text{)}$.
- Za m a n dosadíme do rovnice **3** a dostaneme:

$$\boxed{M = M \cdot 10^{-3} \text{ (kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} = M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}}$$

Molární hmotnost látky tedy činí tolik gramů, kolik udává její relativní molekulová hmotnost. Látkové množství n a hmotnost látky m váže vztah **4**, který má pro chemické výpočty zásadní význam. Ačkoliv je z rovnice **3** a následujících vztahů zcela zjevný, rozepíšeme jej včetně jednotek, neboť bývá velmi často chybně užíván.

$$n \text{ (mol)} = m \text{ (kg)} / M \text{ (kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} = m \text{ (kg)} / M \cdot 10^{-3} \text{ (kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} = m \text{ (g)} / M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} \quad \mathbf{4}$$

1.3.3 MOLÁRNÍ OBJEM.

Molární objem V_m je objem jednoho molu **čisté** látky. Hlavní jednotkou je **metr krychlový na mol ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)**, vedlejší jednotka litr na mol ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$) je často používána k vyjadřování molárního objemu plynů a kapalin. Hodnota V_m obecně závisí na teplotě a tlaku. U tuhých látek zpravidla zanedbatelně, u kapalin je zvláště vliv teploty markantní a musí být brán v úvahu. Molární objem plynů silně závisí na teplotě i tlaku. Molární hmotnost a molární objem látky jsou spolu vázány její hustotou ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), neboť zjevně platí vztah **5**.

$$M = \rho \cdot V_m \quad \mathbf{5}$$

Chceme-li použít této rovnice k výpočtu molárního objemu tuhé látky, lze za běžných podmínek vliv teploty a tlaku na její hustotu zanedbat. To však neplatí pro látky kapalné, jejichž hustota s teplotou klesá a k výpočtu je třeba vzít hodnotu odpovídající aktuální teplotě. Tabelované hustoty kapalných látek zpravidla odpovídají teplotě 293,15 K.

Chování plynných látek popisuje stavová rovnice ideálního plynu **6**, kde p (Pa) je tlak, V (m^3) objem, n (mol) látkové množství plynu, T (K) teplota a R je molární plynová konstanta ($R = 8,314510(70) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \mathbf{6}$$

Odtud lze např. snadno určit počet molekul (atomů) plynu N přítomných v soustavě, neboť $n = N / N_A$. Pro molární objem plynu V_m lze dále psát rovnici **7**.

$$V_m = V / n = R \cdot T / p \quad \mathbf{7}$$

Výpočtem zjistíme, že při standardním tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$ (1 atm) a teplotách $T = 273,15 \text{ K}$ (0°C) resp. $T = 293,15 \text{ K}$ (20°C) náleží molárnímu objemu plynu tyto hodnoty:

$$V_{m(273,15 \text{ K})} = 22,414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{m(293,15 \text{ K})} = 24,057 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24,057 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dohodou jsou jako tzv. normální podmínky přijímány teplota $273,15 \text{ K}$ a tlak 101325 Pa . Protože platí $n = m / M$, a $\rho = m / V$, můžeme stavovou rovnici **6** přepsat ve tvaru **8**:

$$\rho = m / V = p \cdot M / (R \cdot T) \quad \mathbf{8}$$

Vztahů **6** až **8** lze používat jen tehdy, chová-li se uvažovaný plyn dostatečně ideálně. Tehdy platí: $z = p \cdot V / (n \cdot R \cdot T) = 1$. Pamatujme si: odchylka hodnoty z (tzv. kompresibilitního faktoru) od jedné s klesající teplotou a rostoucím tlakem roste. Podle druhu plynu činí při $t > 0^\circ\text{C}$ a tlacích $0,1 \text{ MPa}$ až $0,5 \text{ MPa}$ ($\approx 1 - 5 \text{ atm}$) $1 - 5 \%$. V rozmezí tlaků $0,5 \text{ MPa} - 2 \text{ MPa}$ nabývá hodnot $2 - 10 \%$. Při všech výpočtech ze stavové rovnice je třeba brát v úvahu, zda uvažovaný plynný prvek tvoří víceatomové molekuly! Jeden mol **atomů dusíku** tvořících molekuly N_2 bude mít za stejné teploty a tlaku poloviční objem než jeden mol helia, které molekuly netvoří! V případě dusíku se tedy symbol látkového množství n ve stavové rovnici vztahuje k látkovému množství molekul N_2 .

1.4 NĚKTERÉ DALŠÍ VELIČINY A JEDNOTKY.

1.4.1 BĚŽNÉ VELIČINY A JEJICH MIMOSYSTÉMOVÉ JEDNOTKY.

Délka: Základní jednotkou je metr (m). Mimosystémovou hojně používanou jednotkou je jeden angström $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, v jaderných vědách se můžete setkat s jednotkou fermi, $1 \text{ fermi} = 1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$ (1 fermi = 1 femtometr).

Plošný obsah: Hlavní jednotka je metr čtverečný (m^2). K vyjadřování účinných průřezů jaderných reakcí se často používá jednotky 1 barn, $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$.

Energie: Jednotka elektronvolt již byla definována v kap. 1.1. Další dosud často používanou jednotkou je kalorie (cal). Lze se tak setkat s kaloriemi, které byly definovány různými způsoby a jejichž hodnoty se proto v rozmezí cca 1% liší. V principu jde o teplo, které je třeba dodat jednomu gramu vody, aby se jeho teplota zvýšila ze $14,5^\circ\text{C}$ na $15,5^\circ\text{C}$ (tzv. "patnáctistupňová kalorie"). Pamatujme si hodnotu tzv. mezinárodní kalorie cal_T přijaté roku 1956: $\text{cal}_T = 4,1868 \text{ J}$. Jednotka práce litratmosféra (l·atm), dosud občas používaná v technické praxi, je práce, kterou vykoná systém, zvětší-li svůj objem o 1 litr proti stálému vnějšímu tlaku 1 atmosféra. Tedy: $1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 101,325 \text{ J}$, neboť $1 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ J}$.

Teplota: Symbolem T značíme thermodynamickou (dříve absolutní) teplotu, jejíž hlavní jednotkou je jeden Kelvin (K). Vedlejší jednotkou je Celsiův stupeň ($^\circ\text{C}$), kterým vyjadřujeme hodnotu teploty t v relativní Celsiově stupnici. Velikosti Celsiova a Kelvinova stupně jsou stejné a mezi oběma teplotami platí následující vztah: $T = t + 273,15$. Zvláště v odborných pracích by mělo být přednostně užíváno thermodynamické teploty T .

Tlak p je odvozenou veličinou vyjadřující sílu působící na jednotku plochy. Jeho hlavní jednotkou je 1 pascal = $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} / \text{m}^2 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$. Zejména v případě tlaku se často setkáváme s různými mimosystémovými jednotkami:

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ fyzikální atmosféra} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \text{ b} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ libra na čtverečný palec} = \text{Psi} = 6894,76 \text{ Pa}$$

Hodnoty tlaků zadané v těchto jednotkách je před výpočtem nutno převést do soustavy SI!

Objemu V náleží hlavní jednotka 1 metr krychlový = 1 m³. V praxi se běžně používá jejich dílčích a násobných jednotek, které se tvoří dle zásad uvedených v kap. 1.1. V laboratoři se však spíše setkáme s vedlejší jednotkou objemu 1 litr = 1 l = 1 dm³ = 10⁻³ m³ a jejími díly:

$$1 \text{ mililitr} = 1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ l} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3 \quad 1 \text{ mikrolitr} = 1 \text{ } \mu\text{l} = 10^{-6} \text{ l} = 10^{-9} \text{ m}^3$$

Hustota $\rho = m/V$ (též měrná či specifická hmotnost) je rovněž odvozenou veličinou, které náleží hlavní jednotka kilogram na metr krychlový (kg·m⁻³). Lze ji vyjadřovat pomocí všech jednotek plynoucích z definiční rovnice, dosadíme-li hodnoty V a m v jednotkách, které soustava SI připouští. Zejména při práci s kapalinami a plyny bývá objem vyjadřován v litrech či jeho dílech. Tak můžeme hustotu udat v kilogramech na litr (kg·l⁻¹) nebo v gramech na mililitr (g·ml⁻¹). Zvláště při výpočtech zahrnujících hustotu látek je třeba dávat pozor, v jakých jednotkách dosazujeme její hodnoty! Dále nezapomínejte, že hustota kapalin a plynů závisí na teplotě.

1.4.2 AKTIVITA

Zavedeme již na tomto místě veličinu **aktivita** A , která má v jaderně chemických výpočtech zásadní význam, a ukážeme její souvislost s látkovým množstvím radionuklidu. Aktivitu A můžeme definovat rovnicí **9**, kde N je okamžitý počet jader podléhajících spontánní jaderné přeměně a t je čas.

$$A = -\frac{dN}{dt} \quad \mathbf{9}$$

Spontánními přeměnami jader rozumíme např. dezintegraci jádra za současné emise částice α , β^- , nebo β^+ . Poněkud odlišným typem samovolné jaderné přeměny je záchyt elektronu (proces EZ), kdy jádro zachytí elektron elektronového obalu, jeho nukleonové číslo se nemění a číslo protonové o jednotku klesá. Pro rozměr aktivity platí $[A] = \text{s}^{-1}$ a má význam **okamžité rychlosti přeměny radioaktivních jader** v čase t . Znaménko minus bylo do rovnice **9** zavedeno dohodou, abychom získali kladnou hodnotu aktivity A , neboť počet jader N s časem klesá a hodnota dN/dt je záporná. Experimentálně bylo zjištěno, že aktivita je přímo úměrná okamžitému počtu jader radionuklidu N . Tedy: $dN/dt = -\lambda \cdot N$, kde λ (s⁻¹) je přeměnová (transmutační, rozpadová) konstanta daného radionuklidu. Separací proměnných získáte rovnici $dN/N = -\lambda \cdot dt$, jejíž integrace vede ke vztahu **10**, který znáte ze střední školy a kde N_0 značí počet jader v čase $t = 0$.

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad \mathbf{10}$$

S přihlédnutím k rovnici **9** získáme z rovnice **10** pro aktivitu A vztah **11**, kde A_0 je aktivita nuklidu v čase $t = 0$.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} = \lambda \cdot N = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad \mathbf{11}$$

Hlavní jednotkou aktivity je becquerel = Bq, [Bq] = s⁻¹. Často se setkáte se starší jednotkou 1 curie = 1 Ci = 3,7·10¹⁰ Bq = 3,7·10¹⁰ s⁻¹, která byla silně vžitá. Rozpadová konstanta λ se vyjadřuje buď v reciprokových sekundách s⁻¹, minutách m⁻¹, hodinách h⁻¹, dnech d⁻¹, nebo rocích r⁻¹. Poločas přeměny radionuklidu $T_{1/2}$ je doba, za kterou klesnou počáteční hodnoty veličin A_0 resp. N_0 na polovinu. Dosadíte do rovnice **10** za čas $t = T_{1/2}$, $N = N_0/2$ a snadno získáte známý vztah **12**:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad \mathbf{12}$$

Nyní vyjádříme transmutační konstantu jako $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$. Dosazením do rovnic **10** a **11** získáme velmi praktické vztahy **13** a **14**, které jsou vhodné pro rychlý výpočet aktivity radionuklidu v čase t .

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}} \quad 13 \quad A = A_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}} \quad 14$$

Odtud je okamžitě vidět, že v čase t , který je např. roven třem poločasům, klesne počáteční aktivita i počet atomů faktorem $(1/2)^3$ - tedy na 12,5 % počáteční hodnoty.

Počet atomů radionuklidu N lze vyjádřit jako $N = m \cdot N_A / M$, kde m je hmotnost nuklidu, M jeho molární hmotnost a N_A Avogadrova konstanta. Dosazením za N do vztahu **11** dostaneme pro m rovnici **15**, kde lze dále dle rovnice **12** nahradit přeměnovou konstantu poločasem. Rovnice **15** tak váže hmotnostní množství nuklidu s jeho aktivitou.

$$m = \frac{A \cdot M}{N_A \cdot \lambda} = \frac{A \cdot M \cdot T_{1/2}}{N_A \cdot \ln 2} \quad 15$$

Nezapomeňte! Je-li aktivita A v becquerelech (s^{-1}), musíte dosadit poločas v sekundách! Rovněž součin $\lambda \cdot t$ figurující v uvedených vztazích je třeba vyjadřovat v konsistentních jednotkách: bude-li např. transmutační konstanta λ udána v reciprokových hodinách, čas t je nutno vyjádřit v hodinách.

1.5 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Příklad 1

Jaká je hmotnost jednoho atomu zlata 1m , jehož relativní atomová hmotnost činí $M = 196,9665$?

Řešení:

Z definiční rovnice **1** plyne ${}^1m = M \cdot u$, kde $u = 1,6605402(10) \cdot 10^{-27}$ kg. Po dosazení a zaokrouhlení získáme výsledek ${}^1m = 3,270708 \cdot 10^{-25}$ kg.

Závěr: Hmotnost jednoho atomu zlata je $3,270708 \cdot 10^{-25}$ kg.

Příklad 2

Jaká je molární hmotnost M dodekahydrátu síranu draselno-chromitého?

Řešení:

Molekulový vzorec látky je $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. V tabulkách vyhledáme relativní atomové hmotnosti jednotlivých prvků: $M_H = 1,00797$, $M_O = 15,9994$, $M_S = 32,064$, $M_K = 39,102$ a $M_{Cr} = 51,996$. Pro relativní molekulovou hmotnost uvažované látky platí $M = 24 \cdot M_H + 20 \cdot M_O + 2 \cdot M_S + M_K + M_{Cr} = 499,405$. Mezi relativní molekulovou hmotností M a hledanou molární hmotností M platí vztah $M = M \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Odtud plyne: $M = 499,405 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Závěr: Molární hmotnost dodekahydrátu síranu draselno-chromitého činí $499,406 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Příklad 3

Přírodní dusík je směsí dvou izotopů ${}^{14}N$ a ${}^{15}N$, kterým náležejí následující relativní atomové hmotnosti: $M_{14} = 14,00307$ a $M_{15} = 15,00011$. Relativní atomová hmotnost přírodního dusíku činí $M_N = 14,00670$. Vypočtěte relativní zastoupení obou izotopů.

Řešení:

Nechť je x relativní zastoupení izotopu ${}^{14}N$ a y zastoupení izotopu ${}^{15}N$. Z definiční rovnice **2** plyne $x \cdot M_{14} + y \cdot M_{15} = M_N$. Protože jsou v přírodním dusíku zastoupeny pouze dva

izotopy, musí současně platit $x + y = 1$. Z druhé rovnice vyjádříme y , dosadíme do první rovnice a vypočteme x . Z druhé rovnice pak vypočteme y :

$$x = (M_{15} - M) / (M_{15} - M_{14}) = \mathbf{0,99636} \qquad y = 1 - x = \mathbf{0,00364}$$

Závěr: Přírodní dusík obsahuje 99,636 % izotopu ^{14}N a 0,364 % izotopu ^{15}N .

Příklad 4

Určete počet molekul chloridu křemičitého SiCl_4 ve 380,00 gramech této látky. Relativní atomové hmotnosti křemíku a chloru činí $M_{\text{Si}} = 28,0855$ a $M_{\text{Cl}} = 35,453$.

Řešení:

Nechť m = hmotnost uvažovaného množství SiCl_4 , M = molární hmotnost SiCl_4 , N_A = Avogadrova konstanta, N = neznámý počet molekul SiCl_4 . Pro N zjevně platí rovnice **A**, kde n (mol) je látkové množství SiCl_4 .

$$N = n \cdot N_A \qquad \mathbf{A}$$

Relativní molekulová hmotnost SiCl_4 činí $M = M_{\text{Si}} + 4M_{\text{Cl}}$ a molární hmotnost této látky je tedy $M = (M_{\text{Si}} + 4M_{\text{Cl}}) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z definiční rovnice **3** plyne pro látkové množství SiCl_4 $n = m / M$. Dosadíme do tohoto vztahu za M a celý výraz pro n zavedeme do rovnice **A**, čímž získáme hledané řešení. Dosadíme vstupní data, vyčíslíme a zaokrouhlíme.

$$N = \frac{m \text{ (g)} \cdot N_A \text{ (mol}^{-1}\text{)}}{M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}} = \frac{m \text{ (g)} \cdot N_A \text{ (mol}^{-1}\text{)}}{(M_{\text{Si}} + 4M_{\text{Cl}}) \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{380,00 \cdot 6,0221 \cdot 10^{23}}{(28,0855 + 4 \cdot 35,453)} = \mathbf{1,3469 \cdot 10^{24}}$$

Ve výsledném vztahu jsou záměrně vyznačeny jednotky veličin a rozměr Avogadrovy konstanty. Vidíte například, že kdybychom dosadili hmotnost m v kilogramech, musíte dosadit molární hmotnost v $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hmotnost látky a její molární hmotnost musí ve vztazích figurovat vždy v konsistentních jednotkách! Zanedbání této zásady je pravděpodobně nejvydatnějším zdrojem chyb v chemických výpočtech.

Závěr: Ve 380,00 gramech SiCl_4 je obsaženo $1,3469 \cdot 10^{24}$ molekul této látky.

Příklad 5

Hustota beryllia při 20°C činí $\rho = 1,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a jeho relativní atomová hmotnost je $M = 9,01218$. Vypočtete molární objem V_m tohoto kovu a vyjádřete jej v $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Jaká je jeho atomová hustota d_{at} (počet atomů v jednotce objemu) v cm^{-3} ? Jaká plošná atomová hustota s_{at} (počet atomů připadající na jednotku plochy fólie) v cm^{-2} odpovídá berylliové fólii tloušťky $r = 0,1 \text{ mm}$?

Řešení:

Víme, že platí **hustota \times molární objem = molární hmotnost M** . Můžeme tedy psát $V_m = M / \rho$. Molární hmotnost beryllia je $M = M \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Molární objem tedy bude:

$$V_m = M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} / \rho \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = 9,01218 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} / 1,85 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = 4,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 4,87 \text{ (0,1 dm)}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{4,87 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Atomovou hustotu d_{at} stanovíme takto: Hustota ρ udává hmotnost jednotkového objemu (v našem případě 1 cm^3). Vydělíme-li ji molární hmotností, zjistíme látkové množství v jednotce objemu ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$). Po vynásobení Avogadrovou konstantou (mol^{-1}) získáme žádanou veličinu d_{at} - tj. počet atomů v jednom centimetru krychlovém (cm^{-3}).

$$d_{\text{at}} = \rho \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} \cdot N_A \text{ (mol}^{-1}\text{)} / M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} = 1,85 \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} / 9,01218 = \mathbf{1,24 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}}$$

Označíme-li plochu fólie S , můžeme pro plošnou atomovou hustotu s_{at} psát:

$$s_{\text{at}} = r \cdot S \cdot d_{\text{at}} / S = r \cdot d_{\text{at}} = 0,01 \cdot 1,24 \cdot 10^{23} = \mathbf{1,24 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}}$$

Závěr: Molární objem beryllia činí $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, atomová hustota je $1,24 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ a fólii tloušťky 0,1 mm náleží plošná atomová hustota $1,24 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$.

Příklad 6

Hustota přirozené izotopické směsi neznámého plynu při teplotě 293,15 K a tlaku 101,325 Pa činí $\rho = 1,3301 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. O jaký plyn se jedná? Předpokládejte ideální chování plynu.

Řešení:

Je třeba určit molární hmotnost plynu a porovnat ji s tabelovanými hodnotami. K tomu lze využít stavové rovnice ve tvaru **8**. Protože známe molární objem plynu za daných podmínek ($V_{m(293,15 \text{ K})} = 24,057 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$), je snadnější vypočítat M ze vztahu **5**. Nejdříve však vyjádříme hustotu v gramech na litr: $\rho = 1,3301 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Molární hmotnost pak vyjde v gramech na mol a její číselná hodnota bude rovna relativní atomové hmotnosti plynu.

$$M = \rho \cdot V_m = 1,3301 \text{ (g} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot 24,057 \text{ (l} \cdot \text{mol}^{-1}) = \mathbf{31,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Relativní atomová hmotnost plynu činí $M = 31,998$. Z tabulky zjistíme, že tato hodnota je velmi blízká atomové hmotnosti síry (32,06); ta ovšem za uvažovaných podmínek nemůže být v plynném stavu. Polovina nalezené hodnoty $M/2 = 15,999$ však odpovídá relativní atomové hmotnosti kyslíku (15,9994), který je za těchto podmínek téměř výlučně ve formě dvouatomových molekul O_2 .

Závěr: Neznámým plynem je kyslík.

Příklad 7

Hustota neznámého plynu ρ je $11 \times$ vyšší, než hustota helia ρ_{He} při stejné teplotě a tlaku. Je oním plynem CO , CO_2 , nebo Br_2 ? Předpokládejte, že se všechny plyny chovají ideálně, relativní atomová hmotnost helia je $M_{\text{He}} = 4,003$.

Řešení:

Plyny se chovají ideálně - tedy za stejné teploty a tlaku musí mít stejné molární objemy. Ze vztahu **5** okamžitě plyne $\rho / \rho_{\text{He}} = M / M_{\text{He}} = M / M_{\text{He}}$, kde M a M_{He} je molární a relativní molekulová hmotnost neznámého plynu. Pro hodnotu M pak dostáváme:

$$M = M_{\text{He}} \cdot \rho / \rho_{\text{He}} = 4,003 \cdot 11 = 44,033 \cong \mathbf{44}$$

Relativní molekulové hmotnosti plynů přicházejících v úvahu jsou: $M_{\text{CO}} = 28,01$, $M(\text{CO}_2) = 44,01$ a $M(\text{Br}_2) = 159,81$.

Závěr: Neznámým plynem je oxid uhličitý.

Příklad 8

Jaké látkové množství n_{P} (mol) izotopu fosforu ^{32}P je přítomno v preparátu v okamžiku, kdy jeho celková aktivita činí $A = 16 \text{ mCi}$ a jaká hmotnost nuklidu ^{32}P m_{P} tomuto množství odpovídá? Za jak dlouho klesne aktivita na 20 % původní hodnoty?

Molární hmotnost nuklidu ^{32}P je $M = 31,973908 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a poločas přeměny $T_{1/2} = 14,3 \text{ d}$.

Řešení:

Dle rovnic **11** a **12** lze pro počet atomů nuklidu N a neznámou n_{P} psát:

$$N = A / \lambda = A \cdot T_{1/2} / \ln 2$$

$$n_{\text{P}} = A \cdot T_{1/2} / (N_{\text{A}} \cdot \ln 2)$$

Při výpočtu je ovšem nutno vyjádřit aktivitu v becquerelech ($\text{Bq} = \text{s}^{-1}$) a poločas přeměny v sekundách. Tedy:

$$n_{\text{P}} = A \cdot T_{1/2} / N_{\text{A}} \cdot \ln 2 = 16 \cdot 3,7 \cdot 10^7 \text{ (Bq)} \cdot 14,3 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ (s)} / [\ln 2 \cdot N_{\text{A}} \text{ (mol}^{-1})] = \mathbf{1,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol}}$$

Celková hmotnost nuklidu tak bude:

$$m_P = n_P \cdot M = 1,75 \cdot 10^{-9} \text{ (mol)} \cdot 31,97 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}) = \mathbf{5,59 \cdot 10^{-8} \text{ g}}$$

Dobu, za kterou klesne aktivita na 20 %, lze vypočítat z rovnice 11. Zde raději využijeme vztahu 14, neboť je zadán poločas přeměny. Rovnici 14 zlogaritmujeme a vyjádříme čas t . Ze zadání plyne, že v hledaném čase t platí $A/A_0 = 0,2$. Dosazením této hodnoty a poločasu do vztahu pro t okamžitě získáme výsledek v jednotkách, v nichž jsme dosadili poločas.

$$t = T_{1/2} \cdot \ln(A/A_0) / \ln(1/2) = 14,3 \text{ (d)} \cdot \ln(0,2) / \ln 0,5 = \mathbf{33,2 \text{ d}}$$

Závěr: Počáteční látkové množství nuklidu ^{32}P činilo $1,75 \cdot 10^{-9}$ mol a odpovídala mu hmotnost 55,9 ng. Jeho aktivita klesne o 80 % za 33,2 dnů, tj. za 2,32 $T_{1/2}$.

1.6 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

1. Relativní atomová hmotnost scandia je 44,956. Vypočtete hmotnost jednoho atomu přírodního scandia, víte-li, že scandium je monoizotopickým prvkem.
2. Vypočtete, jakou hmotnost v gramech představuje $1,51 \cdot 10^{23}$ atomů přírodního zlata (je monoizotopické), a určete v daném množství počet molů. Relativní atomová hmotnost zlata je 199,967.
3. Kolik atomů izotopu ^{12}C připadá v přírodním uhlíku na jeden atom izotopu ^{13}C , je-li v něm relativní zastoupení izotopu ^{12}C 0,98892 a izotopu ^{13}C 0,01108?
4. Vypočtete, kolik atomů stříbra obsahuje 1 cm^3 ryzího stříbra, jehož relativní atomová hmotnost je 107,87 a měrná hmotnost $\rho = 10,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
5. Přírodní hořčík obsahuje tři izotopy: ^{24}Mg , ^{25}Mg a ^{26}Mg , kterým v témže pořadí náleží relativní atomové hmotnosti 23,9850, 24,9858 a 25,9826. Ve stejném pořadí jejich relativní zastoupení v přirozené izotopické směsi činí 0,7899, 0,1000 a 0,1101. Vypočtete relativní atomovou hmotnost přírodního hořčíku.
6. V přírodě nacházíme dva izotopy europia. ^{151}Eu s relativní atomovou hmotností 150,9196 a ^{153}Eu , jemuž náleží hmotnost 152,9209. Relativní atomová hmotnost europia je 151,96. Vypočtete poměrné zastoupení obou izotopů v přirozené izotopické směsi.
7. Přírodní stříbro je směsí izotopů ^{109}Ag a ^{107}Ag . Izotopu ^{107}Ag náleží relativní atomová hmotnost 106,905 a jeho poměrné zastoupení činí 0,5182. Relativní atomová hmotnost přírodního stříbra je 107,868. Vypočtete relativní atomovou hmotnost izotopu ^{109}Ag .
8. Přírodní lithium je směs izotopů ^6Li a ^7Li s relativním zastoupením 0,0754 a 0,9246. Vypočítejte relativní hmotnost atomu izotopu ^7Li , víte-li, že relativní atomová hmotnost izotopu ^6Li je 6,015 a střední relativní atomová hmotnost lithia $M(\text{Li}) = 6,939$.
9. Relativní zastoupení jednotlivých izotopů v přirozené izotopické směsi křemíku je následující: 0,9228 pro izotop ^{28}Si , 0,0467 pro izotop ^{29}Si a 0,0305 pro izotop ^{30}Si . Kolik atomů izotopu ^{30}Si je v jednom kilomolu přírodního křemíku?
10. Jistý prvek se vyskytuje v přírodě jako směs tří izotopů, kterým náleží relativní atomové hmotnosti 19,992, 20,994 a 21,990. Jejich relativnímu zastoupení v přirozené izotopické směsi náleží ve stejném pořadí tyto hodnoty: 0,9051, 0,0027 a 0,0922. Vypočtete relativní atomovou hmotnost tohoto prvku a identifikujte jej.
11. Klidová hmotnost atomu neznámého prvku je $3,158 \cdot 10^{-22} \text{ g}$. Určete relativní atomovou hmotnost a zjistěte, o který prvek se jedná.
12. Poloměr atomu cesia je 2,68 Å. Jak dlouhý by byl řetězec vzájemně dotýkajících se atomů, jež jsou obsaženy v jednom mikrogramu čistého kovu?

13. Kovové palladium je schopno vázat až 0,60 atomu vodíku na jeden atom kovu. Kolik činí přírůstek hmotnosti vzorku palladia, jehož původní hmotnost byla 10 g, a který byl plně nasycen vodíkem? Jaký objem by tomuto množství vodíku za normálních podmínek náležel?
14. Letální dávka kyanidu draselného je asi 0,08 mmol na 1 kg hmotnosti lidského těla. Jaká hmotnost KCN představuje smrtelné nebezpečí pro osobu vážící 80 kg?
15. Hustota hliníku činí $2,699 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Vypočítejte molární objem V_m kovu v tuhém stavu, objem jednoho atomu V_{at} a poloměr atomu hliníku r_{at} za předpokladu, že atom má tvar koule.
16. V nádobě obsahu 15 l je přechováván za normálních podmínek dusík. Vypočtete, kolik molekul dusíku je v nádobě.
17. Hustota jednoatomového plynu má při tlaku $p = 10^5 \text{ Pa}$ a teplotě $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $164,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Předpokládejte ideální chování plynu, vypočtete jeho relativní atomovou hmotnost a identifikujte jej.
18. Vypočítejte, jaká je za normálních podmínek hustota neznámého plynu jestliže tento plyn má při teplotě $24 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $102,658 \text{ kPa}$ hustotu $1,918 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
19. Neznámému prvku náleží v plynném stavu za určité teploty a tlaku 40 x vyšší hustota než heliu za stejných podmínek. Předpokládejte ideální chování plynu, vypočtete jeho relativní molekulovou hmotnost a identifikujte jej.
20. Kolik molekul obsahuje za normálních podmínek 20 g oxidu uhličitého? Kolik molů uhlíku je v tomto množství sloučeno?
21. V tlakové láhvi o objemu 20 l je při teplotě $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ uzavřeno 4,800 kg argonu. Jaké je látkové množství plynu a jaký je jeho tlak?
22. Jakému látkovému množství mědi odpovídá $3,31 \cdot 10^{24}$ atomů tohoto prvku a jaká je jeho hmotnost.
23. Kolika molům fosforu odpovídá 120,00 gramů oxidu fosforečného?
24. Kolik kilomolů a kolik metrů krychlových (měřeno za normálních podmínek) oxidu siřičitého unikne do ovzduší při spálení 10 tun černého uhlí, které obsahuje 1,5 hmot. % síry? Jakému množství kyseliny sírové toto množství SO_2 odpovídá?
25. Tepelným rozkladem 1,820 g uhličitanu jistého kovu vzniklo 0,870 g oxidu tohoto kovu. Najděte jeho relativní atomovou hmotnost a identifikujte jej, víte-li, že mu v uhličitanu i oxidu náleží oxidační číslo II.
26. Vyjádřete v molech látková množství odpovídající těmto množstvím různých látek: a) $1,5 \cdot 10^{16}$ molekul BF_3 , b) 100 g H_2O , c) 500,0 g Fe, d) 10,0 mg NO_2 .
27. Vypočtete, kolik atomů vodíku zůstane v přebytku, sloučí-li se 1,002 kilomolu vodíku s $6,023 \cdot 10^{26}$ molekulami chlóru.
28. V roztoku síranu jistého alkalického kovu byl obsažen právě jeden gram této látky. Přídavkem nadbytku roztoku BaCl_2 byly všechny síranové ionty převedeny do sraženiny BaSO_4 , jejíž hmotnost činila 1,3393 g. Najděte relativní atomovou hmotnost kovu a identifikujte jej.
29. Z roztoku obsahujícího 2 gramy rozpustného chromanu jistého kovu bylo nadbytkem roztoku chloridu barnatého vysráženo 1,766 g nerozpustného chromanu barnatého. Určete relativní atomovou hmotnost kovu a identifikujte jej.

- 30.** Jisté množství kovu se sloučí právě s 0,5 g kyslíku na oxid. Totéž množství kovu se sloučí právě s 4,994 g halogenu za vzniku příslušného halogenidu. Najděte molární hmotnost halogenu a identifikujte jej.
- 31.** Jistý prvek X reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu XO_2 , přičemž se 0,6006 g tohoto prvku sloučí právě s 0,05 mol kyslíku O_2 . O jaký prvek jde?
- 32.** Do reakce je třeba zavést 0,1520 molu sodíku ve formě dusitanu sodného. Kolik gramů dusitanu sodného je třeba odvážit?
- 33.** Kolik molů vody vznikne sloučením 30 m³ vodíku a 20 m³ kyslíku, jsou-li tyto objemy měřeny za normálních podmínek (273,15 K a 101325 Pa)? Který z obou plynů je v přebytku a jaký je za normálních podmínek objem jeho nezreagovaného podílu?
- 34.** Jaké látkové množství oxidu siřičitého vznikne úplným spálením 500 kg síry? Jaká bude jeho hmotnost?
- 35.** Vypočtete hmotnost a látkové množství čtyřfosforečnanu šestisodného $Na_6P_4O_{13}$, v němž je obsaženo právě 11 molů fosforu.
- 36.** Kolik molů dusíku a kolik molů vodíku se sloučilo, jestliže vzniklo právě 102,2 g amoniaku?
- 37.** Chlorid křemičitý $SiCl_4$ a trichlorsilan $SiHCl_3$ jsou výchozími látkami pro výrobu vysoce čistého křemíku. Vypočtete, jaká bude hustota jejich par při teplotě 85 °C a tlaku 101 kPa.
- 38.** Jaké látkové množství boru je třeba k přípravě 80,00 gramů fluoridu boritého a jaké hmotnosti boru odpovídá, počítáme-li s nezbytným nadbytkem boru ve výši 25 hmotnostních procent?
- 39.** Galenitový koncentrát obsahuje 90 hmotnostních procent siřičitého olovnatého PbS . Kolik tun olova lze teoreticky získat z jedné tuny této suroviny? Jaký byl skutečný výtěžek, jestliže bylo získáno 500 kg olova?
- 40.** Aktivita radionuklidu ^{102}Tc činila 160 MBq. Za 18 minut poklesla na hodnotu 10 MBq. Jaký je poločas přeměny tohoto nuklidu a jaká mu náleží rozpadová konstanta λ ?
- 41.** Poločas přeměny radionuklidu ^{60}Co je 5,29 roku. Jaká je celková hmotnost a jaké je látkové množství nuklidu přítomného ve zdroji o aktivitě 120 GBq?

1.

1.7 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 1. KAPITOLE.

- 1.** $7,4651 \cdot 10^{-26}$ kg **2.** 0,251 mol Au, tj. 50,132 g Au **3.** $^{12}C: ^{13}C = 89,25:1$ **4.** $5,863 \cdot 10^{22}$ atomů Ag **5.** $M = 24,31$ **6.** 0,48 pro ^{151}Eu a 0,52 pro ^{153}Eu **7.** $M = 108,9$ **8.** $M(^7Li) = 7,014$ **9.** $1,837 \cdot 10^{25}$ atomů **10.** $M = 20,18$ a jde o neon **11.** Osmium, $M = 190,2$ **12.** $2,429 \cdot 10^6$ m **13.** $5,68 \cdot 10^{-2}$ g; $631,5$ cm³ **14.** 0,41 g **15.** $V_m = 9,97 \cdot 10^{-3}$ dm³·mol⁻¹, $V_{at} = 1,660 \cdot 10^{-23}$ cm³, $r_{at} = 1,584 \cdot 10^{-8}$ cm **16.** $4,031 \cdot 10^{23}$ molekul **17.** $M = 4,00$ - tj. helium **18.** $2,0595$ kg·m⁻³ **19.** $M = 160,1$ - plynný brom Br_2 **20.** $2,7368 \cdot 10^{23}$ molekul CO_2 , 0,4544 mol C **21.** 120,2 mol; 14,64 MPa **22.** 5,496 mol; 349,2 g **23.** 1,6908 mol **24.** 4,678 kmol SO_2 ; 104,83 m³ SO_2 ; 458,81 kg H_2SO_4 **25.** $M = 24,304$, Mg **26.** a) $2,5 \cdot 10^{-8}$ mol, b) 5,551 mol, c) 8,953 mol, d) $2,17 \cdot 10^{-4}$ mol **27.** $1,2 \cdot 10^{24}$ atomů vodíku **28.** $M = 39,1$; K **29.** $M = 85,45$; Rb **30.** $M = 79,904$; Br **31.** $M = 12,012$; C **32.** 10,49 g **33.** Vznikne 1338,7 mol H_2O , přebývá 223,0 mol O_2 , tj. 5 m³.

34. 15,63 kmol, 1001 kg **35.** 1292,0 g $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, 2,75 mol $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ **36.** 3 mol N_2 , 9 mol H_2
37. SiCl_4 : $5,77 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, SiHCl_3 : $4,60 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ **38.** 1,475 mol; 15,94 g **39.** 0,7794 t; 64,15 %
40. $T_{1/2} = 4,5 \text{ m}$, $\lambda = 0,154 \text{ m}^{-1} = 2,57\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ **41.** $2,874\cdot 10^{-3} \text{ g}$; $4,796\cdot 10^{-5} \text{ mol}$

2 Oxidační číslo.

Oxidační číslo charakterizuje způsob zapojení atomu do chemických vazeb v určitém víceatomovém systému (molekuly, víceatomového iontu). Ačkoliv nelze význam oxidačního čísla v tomto smyslu přeceňovat, zpravidla dovoluje jednoduché objasnění jejich stechiometrie (složení), je základem názvosloví anorganické chemie a umožňuje spolehlivou úpravu chemických rovnic redukčně oxidačních reakcí. Přestože je význam oxidačního čísla často velmi formální, jeho správné určení je základní podmínkou úspěšného řešení každého problému zahrnujícího redukčně oxidační proces.

2.1 DEFINICE OXIDAČNÍHO ČÍSLA.

Definice: Oxidační číslo atomu prvku v libovolné molekule je hodnotou a znaménkem shodné s nábojem formálního iontu, který by z onoho atomu vznikl, kdybychom elektrony každé vazby, kterými je poután k jiným atomům, přisoudili **elektronegativnějšímu** atomu.

S touto definicí zpravidla vystačíme. Při určování oxidačního čísla z definice musíme vyjít ze strukturního elektronového vzorce dané látky a hodnot elektronegativit jednotlivých prvků. Oxidační číslo (zvané též číslo Stockovo) vyznačujeme u symbolu prvku římskou číslicí s předřazeným znaménkem náboje iontu v pozici pravého horního indexu, např. O^{-II} , zatímco symbol O^{2-} znamená oxidový aniont. Znaménko + lze u oxidačního čísla vynechat.

2.2 RYCHLÉ URČENÍ OXIDAČNÍHO ČÍSLA.

Stanovení oxidačního čísla z definice je zejména u složitějších molekul poměrně pracné. Většinou lze oxidační čísla rychleji určit s využitím následujících pravidel:

- a) Z definice oxidačního čísla plyne, že atomům prvku v nesloučeném stavu náleží oxidační číslo 0, byť byly vázány v stejnojaderných molekulách (např. N_2 , S_6 , atd.).
- b) Součet oxidačních čísel atomů vázaných v molekule je roven nule a ve víceatomovém iontu náboji iontu. Oxidační číslo jednoatomového iontu je rovno jeho náboji.
- c) Vodík sloučený s nekovy má oxidační číslo I, v hydridech kovů a hydrido-sloučeninách mu náleží oxidační číslo $-I$.
- d) Je-li v molekule vzájemně vázáno N atomů téhož prvku, připišeme každému z nich oxidační číslo z/N , kde z je náboj formálního iontu, který z uvažovaných N atomů vznikne po rozdělení elektronů vazeb, jimiž je tato skupina vázána k jiným atomům. Elektrony každé vazby přitom samozřejmě přiřazujeme elektronegativnějšímu atomu. Objasněme na příkladu disulfanu $H-\underline{S}-\underline{S}-H$. Vodíku náleží oxidační číslo I (plyne z pravidla c), skupině S_2 připišeme celkové oxidační číslo $-II$ (plyne z pravidla d) a pro jeden atom síry tak získáme oxidační číslo $-I$. Aplikace pravidla c) je zároveň v souladu s definicí oxidačního čísla, neboť pro vztah elektronegativit X platí $X_H = 2,1 < X_S = 2,5$.
- e) Kyslík má vždy oxidační číslo $-II$ s výjimkou peroxosloučenin (látek obsahujících peroxoskupiny $-\underline{O}-\underline{O}-$, v nichž je oxidační číslo kyslíku $-I$ - viz též předcházející pravidlo) a sloučenin s fluorem (např. OF_2 , kde je oxidační číslo kyslíku $+II$).
- f) Fluor má vždy oxidační číslo $-I$, totéž platí i pro ostatní halogeny, nejde-li o jejich binární sloučeninu s kyslíkem či elektronegativnějším prvkem.
- g) Kovům náleží ve sloučeninách pouze kladná oxidační čísla s výjimkou některých komplexních sloučenin.

- h) Nejvyšší kladné oxidační číslo prvku nemůže přesáhnout číslo skupiny, do níž je prvek v periodické soustavě zařazen. Výjimkou jsou některé přechodné kovy (Cu, Ag, Au, Ce).
- i) Kovy jsou elektropozitivnější (méně elektronegovní) než nekovy, jde-li o dva nekovy, považujeme za elektronegovnější ten, který v periodické tabulce stojí výše, nebo, jsou-li prvky ve stejné periodě, více vpravo.
- j) Nelze-li na základě předcházejících pravidel o hodnotách oxidačních čísel spolehlivě rozhodnout, je třeba vyjít z definice a znalosti chemických vlastností látky.

Některá pravidla selhávají, jsou-li elektronegovity spojených atomů stejné či blízké. Například o hodnotách oxidačních čísel prvků v arsanu AsH_3 , boranu BH_3 a chloridu dusitém NCl_3 rozhoduje chování dané látky v konkrétní chemické reakci, neboť $X_{\text{H}} = 2,1$, $X_{\text{As}} = 2,0$, $X_{\text{B}} = 2,0$, $X_{\text{N}} = 3,0$ a $X_{\text{Cl}} = 3,0$.

Oxidační čísla mohou být i racionální (zejména u uhlíku vázaném v organických sloučeninách), nebo nabývat neobvyklých celých hodnot. V organických sloučeninách lze nalézt i nulové oxidační číslo uhlíku. Tak například pro oxidační číslo uhlíku v molekule kyseliny octové $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ či formaldehydu HCOH plyne z pravidel *b*), *c*) a *e*) závěr C^0 . Ačkoliv v těchto případech oxidační čísla neodpovídají skutečným vazebným poměrům, jsou pro úpravy redukčně oxidačních rovnic a stechiometrické výpočty zcela vyhovující, pokud byla správně určena. Totéž platí o průměrných oxidačních číslech, která jsou rovněž často racionální. Pojem průměrného oxidačního čísla je zřejmý z řešeného příkladu 3.

2.3 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Příklad 1

Z definice určete oxidační čísla prvků v molekule kyseliny chlorné.

Řešení:

Elektronový vzorec kyseliny chlorné je $\text{H}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{Cl}}$. V periodické tabulce vyhledáme hodnoty elektronegovit prvků: $X_{\text{H}} = 2,1$, $X_{\text{Cl}} = 3,0$ a $X_{\text{O}} = 3,5$. Nejnižší elektronegovita náleží vodíku, který oddělíme jako iont H^+ . Protože $X_{\text{Cl}} < X_{\text{O}}$ a oba atomy jsou spojeny jednoduchou (dvouelektronovou) vazbou, rozdělíme chlornanový aniont ClO^- na ionty Cl^+ a O^{2-} . Výsledek zapíšeme jako H^{I} , $\text{O}^{-\text{II}}$ a Cl^{I} .

Příklad 2

S pomocí uvedených pravidel *a* až *j* určete oxidační čísla prvků v jodistanovém aniontu IO_4^- .

Řešení: $\text{O}^{-\text{II}}$ (*e*), I^{VII} (*b, f, h*). Pravidla použitá pro každý závěr jsou uvedena v závorce.

Příklad 3

Určete oxidační čísla prvků v kyselině peroxosírové $\text{H}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}-(\text{HSO}_3)$.

Řešení:

H^{I} (*c*), $\text{O}^{-8/5}$ (*d, e*), S^{VI} (*b*). Objasníme: Ve skutečnosti náleží dvěma atomům kyslíku v peroxoskupině $-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}-$ oxidační číslo -1 (viz pravidlo *d*), zbývajícím třem pak -2 . Hodnota $-8/5$ je průměrnou hodnotou oxidačního čísla pro kyslík.

Příklad 4

Určete oxidační čísla prvků v molekule kyanovodíku HCN .

Řešení:

H^{I} (*c*), a po oddělení iontu H^+ zbývá aniont CN^- . Součet oxidačních čísel uhlíku a dusíku musí být -1 (*b*), oxidační číslo uhlíku musí být kladné (*i*). Oxidační čísla uhlíku v anorganických

látkách mohou být –IV, II, IV, dusíku pak –III a I až V (*j*). Odtud plyne závěr: H^I, C^{II}, N^{–III}. K témuž výsledku dojdeme z definice uvážíme-li hodnoty elektronegativit prvků a strukturní elektronový vzorec kyanovodíku: H - C ≡ N̄.

Příklad 5

Určete oxidační čísla prvků v hydrogenfosforečnanovém aniontu HPO₄²⁻.

Řešení:

Z pravidel *b*, *c* a *e* pro jednotlivé prvky plyne: H^I (*c*), O^{–II} (*e*), P^V (*b*).

Příklad 6

Určete průměrné a skutečná oxidační čísla olova v suříku Pb₃O₄.

Řešení:

Pro kyslík platí O^{–II} (*e*) a průměrné oxidační číslo Pb činí 8/3 (*b*). K určení skutečných oxidačních čísel je třeba vědět, že olovo vázané ve sloučeninách nabývá dvou stabilních oxidačních čísel +II a +IV. Na suřík bývá nahlíženo jako na oxid diolovnatu-olovičitý 2PbO·PbO₂, či olovnatou sůl kyseliny tetrahydrogenolovičité H₄PbO₄ (*j*) - tj. olovičitan diolovnatý molekulového vzorce Pb₂[PbO₄]. Oba přístupy vedou ke stejnému výsledku: Dva atomy olova vázané v oxidu olovnatém (resp. v kationtu soli) jsou ve stavu Pb^{II} a jeden atom olova v oxidu olivičitém (resp. v aniontu [PbO₄]²⁻) ve stavu Pb^{IV}.

Příklad 7

Určete oxidační čísla prvků v kyselině šťavelové (COOH)₂.

Řešení:

Z pravidel *b*, *c* a *e* pro jednotlivé prvky plyne: H^I (*c*), O^{–II} (*e*), C^{III} (*b*).

Příklad 8

Určete oxidační čísla prvků v hydrazinu N₂H₄.

Řešení:

Platí H^I (*c*), N^{–II} (*b*).

Příklad 9

Určete oxidační číslo uhlíku ve fenolátovém aniontu C₆H₅O⁻.

Řešení:

C^{-2/3} (*b*, *c*, *e*).

2.4 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

1. Určete oxidační čísla prvků v těchto molekulách a iontech: *a*) HNO₃, *b*) SO₄²⁻, *c*) KAl(SO₄)₂, *d*) FeO(OH), *e*) OH⁻, *f*) BiOH(Cl)₂, *g*) TaF₇²⁻, *h*) H₂PO₄⁻, *i*) HCOO⁻, *j*) Ba(OH)₂.
2. Určete oxidační čísla označených prvků v následujících látkách: *a*) SF₆, *b*) (NH₄)₂PtCl₆, *c*) KMnO₄, *d*) K₂MnO₄, *e*) K₂MnO₂, *f*) ICl₃, *g*) NaHS, *h*) NaHSO₄, *i*) Na₃NbO₄, *j*) SOCl₂.
3. Určete oxidační čísla prvků v následujících částicích: *a*) HCN, *b*) [NH₄]⁺, *c*) [Fe(CN)₆]⁴⁻, *d*) [Fe(CN)₆]³⁻.
4. Jaká oxidační čísla náleží prvkům vázaným v ozonidovém aniontu O₃⁻ a azoimidu HN₃?
5. Určete průměrné oxidační číslo uhlíku v *a*) acetonu (CH₃)₂CO, *b*) acetaldehydu CH₃CHO a *c*) fenolu C₆H₅OH.

6. Jaká jsou oxidační čísla uranu v nejbohatší uranové rudě smolinci U_3O_8 ? b) Jaké průměrné oxidační číslo mu v tomto minerálu náleží?

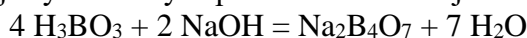
2.5 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ KE 2. KAPITOLE.

1. H^I, N^V, O^{-II} b) S^{VI}, O^{-II} c) $K^I, Al^{III}, S^{VI}, O^{-II}$ d) Fe^{III}, O^{-II}, H^I e) O^{-II}, H^I f) $Bi^{III}, O^{-II}, H^I, Cl^{-I}$ g) Ta^V, F^{-I} h) H^I, P^V, O^{-II} i) O^{-II}, H^I, C^{II} j) Ba^{II}, O^{-II}, H^I
2. a) S^{VI} b) N^{-III}, Pt^{IV} c) Mn^{VII} d) Mn^{VI} e) Mn^{II} f) I^{III}, Cl^{-I} g) H^I, S^{-II} h) H^I, S^{VI} i) Nb^V j) S^{IV}, Cl^{-I}
3. H^I, C^{II}, N^{-III} b) H^I, N^{-III} c) $Fe^{II}, C^{II}, N^{-III}$ d) $Fe^{III}, C^{II}, N^{-III}$
4. $O^{-1/3}, H^I, N^{-1/3}$
5. $C^{-4/3}$ b) C^{-I} c) $C^{-2/3}$
6. Smolincec je oxid uraničito-diuranový $UO_2 \cdot 2UO_3$. Odtud plyne: a) U^{IV}, U^{VI} , b) $U^{16/3}$.

3 Chemické rovnice.

3.1 OBECNÉ ZÁSADY.

Chemická rovnice je symbolický zápis chemického děje. Uvažme následující příklad:



Tato rovnice říká: Sloučí-li se čtyři molekuly (moly) kyseliny trihydrogenborité se dvěma molekulami (moly) hydroxidu sodného, vznikne právě jedna molekula (mol) tetraboritanu disodného a 7 molekul (molů) vody. Tedy: Čtyři molekuly (moly) H_3BO_3 jsou v **této** reakci chemicky **ekvivalentní** (rovnocenné) počtu molekul (molů) ostatních složek, který je určen stechiometrickými koeficienty před jejich symboly. Přisoudíme-li stechiometrickým koeficientům význam počtu atomů či molekul, stechiometrická rovnice vyjadřuje tzv. **elementární reakční obrat (přeměnu)**, jehož význam byl vysvětlen v kapitole 1.3.1 při zavedení veličiny uskutečněný rozsah reakce ξ (mol). Dle obecně přijímané konvence volíme za stechiometrické koeficienty **sadu nejmenších celých čísel**. Proto nejsou ve výše uvedené rovnici koeficienty 2, 1, 1/2 a 7/2, což by na jejím smyslu nic neměnilo; poměr chemicky ekvivalentních látkových množství složek by byl stále stejný. Racionálních koeficientů se má používat pouze tehdy, vyžaduje-li to zachování jednoznačnosti informace, která se k dané rovnici vztahuje. S některými zvláštními případy tohoto typu se seznámíme na příslušných místech - zvláště v kapitole 6 věnované thermochemii.

Rovnička (=) používáme v rovnicích tehdy, provádíme-li s nimi různé matematické operace, jak bude ukázáno dále. Použijeme-li místo znaménka = jednosměrnou šipku \rightarrow , říkáme tím, že reakce probíhá kvantitativně (tzv. nevratná reakce) a všechny výchozí látky (reaktanty) se přemění na produkty. Zůstanou-li po dosažení chemické rovnováhy v soustavě jistá množství reaktantů (tzv. vratná či rovnovážná reakce), vyjádříme to dvousměrnou šipkou \leftrightarrow . Přísně vzato, i u nevratných reakcí jsou po dosažení rovnováhy přítomna určitá množství reaktantů. Jsou však tak nízká, že je nelze spolehlivě určit.

Je-li třeba vyznačit v rovnici skupenství reakčních složek, provedeme to následovně:



Zápis pak čteme: Kapalný (roztavený) cín (**l**) reaguje s vodní párou (**g**) za vzniku tuhého oxidu cíničitého (**s**) a plynného vodíku (**g**). Na vysvětlenou: **liquidus** = latinsky kapalina, **solidus** = tuhá látka a **gas** = plyn. Jde-li o vodný roztok určité látky (**aqua** = voda), napíšeme např. HCl (aq) - tj. vodný roztok chlorovodíku ("kyselina chlorovodíková"), zatímco HCl (l) znamená čistý zkapalněný chlorovodík. Symbolem $\text{Na}^+ \text{ (aq)}$ říkáme, že v reakci figurují sodné kationty, které ve vodném (aq) roztoku vzniknou např. elektrolytickou disociací libovolné rozpustné sodné soli.

Podle povahy reakcí, které popisují, se chemické rovnice formálně dělí takto:

Rovnice obyčejné:

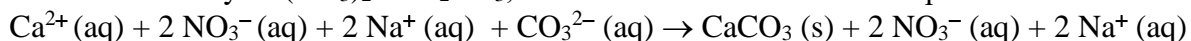
Popisují reakce, v nichž atomy žádného prvku nemění své oxidační číslo.

Rovnice oxidačně redukční:

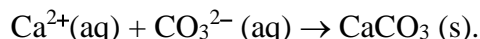
Popisují reakce, v nichž se oxidační číslo atomů alespoň jednoho prvku mění. **Připomeňme:** Při oxidaci atom prvku **formálně** odevzdává určitý počet elektronů jiným atomům a jeho oxidační číslo o stejný počet jednotek roste, při redukci je tomu naopak. Toto pojetí oxidačně redukčního děje je pro úpravy chemických rovnic a chemické výpočty zcela postačující.

Rovnice v iontovém tvaru:

Chemické rovnice obou předcházejících typů lze často s výhodou zapisovat v **iontové formě**. Smísíme-li roztoky $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 , vznikne sraženina uhličitanu vápenatého:



Dusičnanové a sodné ionty jsou před i po reakci v roztoku přítomny ve stejných množstvích, shodné členy na levé a pravé straně rovnice se anulují. Podstatu procesu pak vystihuje stručnější a obecnější iontová rovnice:



Ta říká, že ke vzniku tuhého uhličitanu vápenatého dojde v každém roztoku obsahujícím jakoukoliv rozpustnou vápenatou sůl a uhličitan. Figurují-li v reakci oxoniové (hydrxoniové) kationty H_3O^+ , mohou být ve stechiometrických rovnicích "nahrazeny protony" H^+ . Tak lze např. psát: $3 \text{VO}_4^{3-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 9 \text{H}_2\text{O}$ ale i $3 \text{VO}_4^{3-} + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ačkoliv druhý zápis není **formálně** správný, je stručnější a vede ke stejným kvantitativním závěrům, neboť voda vázaná v iontech oxonia se vlastně reakce neúčastní. Použití obou způsobů zápisu je běžné.

3.2 PODMÍNKY SPRÁVNOSTI CHEMICKÝCH ROVNIC A JEJICH ÚPRAVA.

Každá správně upravená rovnice musí vyhovovat pravidlu zachování jader *a*). Oxidačně redukční rovnice musí současně splňovat pravidlo zachování součtu oxidačních čísel *b*). Rovnice zapsaná v iontové formě musí též splňovat pravidlo zachování náboje *c*).

a) Pravidlo zachování jader: Počet jader každého prvku je na obou stranách rovnice stejný.

b) Pravidlo zachování součtu oxidačních čísel lze formulovat různě.

Red1: Součet zvýšení oxidačních čísel $\Sigma+$ je roven součtu snížení oxidačních čísel $\Sigma-$. Jinak řečeno: *Počet elektronů, které oxidující se atomy formálně odevzdaly, je roven počtu elektronů, které redukující se atomy formálně přijaly.* Tedy: $\Sigma+ = \Sigma-$, což je nejběžnější způsob formulace pravidla *b*). Odtud plynou i následující obecnější formulace Red2 a Red3.

Red2: Součty oxidačních čísel atomů, jejichž oxidační čísla se **skutečně změnila**, musí být na obou stranách rovnice stejné.

Red3: Součty oxidačních čísel **všech atomů všech prvků**, u nichž se oxidační číslo **alespoň části** jejich atomů změnilo, musí být na obou stranách rovnice stejné.

Všechny formulace jsou ekvivalentní, jak je ukázáno v řešených příkladech 1, 7, 8, 10, 11 a 15, v kapitole 3.4. Tam rovněž uvidíte, že vyjádření pravidla *b*) jako Red2 či Red3 je v případě složitějších oxidačně redukčních reakcí snadnější, někdy i jediné možné.

c) Pravidlo zachování náboje $\Sigma_L = \Sigma_P$: Součty nábojů iontů na levé (Σ_L) a pravé (Σ_P) straně rovnice jsou stejné. **Pozor!** Náboje iontů sčítáme s ohledem na jejich znaménka!

Do upravované rovnice nejprve doplníme případně chybějící látky a všem reakčním složkám přiřadíme **obecné stechiometrické koeficienty**. Jejich pomocí vyjádříme podmínky plynoucí z pravidel *a*), *b*) a *c*) rovnicemi. Z pravidla *a*) dostaneme obecně tolik rovnic, kolik prvků v upravované rovnici figuruje. U oxidačně redukčních reakcí přibývá jedna rovnice z pravidla *b*), u rovnic iontových další rovnice z pravidla *c*). Tak získáme pro n_{koef} hledaných koeficientů soustavu n rovnic. Protože byly odvozeny lineárními operacemi dle pravidel *a*), *b*), *c*) z jediné obecně zapsané stechiometrické rovnice, lze ukázat, že jsou vždy **lineárně závislé** (tj. **alespoň jednu**, ale často i více z nich, můžeme získat jako lineární kombinaci rovnic zbývajících). Již z pouhého pohledu na upravovanou stechiometrickou rovnici obvykle poznáme, zda platí $n = n_{koef}$, $n < n_{koef}$, nebo $n > n_{koef}$, což má pro možnosti její úpravy **zásadní význam**. Bez nároků na exaktní matematický výklad zrekapitulujeme to, co v jednotlivých případech plyne z lineární algebry pro řešitelnost a vlastnosti řešení soustavy lineárně závislých rovnic, jejichž kořeny jsou hledané stechiometrické koeficienty. Přitom budeme opomíjet **nulová řešení** (všechny koeficienty nulové), neboť pro nás nemají význam.

Případ $n = n_{koef}$

Mějme pro n hledaných koeficientů, které jsou ve smyslu dohody sadou nejmenších celých čísel x_1, x_2, \dots, x_n , **právě n** rovnic. Potom má soustava neomezený počet nenulových řešení $x_1^* = k \cdot x_1, x_2^* = k \cdot x_2, \dots, x_n^* = k \cdot x_n$, kde k je libovolná konstanta. Soubory čísel x_i^* , lišících se hodnotou multiplikační konstanty k , jsou vlastně **jediným jednoznačným nenulovým řešením soustavy (jedinou možnou úpravou naší rovnice)**. Ze soustavy rovnic můžeme vyjádřit hodnotu poměru libovolné dvojice koeficientů. Nalezneme-li například $x_i / x_j = 3 / 2$, potom dle zlomku vezmeme $x_i = 3, x_j = 2$ a tak dále. To je přísně exaktní, leč často značně pracný postup. Nám zcela stačí, nalezneme-li **libovolné** "prozatímní" řešení ("prozatímní" úpravu rovnice) $x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*$. Protože pro každý koeficient x_i platí $x_i^* = k \cdot x_i$, kde k je konstanta, můžeme hodnotu **jednoho** libovolného koeficientu x_i^* **libovolně zvolit**. Nalezení "prozatímní" úpravy je pak velmi jednoduché, jak uvidíte z řešených příkladů. Postup selže, připíšeme-li náhodou nenulovou hodnotu kořenu (koeficientu), který je ve skutečnosti nulový ($x_i^* = k \cdot x_i = 0$). Tehdy zjistíme, že soustava nemá **žádné** řešení (rovnici nelze upravit). Při úpravě chemických rovnic se s tímto případem prakticky nesetkáme. Nicméně bychom si teoretické možnosti existence nulového kořenu (koeficientu) a jejich důsledků měli být vědomi (viz poznámku k řešenému příkladu 14). Pokud je "prozatímní" řešení sadou nejmenších celých čísel, našli jsme přímo standardní úpravu rovnice ($k = 1$), kterou úmluva požaduje. Není-li tomu tak, pak je vhodnou konstantou vynásobíme. Za určitých okolností se může stát, že některé nalezené koeficienty budou záporné. To však vůbec neznamená, že jsme se dopustili chyby, neboť se z uvažované reakce stala pouze "reakce jiná" (viz poznámku k řešenému příkladu 15). **Zdůrazněme: Jediné jednoznačné nenulové řešení existuje jen tehdy**, je-li počet rovnic právě roven počtu hledaných koeficientů a **jenom tehdy lze jeden** koeficient libovolně zvolit.

Případ $n < n_{koef}$

V tomto případě existuje **neomezený počet jednoznačných řešení** (úprav rovnice), která pravidla $a), b), c)$ splňují. Aby je bylo možno hledat, musí být ze znalosti chemismu děje (experimentálních poznatků) vyjádřeno $y = n_{koef} - n$ dalších vztahů mezi hledanými koeficienty. Podobně můžeme y "prozatímních" koeficientů zvolit a do našich n rovnic dosadit. Oběma přístupy je tak problém se všemi důsledky převeden na výše diskutovaný případ $n = n_{koef}$. Dodatečné podmínky či volba y koeficientů však **nesmí být v rozporu s žádnou** z našich výchozích n rovnic! Pak by neexistovalo žádné řešení a stechiometrickou rovnici by nebylo možno upravit. Počet formulací dodatečných podmínek či voleb y koeficientů je neomezený, a proto existuje neomezený počet jednoznačných řešení (úprav rovnice), která pravidlům $a), b)$ a $c)$ vyhovují. Většinou však nejsou, kromě **jediného**, v souladu s chemickou experimentální zkušeností (viz poznámku k řešenému příkladu 15). Chemické zkušenosti ale může vyhovovat i **více** jednoznačných řešení (viz poznámku k řešenému příkladu 19). Je tomu tak tehdy, jestliže má změna reakčních podmínek (počáteční složení reakční směsi, atp.) za následek změnu stechiometrie reakce, z týchž reaktantů vznikají stále stejné produkty, ale poměry jejich látkových množství jsou jiné. Nejčastěji se s tím setkáme, je-li reakce, jejíž rovnici upravujeme, složena z většího počtu jednoduchých reakcí. "Nedostatek" vazebních podmínek (rovnic) z pravidel $a), b), c)$ může být někdy i zdánlivý. Řešený příklad 17 dokumentuje takový případ.

Případ $n > n_{koef}$

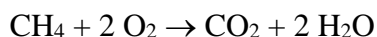
V tomto případě soustava nemá nenulové řešení a chemickou rovnici nelze upravit tak, aby byly současně splněny všechny podmínky z pravidel $a), b), c)$. Případný "přebytek" vazebních podmínek (rovnic) je často zdánlivý a rozbor ukáže, že některé rovnice plynoucí z pravidel $a), b), c)$ jsou stejné (viz např. řešené příklady 1, 6, 7, 18, 20). Není-li tomu tak,

"přebytek" podmínek znamená, že v rovnici chybí některá reakční složka a menší počet hledaných koeficientů je pouze zdánlivý (viz poznámku k řešenému příkladu 14).

Z řešených příkladů uvidíte, že "různé postupy úpravy" rovnic pramení jen z různých "úhlů pohledu" na upravovanou rovnici, danými preferencí řešitele. Ve skutečnosti mají jediný společný kořen. Váha všech podmínek z pravidel *a*), *b*), *c*) je stejná. Proto též není žádných rozdílů při úpravě rovnic obyčejných či oxidačně redukčních reakcí, jakož i jejich iontových zápisů. Je lhostejné, jakých postupů či jejich kombinací použijeme. Rychlost cesty k cíli závisí jen na složitosti rovnice a praxi řešitele. Řešitel by ale měl před zahájením úpravy rovnice **vždy** vědět, co má vlastně hledat (pakliže vůbec něco) a elementární rozbor problému mu může ušetřit mnoho času.

3.3 PRÁCE S CHEMICKÝMI ROVNICEMI.

V chemické rovnici, která je ve formě dané konvencí, figurují pouze chemicky ekvivalentní množství reakčních složek. Rovnice neříká nic bližšího o složení soustavy, jestliže výchozí látky nebyly přítomny ve stechiometrickém poměru. Například spalování methanu je popsáno takto:



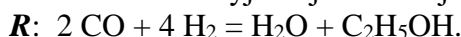
Jednosměrná šipka říká, že reakce probíhá kvantitativně a po spálení stechiometrické směsi methanu a kyslíku soustava obsahuje pouze oxid uhličitý a vodu. Byl-li však např. kyslík na počátku reakce v padesátiprocentním nadbytku, můžeme rovnici psát v následující „rozvinuté“ nestandardní formě, která vystihuje skutečný stav (složení) soustavy:



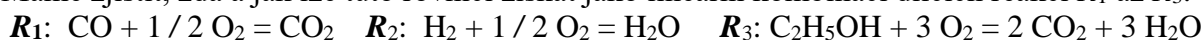
Výhody tohoto obratu poznáte v kapitole věnované výpočtům z chemických rovnic.

S chemickými rovnicemi lze provádět stejné operace jako s rovnicemi matematickými. Jediný rozdíl mezi nimi spočívá v odlišném informačním obsahu levé a pravé strany chemické rovnice, kdy na její levé straně figurují vždy výchozí látky (reaktanty). Například matematické rovnice $A + 2B = C$ a $C = A + 2B$ jsou identické. Budou-li to však rovnice chemické, potom každá z nich náleží jiné reakci, přičemž se jedná o reakce opačné ($A + 2B \rightarrow C$ a $C \rightarrow A + 2B$). Jednu z nich lze převést na druhou vynásobením číslem -1 a převedením záporných členů na druhou stranu (ve standardním zápisu chemické rovnice figurují pouze kladné stechiometrické koeficienty) - tj. násobení číslem -1 provedeme prostou záměnou levé strany chemické rovnice za pravou. Násobíme-li rovnici konstantou, vynásobíme jednotlivé stechiometrické koeficienty. Je-li konstanta záporná, zaměníme zároveň levou stranu rovnice za pravou. Rovnice sčítáme tak, že sečteme jejich levé a pravé strany. Rovnici *Y* odečteme od rovnice *X* tak, že v rovnici *Y* zaměníme levou a pravou stranu a obě rovnice sečteme. Těmito operacemi lze kombinovat větší počet chemických rovnic tak, abychom z dílčích rovnic získali rovnici děje, který je předmětem zájmu. Často lze příslušnou kombinaci nalézt empiricky, či „uhodnout“. Na následujícím jednoduchém příkladu ukážeme obecnou metodu řešení, která je při větším počtu dílčích rovnic nejspolehlivější a zároveň umožňuje rozhodnout, zda hledané řešení existuje.

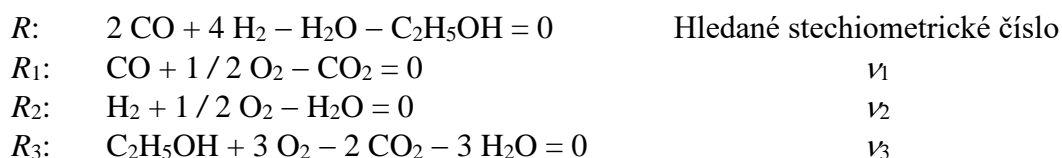
Přípravu ethanolu z oxidu uhelnatého vyjadřuje následující stechiometrická rovnice *R*:



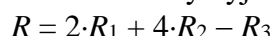
Máme zjistit, zda a jak lze tuto rovnici získat jako lineární kombinaci dílčích reakcí *R*₁ až *R*₃:



Naše žádaná rovnice je *R*. Úkol tedy lze formulovat takto: Najděte tzv. **stechiometrická čísla dílčích dějů** ν_1 , ν_2 a ν_3 vyhovující rovnici $R = \nu_1 \cdot R_1 + \nu_2 \cdot R_2 + \nu_3 \cdot R_3$. Abychom se vyhnuli chybným záměnám znamének, je výhodnější pracovat s rovnicemi v anulovaném tvaru.



Rovnice R_1 až R_3 vynásobíme hledanými stechiometrickými čísly, sečteme a dostaneme:
 $\nu_1 \text{ CO} + \nu_2 \text{ H}_2 + (\nu_1/2 + \nu_2/2 + 3\nu_3) \text{ O}_2 - (\nu_1 + 2\nu_3) \text{ CO}_2 - (\nu_2 + 3\nu_3) \text{ H}_2\text{O} + \nu_3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0$
 Porovnáme obecně vyjádřené stechiometrické koeficienty s koeficienty v rovnici R . Z porovnání koeficientů u oxidu uhelnatého a vodíku okamžitě dostaneme $\nu_1 = 2$ a $\nu_2 = 4$. Z koeficientu u kyslíku konečně plyne $\nu_3 = -1$, neboť $\nu_1/2 + \nu_2/2 + 3\nu_3 = 0$, protože kyslík v rovnici R nefiguruje. Další obecné stechiometrické koeficienty mohou sloužit ke kontrole správnosti řešení. Rovnici syntézy ethanolu lze tedy vyjádřit pomocí dílčích reakcí takto:



K tomuto systému se ještě vrátíme v kapitole věnované thermochemickým výpočtům. Tam bude též zjevný důvod k použití racionálních stechiometrických koeficientů v rovnicích R_1 a R_2 , jakož i nezbytnost vyznačení skupenství reakčních složek, které jsme zde neprováděli.

3.4 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

V zájmu přehlednosti textu nebudeme nadále rozlišovat „prozatímní“ (x_i^*) a „definitivní“ (x_i) stechiometrické koeficienty, což bylo při rekapitulaci principů v kapitole 3.2 nezbytné.

Příklad 1

Upravte následující rovnici: $\text{Au} + \text{CN}^- + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-$

Řešení:

Jde o neúplnou rovnici, kde na levé straně schází voda. Zavedeme obecné stechiometrické koeficienty a rovnici přepíšeme:



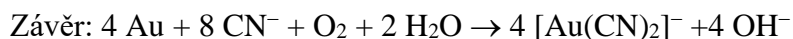
V rovnici figuruje pět prvků, jde o redukčně oxidační reakci (zlato a kyslík mění oxidační čísla) zapsanou v iontovém tvaru, z pravidel *a*) (bilance pěti prvků), *b*) a *c*) plyne sedm rovnic, hledáme pouze šest koeficientů. Potom by rovnici nebylo možno upravit. Všechny uhlík a dusík jsou ale vázány výlučně ve skupinách CN a bilance každého prvku zvlášť by poskytla dvě stejné rovnice. Lze je vlastně považovat za „jediný prvek CN“, z pravidla *a*) plynou jen čtyři rovnice a existence **jediné** jednoznačné úpravy je jistá. **Oxidačně redukční podmínka Red1 z pravidla b):** Oxidační číslo zvyšuje *a* atomů zlata o jednu jednotku ($\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$), součet zvýšení oxidačních čísel činí $\Sigma^+ = a$. **Pouze 2c** atomů kyslíku snižuje oxidační číslo o dvě jednotky ($\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{-\text{II}}$). Součet snížení oxidačních čísel je $\Sigma^- = 4c$ a z rovnosti $\Sigma^+ = \Sigma^-$ máme **$a = 4c$** . **Podmínka z pravidla c):** Součet nábojů na levé straně činí $\Sigma_L = -b$, na pravé straně je $\Sigma_P = -e - f$ a z rovnosti $\Sigma_L = \Sigma_P$ plyne **$b = e + f$** . Máme tak následujících šest rovnic:



Z volby **$a = 2$** okamžitě plyne $e = 2$, $b = 4$, $c = 1/2$, z bilancí kyslíku a vodíku máme $d = 2c = 1$ a z podmínky $\Sigma_L = \Sigma_P$ uzavřeme $f = b - e = 2$. Po vynásobení koeficientů dvěma dostáváme standardní úpravu rovnice: **$a = 4$, $b = 8$, $c = 1$, $d = 2$, $e = 4$, $f = 4$** .

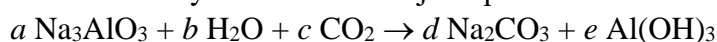
Poznámka: Kdybychom volili $a = 4$ resp. $a = 1$, měly by koeficienty $2\times$ vyšší resp. $2\times$ nižší hodnoty. Nalezená řešení snadno převedeme do standardní formy dělením resp. násobením dvěma. Dále si povšimněte: Úprava by měla vyhovovat dalším formulacím pravidla *b*). **Red2:**

„Součty oxidačních čísel atomů, jejichž oxidační čísla se **skutečně změnila**, musí být na obou stranách rovnice stejné.“ Skutečně změnilo oxidační číslo všechno zlato (a atomů, $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$), ale jen $2c$ atomů kyslíku ($\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{\text{II}}$). Na levé straně rovnice jsou oxidační čísla Au a O rovna nule a proto $0 = e - 2 \cdot 2c$, což je splněno. **Red3:** „Součty oxidačních čísel **všech atomů všech prvků**, u nichž se oxidační číslo alespoň části jejich atomů změnilo, musí být na obou stranách rovnice stejné.“ Má tedy platit $a \cdot 0 + 2c \cdot 0 - 2d = e \cdot 1 - f \cdot 2$ a tedy $2d = 2f - e$, což je opět splněno. Úpravu z plné soustavy rovnic jsme zde provedli pouze pro úplnost. Dále uvidíme, že zpravidla není třeba všechny rovnice vypisovat, někdy dokonce žádnou. Při takto „stručných“ úpravách je **velmi žádoucí neustále upravovanou rovnicí sledovat a postupně nalézané koeficienty do ní průběžně doplňovat**.



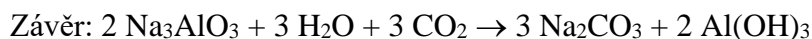
Příklad 2

Určete stechiometrické koeficienty a až e v následující úplné rovnici:



Řešení:

Žádný prvek nemění oxidační číslo, nejde o rovnici v iontové formě. Zúčastněné prvky můžeme bilancovat **nezávisle** (jejich bilanční rovnice jsou různé) a dostaneme pro **pět** koeficientů právě **pět** rovnic. Existuje tak **jediná** jednoznačná úprava a jeden koeficient můžeme libovolně zvolit. S výhodou volíme $a = 2$ a z pohledu na pravou stranu okamžitě plyne $d = 3$, $e = 2$. Tím je definitivně určen počet atomů kyslíku a vodíku. Z pohledu na levou stranu uzavřeme: $b = 3$ a $c = 3$.



Příklad 3

Určete stechiometrické koeficienty a až g v následující úplné rovnici:



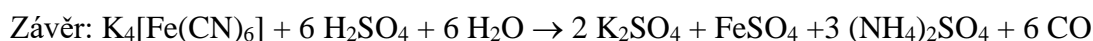
Řešení:

Hledáme sedm koeficientů, oxidační čísla sedmi zúčastněných prvků, které lze nezávisle bilancovat, se nemění. Existence **jediné** jednoznačné úpravy je jistá. Všechny atomy draslíku, železa, uhlíku a dusíku, jsou **zcela** vázány v reaktantu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a každý z těchto prvků je **zcela** vázán v různých produktech. Nabízí se tak možnost stanovit vzájemný poměr většího počtu koeficientů, což je z následujících bilančních rovnic zjevné:



Odtud vidíme, že $a : d : e : g : f = 1 : 2 : 1 : 6 : 3$. Volíme dle postupného poměru $a = 1$, $d = 2$, $e = 1$, $g = 6$ a $f = 3$. Tím je pravá strana rovnice plně určena. Z pohledu na levou stranu a bilance skupin SO_4 , v nichž je vázána **všechna** síra, máme $b = 6$ a z bilance vodíku či kyslíku uzavřeme $c = 6$. Tím jsme přímo získali řešení v konvenční formě: $a = 1$, $b = 6$, $c = 6$, $d = 2$, $e = 1$, $f = 3$ a $g = 6$.

Poznámka: Postupný poměr $a : d : e : f : g = 1 : 2 : 1 : 3 : 6$ lze za těchto okolností též snadno „odezít“ z upravované rovnice, aniž bychom psali jakékoliv rovnice bilanční.

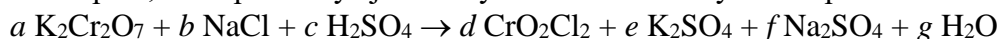


Příklad 4

Upravte rovnici reakce $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

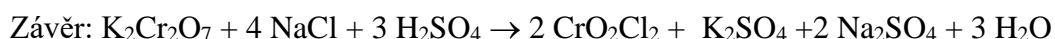
Řešení:

Rovnice není úplná, mezi produkty zjevně chybí síran didraselný. Proto píšeme:



Oxidační čísla prvků se nemění, nezávisle lze bilancovat sedm prvků a existence jediné jednoznačné úpravy je jistá. Při volbě $a = 2$ je z pohledu na pravou stranu zřejmé, že $e = 2$ a $d = 4$. Tím je na pravé straně určen počet atomů chloru a odtud máme $b = 8$. Na levé straně je tak definitivně určen počet atomů sodíku a odtud máme $f = 4$. Na pravé straně je tím určen počet skupin SO_4 a odtud $c = e + f = 6$. Na levé straně je definitivně určen počet atomů vodíku, odkud plyne $g = 6$. Vydělením koeficientů dvěma získáme standardní řešení: $a = 1$, $b = 4$, $c = 3$, $d = 2$, $e = 1$, $f = 2$ a $g = 3$.

Poznámka: Při sledování řešení si nalézané koeficienty do rovnice průběžně doplňujte.



Příklad 5

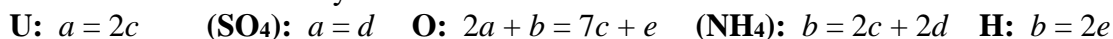
Důležitým produktem chemického zpracování uranových rud je nerozpustný diuranan diamonný, který se sráží z roztoků síranu uranylu vodním roztokem amoniaku. Napište stechiometrickou rovnici reakce. Pro daný účel lze na vodný roztok amoniaku pohlížet jako na „hydroxid amonný“ NH_4OH , ačkoliv tato látka ve skutečnosti neexistuje.

Řešení:

Ze zadání plyne neúplná rovnice $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ (na pravé straně nefiguruje síra). S využitím chemických znalostí rovnici doplníme a přepíšeme:

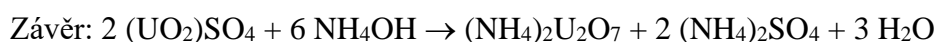


Oxidační čísla prvků se nemění, nezávisle lze bilancovat pět prvků. Podmínka jednoznačnosti úpravy je splněna. Provedeme látkovou bilanci. Skupiny NH_4 a SO_4 bilancujeme jako „dva prvky“ (všechny dusík a síra jsou v nich na obou stranách rovnice vázány), čímž se zároveň zjednoduší bilanční rovnice kyslíku a vodíku. Tak dostáváme:



Zvolíme-li $a = 2$, máme okamžitě definitivní řešení: $a = 2$, $b = 6$, $c = 1$, $d = 2$, $e = 3$.

Poznámka: Kdybychom bilancovali například dusík a vodík zcela odděleně, bilanční rovnice vodíku bude výrazně složitější: $5b = 8c + 8d + 2e$. Na výsledku to však nic nezmění.

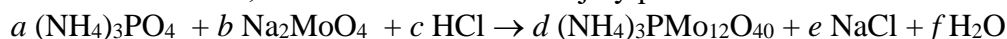


Příklad 6

Fosforečnan triamonný reaguje s molybdenanem sodným a kyselinou chlorovodíkovou za vzniku dodekamolybdenanofosforečnanu triamonného a chloridu sodného. Napište rovnici reakce.

Řešení:

Ze zadání plyne neúplná rovnice $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{HCl} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} + \text{NaCl}$. Na pravé straně není vodík, z něhož nemůže vznikat jiný produkt než voda. Proto:



Oxidační čísla prvků se nemění, jde o rovnici se šesti stechiometrickými koeficienty, ve které figuruje sedm prvků. Opět se zdá, že rovnici nelze upravit. Všechny dusík a fosfor jsou ale na obou stranách rovnice součástí „jediného prvku“ N_3P . Máme tak právě šest bilančních rovnic (N_3P , H, O, Na, Mo, Cl) a jediná jednoznačná úprava je možná. Budeme-li bilancovat jako „jeden prvek“ celou skupinu $(\text{NH}_4)_3\text{P}$, zjednodušíme zároveň bilanci vodíku (bilancujeme pouze vodík v HCl a H_2O):

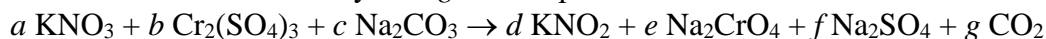
(NH₄)₃P: $a = d$ **Na:** $2b = e$ **O:** $4a + 4b = 40d + f$ **Cl:** $c = e$ **H:** $c = 2f$ **Mo:** $b = 12d$
 Volbou $a = 2$ snadno dostaneme: $a = 2, b = 24, c = 48, d = 2, e = 48, f = 24$. Po krácení dvěma máme definitivní řešení: $a = 1, b = 12, c = 24, d = 1, e = 24, f = 12$.

Poznámka: Jsou-li molekulové vzorce složitější a hodnoty stechiometrických koeficientů vyšší jako zde, je úprava z plné soustavy rovnic možná přehlednější a riziko chyb menší.



Příklad 7

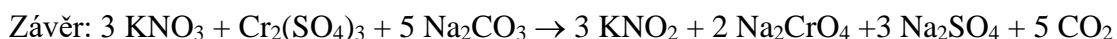
Určete stechiometrické koeficienty a až g v této úplné rovnici:



Řešení:

Hledáme **sedm** koeficientů. V rovnici figuruje sedm prvků. Bilanční rovnice draslíku a dusíku jsou stejné ($a = d$), jsou „jediným prvkem KN“. Z pravidla a) tak plyne **šest** bilančních rovnic. Jde o oxidačně redukční děj, kdy **všechn** dusík a **všechn** chrom mění oxidační čísla tímto způsobem: $\text{N}^{\text{V}} \rightarrow \text{N}^{\text{III}}$ a $\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$. Z pravidla b) máme **sedmou** rovnici a existence **jediné** jednoznačné úpravy je jistá. Vyjděme z podmínky Red1. Protože $2b$ atomů chromu zvyšuje oxidační číslo o 3 jednotky, součet zvýšení oxidačních čísel činí $\Sigma+ = 6b$. Přitom a atomů dusíku snižuje oxidační číslo o 2 jednotky a součet snížení oxidačních čísel je $\Sigma- = 2a$. Z rovnosti $\Sigma+ = \Sigma-$ plyne $a/b = 3/1$. Do rovnice doplníme dle zlomku $a = 3$ a $b = 1$. Na levé straně je definitivně určen počet atomů draslíku, dusíku, chromu a síranových skupin. Z pohledu na pravou stranu dostáváme $d = 3, e = 2, f = 3$ a tím je definitivně dán počet atomů sodíku: $(e + f) \cdot 2 = 10$. Z pohledu na levou stranu plyne $c = 5$, je definitivně určen počet atomů uhlíku ($c = 5$) a odtud uzavíráme $g = 5$. Standardní úprava $a = 3, b = 1, c = 5, d = 3, e = 2, f = 3$ a $g = 5$ je hotova.

Poznámka: Můžeme-li z podmínky Red1 snadno vyjádřit hodnotu **poměru** dvou koeficientů jako zde, dojdeme obvykle k cíli rychleji již na jejím základě. Stejným způsobem jsme mohli postupovat např. z poměru $e/b = 2/1$, který lze z rovnice snadno „odezřít“, a dle poměru volit $e = 2, b = 1$. Tak je určen počet skupin SO_4 , tím i koeficient f a tak dále. Dále si všimněte: Formulace pravidla b) Red2 a Red3 zde mají stejný tvar $5a + 6b = 3d + 6e$, neboť **všechny** atomy dusíku a chromu **skutečně** mění oxidační čísla. Dosazením za d a e z bilancí draslíku a chromu ($d = a, e = b/2$) dostaneme $a = 3b$, což je $\Sigma+ = \Sigma-$ (Red1).

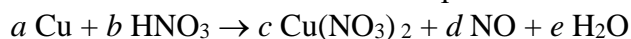


Příklad 8

Měď je oxidována kyselinou dusičnou za vzniku oxidu dusnatého. Napište rovnici děje.

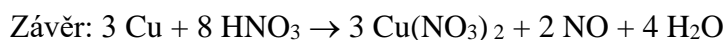
Řešení:

Ze zadání plyne neúplná rovnice $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}$. Doplníme reakční složky a píšeme:



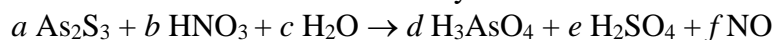
Hledáme **pět** koeficientů., nezávisle lze bilancovat **čtyři** prvky a reakce je **oxidačně redukční**. Rovnici lze upravit jediným způsobem. Krátké řešení z podmínky Red1: Celkem a atomů mědi se o dva stupně oxiduje ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$), ale pouze $d = b - 2a$ atomů dusíku se o tři stupně redukuje ($\text{N}^{\text{V}} \rightarrow \text{N}^{\text{II}}$). Potom: $\Sigma+ = 2a, \Sigma- = 3(b - 2a)$ a odtud $a/b = 3/8$. Dosadíme dle zlomku $a = 3, b = 8$ a z pohledu na pravou stranu okamžitě máme $c = 3, d = 2$ a $e = 4$. Definitivní řešení: $a = 3, b = 8, c = 3, d = 2, e = 4$.

Poznámka: Pravidlo b) má ve formě Red2 tvar $5b = 10a + 2c + 2d$ a ve formě Red3 $5b = 12c + 2d$.



Příklad 9

Upravte úplnou rovnici oxidace sulfidu arsenitého kyselinou dusičnou.



Řešení:

Nezávisle lze bilancovat pět prvků, arsen síra a dusík mění oxidační čísla. Z pravidel a), b) plyne šest podmínek a rovnici můžeme upravit jediným způsobem. Krátké řešení z podmínky Red1: Celkem $3a$ atomů síry a $2a$ atomů arsenu se oxiduje ($\text{S}^{-\text{II}} \rightarrow \text{S}^{\text{VI}}$, $\text{As}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}^{\text{V}}$) a b atomů dusíku se redukuje ($\text{N}^{\text{V}} \rightarrow \text{N}^{\text{II}}$). Oxidační čísla vodíku a kyslíku se nemění. Proto $\Sigma^+ = 2 \cdot 2a + 8 \cdot 3a = 28a$ a $\Sigma^- = 3b$, odkud plyne $a/b = 3/28$. Volíme dle zlomku $a = 3$ a $b = 28$. Z pohledu na pravou stranu rovnice okamžitě máme $d = 6$, $e = 9$ a $f = 28$. Na pravé straně je tím určen počet atomů vodíku, odtud uzavřeme $c = 4$ a získali jsme definitivní řešení: $a = 3$, $b = 28$, $c = 4$, $d = 6$, $e = 9$, $f = 28$.

Poznámka: Z pouhého pohledu na upravovanou rovnici lze rovněž psát: $a : d : e = 1 : 2 : 3$. Zvolíme-li dle postupného poměru $a = 1$, $d = 2$, $e = 3$, snadno dostaneme $b = 28/3$, $c = 4/3$, $f = 28/3$. Vynásobením koeficientů třemi dostaneme standardní úpravu.



Příklad 10

Manganan draselný poskytuje reakci s vodou manganistan draselný a oxid manganičitý. Napište stechiometrickou rovnici děje.

Řešení:

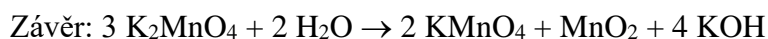
Ze zadání plyne neúplná rovnice $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2$. Doplníme chybějící látky a píšeme:



Nezávislé bilance čtyř prvků a pravidlo b) zajišťují jednoznačnou úpravu, neboť oxidační číslo manganu se mění. Jde o oxidačně redukční **disproporcionaci**, kdy určitý prvek, původně v jediném oxidačním stavu, přechází zčásti do vyššího a zčásti do nižšího oxidačního stavu. Krátké řešení z podmínky Red1: Oxidační číslo mění **pouze mangan**. Celkem c atomů manganu zvyšuje oxidační číslo o jednotku ($\text{Mn}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{VII}}$) a d atomů oxidační číslo o dvě jednotky snižuje ($\text{Mn}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$). Odtud $\Sigma^+ = c$, $\Sigma^- = 2d$ a $c/d = 2/1$

Dle zlomku volíme $c = 2$, $d = 1$ a z pohledu na rovnici okamžitě píšeme konečné řešení: $a = 3$, $b = 2$, $c = 2$, $d = 1$ a $e = 4$.

Poznámka: Mění-li oxidační číslo **jediný** prvek, z pravidla b) plyne, že součet oxidačních čísel **všech atomů** onoho prvku je na obou stranách rovnice stejný, což je formulace Red3, která má zde tvar $6a = 7c + 4d$. Protože svůj oxidační stav **skutečně** mění **všechny** atomy manganu, je v daném případě totožná i s formulací Red2.

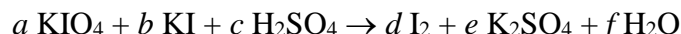


Příklad 11

Jodistan draselný je v roztoku kyseliny sírové redukován jodidem draselným na elementární jod. Napište stechiometrickou rovnici děje.

Řešení:

Ze zadání plyne neúplná rovnice $\text{KIO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2$. Doplňme chybějící látky a píšeme:



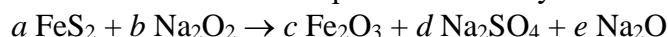
Pět nezávislých bilancí (K, I, O, H, S) a pravidlo *b*) zajišťují jedinou možnou úpravu. Jde o případ **obrácené disproporcionace**. Prvek, původně přítomný ve dvou oxidačních stavech, přechází do stavu jediného. Zde se mění oxidační čísla jodu: ($\text{I}^{\text{VII}}, \text{I}^{-1} \rightarrow \text{I}^0$). Provedeme krátké řešení z podmínky Red1: Celkem ***b*** atomů jodu zvyšuje oxidační číslo o **jednotku** a proto $\Sigma+ = b$. Zároveň ***a*** atomů jodu oxidační číslo o **sedm** jednotek snižuje a $\Sigma- = 7a$. Odtud $a/b = 1/7$. Dle zlomku volíme $a = 1, b = 7$ a z pohledu na rovnici okamžitě plyne definitivní řešení: **$a = 1, b = 7, c = 4, d = 4, e = 4, f = 4$** .

Poznámka: Součet oxidačních čísel jodu je na obou stranách rovnice samozřejmě roven nule (z pravidla *b*) a jeho formulací Red2, Red3 přímo plyne: $7a - b = 0$ a tedy $a/b = 1/7$.

Závěr: $\text{KIO}_4 + 7 \text{KI} + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4 \text{I}_2 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Příklad 12

Upravte rovnici oxidace disulfidu železnatého peroxidem sodným.



Řešení:

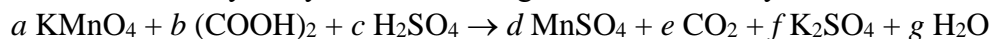
Nezávisle lze bilancovat čtyři prvky, jde o oxidačně redukční reakci. Pět podmínek z pravidel *a*), *b*) zajišťuje jedinou možnou úpravu rovnice. Krátké řešení z podmínky Red1: Oxidační číslo zvyšuje ***a*** atomů železa o **jeden** stupeň ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) a **$2a$** atomů síry o **sedm** jednotek ($\text{S}^{-1} \rightarrow \text{S}^{\text{VI}}$). Potom $\Sigma+ = 1a + 7 \cdot 2a = 15a$. Oxidační číslo **$2b$** atomů kyslíku přitom o jednotku klesá a $\Sigma- = 2b$. Dle zlomku volíme: $a = 2$ a $b = 15$. Levá strana rovnice je plně určena, z pohledu na pravou stranu uzavřeme: $c = 1, d = 4$ a $e = 11$. Definitivní řešení: **$a = 2, b = 15, c = 1, d = 4$ a $e = 11$** .

Poznámka: Z pouhého pohledu na rovnici lze psát: $a : c : d = 2 : 1 : 4$. Dle postupného poměru zvolíme $a = 2, c = 1, d = 4$. Dopčet koeficientů $b = 15, e = 11$ z bilance sodíku a kyslíku je elementární záležitostí.

Závěr: $2 \text{FeS}_2 + 15 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 11 \text{Na}_2\text{O}$

Příklad 13

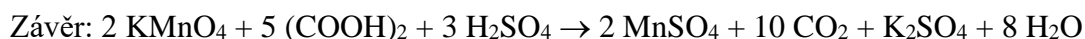
Upravte rovnici oxidace kyseliny šťavelové manganistanem draselným.



Řešení:

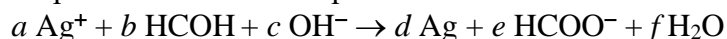
Nezávisle lze bilancovat šest prvků, reakce je oxidačně redukční. Sedm podmínek z pravidel *a*), *b*) zajišťuje jedinou možnou úpravu rovnice. Krátké řešení z podmínky Red1: Celkem ***a*** atomů manganu snižuje oxidační číslo o **pět** jednotek ($\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$) a $\Sigma- = 5a$. Přitom **$2b$** atomů uhlíku zvyšuje oxidační číslo o **jednotku** ($\text{C}^{\text{III}} \rightarrow \text{C}^{\text{IV}}$) a $\Sigma+ = 2b$. Odtud máme $a/b = 2/5$. Dle zlomku píšeme $a = 2, b = 5$ a z pohledu na pravou stranu okamžitě dostaneme $d = 2, e = 10, f = 1$. Na pravé straně rovnice je tak určen počet skupin SO_4 a z pohledu na levou stranu máme $c = 3$. Tím je na levé straně určen počet atomů vodíku a odtud uzavíráme $g = 8$. Standardní sada koeficientů je nalezena: **$a = 2, b = 5, c = 3, d = 2, e = 10, f = 1$ a $g = 8$** .

Poznámka: Povšimněte si neobvyklého formálního oxidačního čísla uhlíku v kyselině šťavelové (+III), který je oxidován do „obvyklého“ stavu +IV. Při úpravě rovnice jsme mohli vyjít i z „dobře viditelného“ postupného poměru $a : d : f = 2 : 2 : 1$.



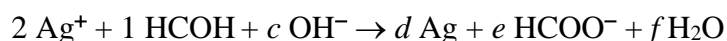
Příklad 14

Upravte iontovou rovnici vystihující redukci stříbrných iontů na elementární stříbro formaldehydem, která probíhá v alkalickém prostředí za vzniku mravenčanu a vody.



Řešení:

Nezávisle lze bilancovat čtyři prvky, jde o oxidačně redukční děj, rovnice je zapsána v iontové formě. Z pravidel *a*), *b*) a *c*) (pravidlo zachování náboje $\Sigma_L = \Sigma_P$) plyne právě šest podmínek a rovnici lze upravit jediným způsobem. Provedeme krátké řešení z podmínek Red1 a $\Sigma_L = \Sigma_P$: Oxidační číslo mění uhlík a stříbro ($\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^{\text{II}}$, $\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ag}^0$). Proto $\Sigma_+ = 2b$, $\Sigma_- = a$ a odtud $a/b = 2/1$. Dle zlomku dosadíme do rovnice a dostaneme:

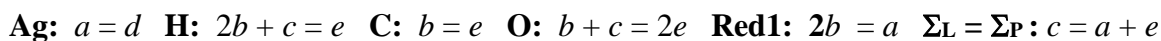


Z pohledu na pravou stranu plyne $d = 2$, $e = 1$. Součet nábojů na levé straně činí $\Sigma_L = a - c$, na pravé straně je $\Sigma_P = -e$. Protože $\Sigma_L = \Sigma_P$, okamžitě dostaneme $c = a + e = 3$. Tím je na levé straně rovnice určen počet atomů vodíku a z pohledu na pravou stranu uzavřeme $f = 2$. Tak jsme přímo získali standardní sadu koeficientů: $a = 2$, $b = 1$, $c = 3$, $d = 2$, $e = 1$ a $f = 2$.

Poznámka: Pokusme se upravit **neúplnou** rovnici, kde mezi produkty chybí voda.



Jde o případ $n > n_{\text{koef}}$ a pro **pět** koeficientů máme soustavu **šesti** rovnic:

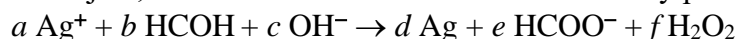


Soustavu můžeme postupným dosazováním zredukovat na soustavu tří rovnic, kde bude vždy figurovat koeficient d a libovolný jiný koeficient, lhostejno jaký, neboť závěry budou při každé jeho volbě stejné. Pro dvojici b, d například dostaneme:

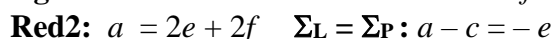
$$2b = d \qquad 5b = 0 \qquad 3b = 0$$

Odtud a z pohledu na základní soustavu rovnic je zřejmé, že $a = b = c = d = e = 0$, soustava má pouze **nulové** řešení a **neúplnou** chemickou rovnici nelze upravit, jak bylo pro případ $n > n_{\text{koef}}$ řečeno v kapitole 3.2. To je dobrým důvodem, abychom chemické rovnice neupravovali z pravidel *a*), *b*) a *c*) mechanicky, aniž bychom věděli, že nejde o případ $n > n_{\text{koef}}$. Pokud by tomu tak bylo, „přebývajících“ podmínku „vyloučíme“ jedině na základě chemických znalostí a experimentálních zkušeností tím, že do rovnice doplníme další složku, je-li to vůbec možné.

Dále předpokládejme, že uvažovanou reakcí vzniká místo vody peroxid vodíku:

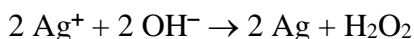


Rovnici by mělo být nepochybně možno upravit jediným způsobem. Kromě **všech** atomů stříbra a uhlíku **skutečně** mění oxidační číslo též $2f$ atomů kyslíku ($\text{O}^{-\text{II}} \rightarrow \text{O}^{-\text{I}}$) a pravidlo *b*) snadno vyjádříme ve formě Red2. Tak píšeme:

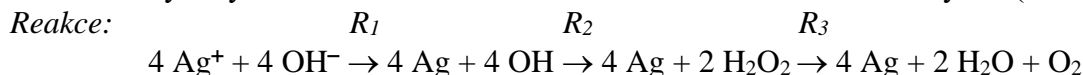


Z bilance kyslíku a podmínky Red2 plyne $a - c = b$, dle pravidla zachování náboje *c*) musí současně platit $a - c = -e$. To je možné jen tehdy, jestliže $b = -e$ a tedy $b = -e = 0$. Potom je jediné možné řešení $a = 2$, $b = 0$, $c = 2$, $d = 2$, $e = 0$, $f = 1$. Náhodně chybná volba $b \neq 0$ při zjednodušeném postupu úpravy by byla s našimi rovnicemi neslučitelná a žádné řešení (zde

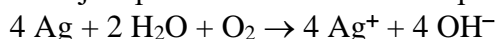
ani nulové) by neexistovalo (viz rozbor případu $n = n_{koef}$ v kapitole 3.2). Upravená rovnice má tedy následující tvar:



Je taková reakce v souladu s chemickou zkušeností? Můžeme říci, že ano. Hydroxidové anionty redukují kationty stříbra a stávají se velmi reaktivními hydroxylovými radikály OH (reakce R_1), které se okamžitě slučují (rekombinují) za vzniku peroxidu vodíku (reakce R_2). Ten se katalytickým účinkem elementárního stříbra rozkládá na vodu a kyslík (reakce R_3):



Úhrnným výsledkem všech dějů je tedy reakce $4 \text{Ag}^+ + 4 \text{OH}^- \rightarrow 4 \text{Ag} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Kromě toho je dávno známo, že zavedení kovového stříbra do vody obsahující rozpuštěný vzdušný kyslík má za následek zřetelný vzrůst hodnoty pH, neboť probíhá, byť ve velmi malém rozsahu, následující reakce, která je k předchozí reakci opačnou:



V rovnováze probíhají obě reakce stejnou rychlostí, v úhrnu jde o reakci **rovnovážnou**, a správně bychom měli psát: $4 \text{Ag} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow 4 \text{Ag}^+ + 4 \text{OH}^-$. Z pohledu na soubor reakcí $R_1 - R_3$ je zjevné, že pro reakci R ($2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}_2$) platí $R = (R_1 + R_2) / 2$ (viz. kap. 3.3). To znamená, že reakce R , jejíž rovnici jsme získali úpravou rovnice $a \text{Ag}^+ + b \text{HCOH} + c \text{OH}^- \rightarrow d \text{Ag} + e \text{HCOO}^- + f \text{H}_2\text{O}_2$ **probíhá** a v daném případě je souhrnem dvou elementárních kroků reakčního mechanismu, kterým se ustavuje chemická rovnováha v soustavě Ag, H₂O, O₂.

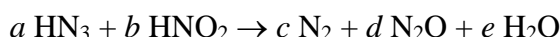


Příklad 15

Kyselina dusitá reaguje s azoimidem za vzniku dusíku, oxid dusného a vody. Experimenty ukázaly, že poměr látkových množství vznikajícího dusíku N₂ a zreagovaného azoimidu je vždy roven 3/2. Sestavte stechiometrickou rovnici děje.

Řešení:

Dle zadání můžeme psát:



Nezávisle lze bilancovat tři prvky a jde o oxidačně redukční reakci, kdy oxidační číslo mění **výlučně** dusík. Z pravidel *a*), *b*) plynou **čtyři** podmínky, **pátou** podmínkou, zajišťující existenci jediné možné úpravy rovnice, je experimentální nález, dle kterého **vždy** platí $3a = 2c$. **Stechiometricky** je to totéž, jakoby všechen dusík vázaný v azoimidu přecházel **výlučně** na dusík elementární ($\text{N}^{-1/3} \rightarrow \text{N}^0$) a všechen dusík z kyseliny dusité se redukoval **výlučně** do stavu do stavu N^{I} (byl vázán v oxidu dusném). Ačkoliv tomu tak nemusí být (reakční mechanismus může být složitější), na základě experimentálně potvrzené stechiometrie lze dle pravidla *b*) v každém případě psát: $\Sigma+ = 3a \cdot 1/3 = a$ ($3a$ atomů dusíku zvyšuje oxidační číslo o jednu třetinu), $\Sigma- = 2b$ (b atomů dusíku snižuje oxidační číslo o dvě jednotky) a odtud $a/b = 2/1$. Dle zlomku volíme $a = 4$, $b = 2$ a levá strana rovnice je tak úplná. Vzhledem k nálezu $3a = 2c$ okamžitě dostáváme standardní soubor stechiometrických koeficientů: **$a = 4$, $b = 2$, $c = 6$, $d = 1$, $e = 3$** .

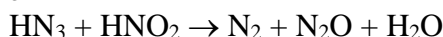
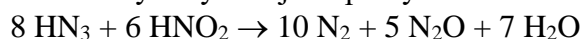
Poznámka:

Kdyby nebylo páté experimentálně zjištěné podmínky, měl by existovat neomezený počet jednoznačných úprav, která vyhovují pravidlům *a*), *b*), *c*) (viz kapitolu 3.2, případ $n < n_{koef}$). Vyšetříme blíže tento případ. K dispozici jsou bilanční rovnice tří prvků a podmínka z pravidla *b*). Tu nelze bez dodatečné podmínky vyjádřit jako $\Sigma+ = \Sigma-$ (Red1), neboť nevíme,

kolik atomů dusíku a z jakých počátečních stavů přechází do každého ze dvou konečných oxidačních stavů. Víme však jistě, že oxidační stav mění **všechen** dusík. Proto můžeme pravidlo *b*) vyjádřit obecněji jako Red2 resp. Red3, přičemž jsou v tomto případě obě formulace stejné. Vycházíme tak z následující soustavy rovnic:



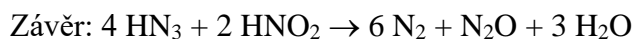
Volbou jednoho koeficientu (např. *a*) získáme pro koeficienty *b*, *c*, *d*, *e*, čtyři rovnice a dále platí vše, co bylo řečeno v kapitole 3.2 pro případ $n = n_{koef}$. Můžeme tedy při hledání úpravy další koeficient (např. *b*) „pomocně“ zvolit a pro každou hodnotu poměru *a* / *b* dostaneme **jiné** jednoznačné řešení. Při volbě *a* = 4 a *b* = 3 resp. *b* = 4 najdeme s pomocí bilančních rovnic vodíku a kyslíku okamžitě tyto vyhovující úpravy:



Obě řešení vyhovují i oxidačně redukční podmínce Red2. Proto nikdy neupravujte chemické rovnice mechanicky na základě pravidel *a*), *b*) a *c*), aniž byste věděli, zda jde vskutku o případ $n = n_{koef}$. Není-li tomu tak, rovnici nelze upravit **jediným** jednoznačným způsobem bez zavedení dalších podmínek plynoucích ze znalosti chemismu děje, jsou-li ovšem jaké. Zvolíme-li *a* = 4, *b* = 1, dostaneme *a* = **8**, *b* = **2**, *c* = **14**, *d* = **-1**, *e* = **5** a podmínka Red2 je rovněž splněna. Co se stalo, když je koeficient *d* záporný? Nic zvláštního. Dostali jsme jen „jinou reakci“, kterou je třeba ve smyslu dohody o standardním zápisu chemických rovnic, kde figurují pouze kladné koeficienty, napsat takto:



Pokud uvažujeme **výlučně** o přeměně azoimidu a kyseliny dusité na N_2 , N_2O a H_2O , nemá tato úprava samozřejmě smysl. Nelze však vyloučit, že při daném složení výchozí reakční směsi a za vhodných podmínek (teplota, přítomnost vhodného katalyzátoru, atd.) i tato reakce **probíhat může**.

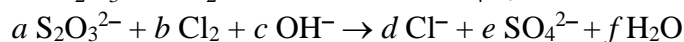


Příklad 16

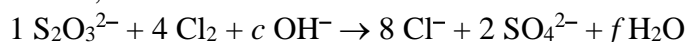
V alkalickém prostředí reaguje chlor s thiosíranem za vzniku chloridu a síranu. Napište stechiometrickou rovnici reakce.

Řešení:

Ze zadání plyne neúplná rovnice, ve které na pravé straně chybí voda vznikající reakcí hydroxidových aniontů: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$. Píšeme:



Nezávisle lze bilancovat čtyři prvky, síra a chlor mění oxidační čísla, rovnice je v iontové formě, z pravidel *a*), *b*) a *c*) plyne právě šest podmínek a existence jediné úpravy je jistá. S výhodou provedeme krátké řešení z podmínek Red1 a $\Sigma_L = \Sigma_P$. Redukuje se **2b** atomu chloru o **jeden** stupeň a $\Sigma^- = 2b$. Oxiduje se síra vázaná v thiosíranu, kde jednomu atomu síry náleží oxidační číslo -II, zatímco druhý atom síry má oxidační číslo +VI. Tedy: *a* atomů síry zvyšuje oxidační číslo o **osm** jednotek a $\Sigma^+ = 8a$. Ke stejnému závěru dojdete, připíšete-li **každému** atomu síry v thiosíranovém aniontu **průměrné** oxidační číslo +II, které mu tam formálně náleží. Tak dostáváme *a* / *b* = **1 / 4**, do rovnice dle zlomku dosadíme *a* = 1, *b* = 4 a odtud okamžitě plyne *d* = 8, *e* = 2.



Definitivní součet nábojů na pravé straně činí $\Sigma_P = -12$, na levé straně je $\Sigma_L = -c - 2$, a z rovnosti $\Sigma_L = \Sigma_P$, dostáváme *c* = 10. Na levé straně je tak definitivně určen počet atomů

vodíku a z pohledu na pravou stranu uzavíráme $f = 5$. Standardní úprava je nalezena: $a = 1$, $b = 4$, $c = 10$, $d = 8$, $e = 2$ a $f = 5$.



Příklad 17

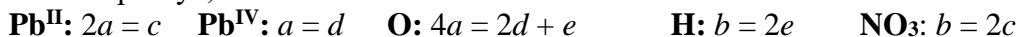
Suřík (Pb_3O_4) se zředěnou kyselinou dusičnou rozkládá na dusičnan olovnatý a oxid olovičitý. Napište stechiometrickou rovnici reakce.

Řešení:

Ze zadání plyne neúplná rovnice $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2$. Na pravé straně rovnice nefiguruje vodík, který tam může být vázán v jediném produktu - vodě. Proto píšeme:

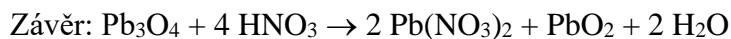


Jde o redukčně oxidační děj, či nikoliv? Již z řešeného příkladu 6 v kapitole 2.3 víme, že suřík je považován za oxid diolovnatý-olovičitý $2\text{Pb}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2$, někdy též za olovičitan diolovnatý $\text{Pb}^{\text{II}}_2[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$. Protože se oxidační čísla vodíku, dusíku a kyslíku nemění, je jediným myslitelným oxidačně redukčním dějem ten, kdy jeden atom Pb^{II} redukuje jeden atom Pb^{IV} do stavu Pb^{II} , přičemž se sám oxiduje do stavu Pb^{IV} . V úhrnu se jedná o „nulový“ děj a reakce zjevně oxidačně redukční není. Zdá se tedy, že jde o případ $n < n_{\text{koef}}$, kdy počet možných úprav je neomezený. Z rozboru ale vidíme, že se olovo ve stavech Pb^{II} a Pb^{IV} vlastně chová jako „dva různé prvky“, které lze bilancovat odděleně.



Potom $n = n_{\text{koef}}$ a z volby $a = 1$ plyne konečná úprava: $a = 1$, $b = 4$, $c = 2$, $d = 1$, $e = 2$.

Poznámka: Figuruje-li na **obou** stranách rovnice **jeden** prvek ve dvou stejných oxidačních stavech (Pb^{II} , Pb^{IV}), zatímco ostatním prvkům náleží **jediné** oxidační číslo, které se nemění (O^{II} , H^{I} , N^{V}), musí být počty atomů onoho prvku v každém oxidačním stavu (Pb^{II} , Pb^{IV}) na obou stranách rovnice stejné. Aníž bychom psali bilanční rovnice, je již z pouhého pohledu na upravovanou rovnici zjevné, že $a : c : d = 1 : 2 : 1$ a dopočet koeficientů b , e je elementární. Pohlédněme nyní na tuto reakci jako na „redukčně oxidační disproportionaci“, kdy olovo **průměrného** oxidačního čísla $8/3$, jaké mu v suříku formálně náleží, disproportionuje do stavů Pb^{II} ($\text{Pb}^{6/3}$) a Pb^{IV} ($\text{Pb}^{12/3}$), přičemž budeme považovat Pb^{II} i Pb^{IV} za jediný prvek Pb. K dispozici jsou bilanční rovnice čtyř prvků (**Pb**: $3a = c + d$) a oxidačně redukční podmínka, tedy $n = n_{\text{koef}}$. Krátké řešení z pravidla *b*), formulace Red1 ($\Sigma+ = \Sigma-$): $\Sigma+ = 12d/3$, $\Sigma- = 6c/3$ a odtud $c/d = 2/1$, což vede ke stejné úpravě. Zformulujeme-li pravidlo *b*) jako Red3 (zde $4a = c + 2d$), dojdeme pracnějším způsobem z plné soustavy pěti rovnic ke stejnému výsledku. Ačkoliv je v tomto případě snadné správnou úpravu „uhodnout“, jeho analýza názorně dokumentuje smysl průměrného oxidačního čísla, formálního „redukčně oxidačního děje“ a jejich možného využití.

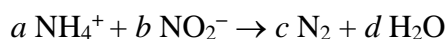


Příklad 18

Amonné soli poskytují reakci s dusitany elementární dusík a vodu. Napište stechiometrickou rovnici reakce.

Řešení:

Ze zadání plyne iontový zápis reakce $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Píšeme:

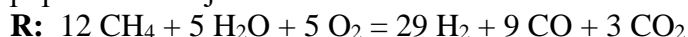


Lze nezávisle bilancovat tři prvky, oxidační číslo dusíku se mění, rovnice je v iontové formě a z pravidel a), b) a c) plyne pět podmínek. Zdálo by se, že jde o případ $n > n_{koef}$, kdy rovnici nelze upravit. Oxidační číslo mění **všechen** dusík (obrácená disproportionace $N^{-III} \rightarrow N^0$, $N^{III} \rightarrow N^0$), oxidační čísla vodíku a kyslíku se nemění. Z pravidla b) (formulace Red2) plyne $3b - 3a = 0$, tj. $a - b = 0$. Z pravidla zachování náboje c) dostaneme **stejnou** rovnici $a - b = 0$. S bilančními rovnicemi tří prvků tedy máme právě čtyři rovnice a jediná možná úprava, kterou lze ostatně z upravované rovnice snadno „odezřít“, je **$a = 1, b = 1, c = 1$ a $d = 2$** .

Závěr: $NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2 H_2O$

Příklad 19

Jeden ze způsobů průmyslové výroby vodíku založený na štěpení methanu vodní parou je popsán následující úhrnnou stechiometrickou rovnicí **R**:

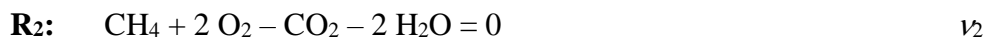


Zjistěte, zda je tato rovnice výsledkem současného průběhu dílčích reakcí **R₁** až **R₃**:

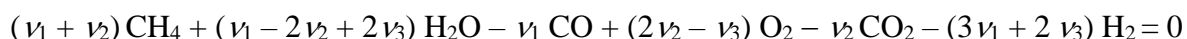


Řešení:

Jak jsme ukázali v kapitole 3.3, jde o to, najít stechiometrická čísla dílčích dějů ν_1 , ν_2 a ν_3 vyhovující rovnici $R = \nu_1 \cdot R_1 + \nu_2 \cdot R_2 + \nu_3 \cdot R_3$. Můžeme tedy psát:

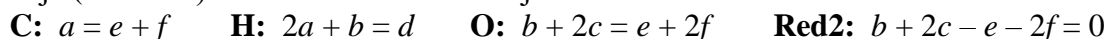


Rovnice R_1 až R_3 vynásobíme hledanými stechiometrickými čísly, sečteme a dostaneme:

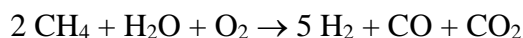
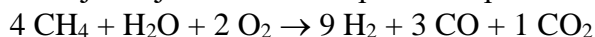


Z porovnání obecných stechiometrických koeficientů oxidu uhelnatého a uhlíkatého s jejich hodnotami v souhrnné rovnici **R** okamžitě plyne $\nu_1 = 9$ a $\nu_2 = 3$. Z porovnání koeficientů kyslíku pak dostaneme $5 = 2\nu_2 - \nu_3$ a odtud $\nu_3 = 1$. Další koeficienty mohou sloužit ke kontrole správnosti řešení a reakci **R** lze vyjádřit jako **$R = 9 \cdot R_1 + 3 \cdot R_2 - R_3$** .

Poznámka: Uvažme nyní obecně reakci $a CH_4 + b H_2O + c O_2 = d H_2 + e CO + f CO_2$. Na první pohled je zřejmé, že jde o případ $n < n_{koef}$. Bilancovat lze tři prvky a oxidačně redukční podmínku nejnáze vyjádříme jako Red2. Přitom si musíme být vědomi, že **skutečně** mění oxidační číslo **všechen** uhlík ($C^{-IV} \rightarrow C^{II}, C^{IV}$) a vodík ($H^I \rightarrow H^0$), ale **jen 2c** atomů kyslíku se redukuje ($O^0 \rightarrow O^{-II}$). Tak dostaneme následující rovnice:



Jak vidno, bilanční rovnice kyslíku a podmínka Red2 jsou stejné a k nalezení **šesti** koeficientů zbývají pouze **tři** rovnice. Proto je třeba dalších třech podmínek (rovníc), či tři koeficienty zvolit (viz rozbor případu $n < n_{koef}$ v kap. 3.2). Zvolíme koeficienty a, b, c , tím je určen i koeficient d a z bilancí uhlíku a kyslíku snadno najdeme koeficienty e, f . Pro každý poměr $a : b : c$ tak snadno dostaneme jinou jednoznačnou úpravu. Například:



Stejně tak jsme mohli najít např. první úpravu volbou $b : d : f = 1 : 9 : 1$, atd. Uvažovaná úhrnná reakce **skutečně** probíhá, v závislosti na počátečním složení reakční směsi, s rozdílnou stechiometrií. Složení odpovídající výše diskutované reakci **R** ($12 CH_4 + 5 H_2O + 5 O_2$) bylo

zvoleno pro konkrétní technologické uspořádání z praktických důvodů tak, aby úhrnný proces byl mírně exothermický. To proto, aby silně exothermická reakce **R₂** (tzv. „vnitřní spalování methanu“) probíhala ve vhodném rozsahu (její stechiometrické číslo ν_2 mělo vhodnou hodnotu), kdy optimálně přispívá k zajištění teploty potřebné pro efektivní průběh hlavní produkční reakce vodíku **R₁**. Pokud by se uplatňovala více (ν_2 by bylo vyšší než optimální), „topila“ by více než třeba a systém by bylo nutno chladit. Následkem velké spotřeby methanu v reakci **R₂** by rovněž došlo k omezení průběhu reakce **R₁** (menší ν_1). Jde tedy o **případ $n < n_{koef}$** , kdy chemické zkušenosti vyhovuje i **více** jednoznačných úprav stechiometrické rovnice.

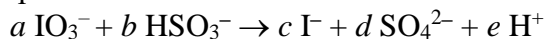
Závěr: $R = 9 \cdot R_1 + 3 \cdot R_2 + R_3$

Příklad 20

Jodičnan je ve vodném roztoku redukován hydrogensířičitanem. Vzniká jodid, síran a dochází k oxygelení reakční směsi. Napište stechiometrickou rovnici reakce.

Řešení:

Ze zadání plyne iontový zápis reakce $\text{IO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$. Píšeme:



Lze nezávisle bilancovat čtyři prvky, oxidační čísla mění všechna síra a jod ($\text{S}^{\text{IV}} \rightarrow \text{S}^{\text{VI}}$, $\text{I}^{\text{V}} \rightarrow \text{I}^{-1}$), rovnice je v iontové formě a z pravidel *a*), *b*) a *c*) plyne šest podmínek. Opět se zdá, že jde o případ $n > n_{koef}$, kdy rovnici nelze upravit. Protože *a* atomů jodu snižuje oxidační číslo o šest jednotek a *b* atomů síry oxidační číslo o dvě jednotky zvyšuje, můžeme dle pravidla *b*) (formulace Red1) psát: $\Sigma^- = 6a$, $\Sigma^+ = 2b$ a $3a = b$, resp. $a/b = 1/3$. Z bilance síry vidíme, že $b = d$. Bilanci kyslíku $3a + 3b = 4d$ můžeme proto vyjádřit jako $3a + 3b = 4b$, tj. $3a = b$. Bilanční rovnice kyslíku je tedy shodná s podmínkou Red1, ve skutečnosti máme právě **pět** rovnic a stechiometrickou rovnici lze jednoznačně upravit. Dle zlomku položíme $a = 1$, $b = 3$, levá strana rovnice je plně určena a z pohledu na pravou stranu okamžitě máme $c = 1$, $d = 3$ a $e = 3$. Uzavíráme: $a = 1$, $b = 3$, $c = 1$, $d = 3$, $e = 3$.

Závěr: $\text{IO}_3^- + 3 \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + 3 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$

3.5 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

V rovnicích doplňte chybějící látky označené otazníkem a najděte stechiometrické koeficienty.

- $\text{ZnI}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{ZnH}_2 + \text{LiI} + \text{AlH}_3$
 - $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4$
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + ? + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2] + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Ag}^+ + \text{HCOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{HCOO}^- + ?$
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaCrO}_4 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{VO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{C}_3\text{O}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$
 - $\text{KBrO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{KBr} + \text{CO}_2$
- $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}[\text{BF}_4] + \text{H}_3\text{BO}_3$
 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{COCl}_2$

- d) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{AsS}_3^{3-} + \text{AsO}_3^{3-} + ?$
 e) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + ?$
 f) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{AlF}_6] + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{HNO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$
 h) $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{AsS}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$
3. a) $\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ Do stavu O^0 přechází výlučně kyslík, jehož původní stav byl O^{-1} .
 c) $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
 d) $\text{I}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}^{3+} + ?$
 e) $\text{AsO}_3^{3-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{Mn}^{2+} + ?$
 f) $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + ?$
 g) $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{CsOH} \rightarrow \text{CsH}_5(\text{SeO}_3)_3 + ?$
 h) $\text{CS}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$
 i) $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu} + ? + \text{H}_2\text{O}$
4. a) $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + ?$
 b) $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow ? + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{CaO} + \text{Al} \rightarrow \text{Ca} + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
 e) $\text{Se} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{NO}$
 f) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{IO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{IO}_6^{3-} + \text{SO}_4^{2-} + ?$
 g) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
 h) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
 i) $\text{Au} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-$
5. a) $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlO}_3 + ? + \text{CO}_2$
 b) $\text{Na}_3\text{AlO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$
 c) $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BF}_3 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{CO} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 e) $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KAlO}_2 + \text{CO}_2$
 f) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + ? \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + ?$
 h) $\text{BaO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}_2$
 i) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
6. a) $\text{ClO}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^- + ?$
 b) $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{AuCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + ? + \text{NaCl}$
 d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{SeO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Se} + \text{N}_2 + ?$
 f) $\text{Br}_2 + \text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$
 g) $\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
 h) $\text{CrCl}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{Al} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{Zn}$

7. Napište rovnici reakce kyseliny dusičné s kyselinou chlorovodíkovou, při které vzniká chlorid nitrosylu a chlor.
8. a) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{ReCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{HReO}_4 + \text{HCl}$
 d) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + ?$
 e) $\text{FeS}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O}$
 f) $\text{NO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + ?$
 h) $\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + \text{AsS}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
9. a) $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + ?$
 b) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaNO}_2 + ?$
 c) $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + ?$
 d) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + ? \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{MgO} + \text{Si} + \text{CaO} \rightarrow \text{Mg} + \text{CaSiO}_3$
 f) $\text{As} + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{As}_2\text{S}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$
 h) $\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}_2 + ?$
 i) $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
10. a) $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6 + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_3 + \text{Al}(\text{BH}_4)_3$
 b) $\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
 d) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_3\text{Br}_8 \rightarrow \text{NaBr} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$
 e) $\text{KMnO}_4 + (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 f) $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{SrCrO}_4 + \text{CH}_3\text{COOK} + \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{Ba} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{NH}_2)_2 + ?$
 h) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + ?$
11. Rozpuštěním selenu v koncentrované kyselině dusičné vzniká kyselina seleničitá H_2SeO_3 a oxid dusnatý. Napište rovnici reakce.
12. a) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBiO}_3 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Si} + \text{CaO} \rightarrow \text{V} + \text{CaSiO}_3$
 c) $\text{CHBr}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{NaBr} + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_4 + \text{CO} + \text{CaSiO}_3$
 e) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
 f) $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow ? + \text{NH}_4\text{Br}$
 g) $\text{PbS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4 + ?$
 h) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + ? + \text{H}_2\text{O}$
13. a) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNH}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{KNO}_3$
 b) $\text{Na}_2\text{S}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$

- c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+$
 e) $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 f) $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KIO}_4 + ?$
 g) $\text{SO}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{SO}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 h) $\text{Se} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HCl}$
 i) $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF} + \text{O}_2$

14. Chlornany poskytují reakcí s chlorovodíkem chloridy a chlor. Napište rovnici děje.

- 15.** a) $\text{NaCl} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + ? + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{GeO} + \text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow \text{GeCl}_4 + \text{CO}$
 c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{Mo} + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{CO}$
 e) $\text{As}_4\text{O}_6 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 f) $\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{KClO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + ? + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 h) $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + ?$
 i) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al} \rightarrow ? + \text{Al}_2\text{O}_3$

- 16.** a) $\text{NaBH}_4 + \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{NaBF}_4 + \text{B}_2\text{H}_6 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
 b) $\text{SnO}_2 + \text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SnS}_3 + ? + \text{CO}_2$
 c) $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{Na}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + ?\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{CO}_2$
 f) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{NH}_4\text{SH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Mn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
 h) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{S} + ? \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{Cl}_2 + ? \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

- 17.** a) $\text{CaCl}(\text{ClO}) + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}]_6 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{HCl} + \text{PbO}_2 \rightarrow ? + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 e) $\text{P}_4 + \text{Ca}(\text{ClO}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{HClO}$
 f) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{FeCr}_2\text{O}_7 + ? + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$
 h) $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Al} \rightarrow \text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$
 i) $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$

18. Thiosíran a chlor v zásaditém prostředí poskytují chlorid a síran. Napište rovnici reakce.

- 19.** a) $\text{Cu}_3\text{N} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$
 b) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{KNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

- f) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + \text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{FeSO}_4 + \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
h) $\text{CuFeS}_2 + ? \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{FeO}$
i) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 20.** a) $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + ? + \text{CO}_2$
b) $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{Ag} + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
c) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + ? + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{NaHSO}_3 + \text{Zn} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
f) $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + ? \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{NH}_3$
h) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{MnO}_4^- + \text{NO} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- 21.** a) $\text{K}_2\text{TaF}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$
b) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 + ? + \text{H}_2\text{O}$
c) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{KCl}$
d) $\text{KHF}_2 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_3\text{F} + \text{K}_2\text{SO}_4$
e) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HF} + \text{NaF} \rightarrow \text{Na}_3\text{SbF}_6 + \text{H}_2\text{O}$
f) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{Sn} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{H}_2$
h) $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + ? + \text{H}^+$
i) $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 22.** a) $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow ? + \text{H}_2\text{O}$
c) $\text{I}^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{MnO}_2 + \text{OH}^-$
d) $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{Zn} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + ?$
f) $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
h) $\text{SO}_3^{2-} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Se} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{F}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{OF}_2 + \text{F}^- + ?$
- 23.** a) $\text{KClO}_3 + (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{CO}_2 + \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CuO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O}$
c) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + ? + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{IO}_4^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
f) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{HSO}_3^- + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
h) $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{OH}^- \rightarrow ? + \text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{VO}_3^- + \text{SO}_2 + ? \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 24.** a) $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
b) $\text{HSO}_3^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

- c) $\text{SnCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnS}_2 + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ? + \text{MnSO}_4 + \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{Se} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{Se} + \text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
f) $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{VO}_3^- + \text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{V}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
h) $\text{Cr}^{3+} + \text{O}_2^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + ? + \text{H}_2\text{O}$
- 25.** a) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{HCl}$
b) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + ?$
c) $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$
e) $\text{AsCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 + \text{HCl}$
f) $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SbOCl} + ?$
g) $\text{MnO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
h) $\text{MnO}_2 + \text{SCN}^- + ? \rightarrow (\text{SCN})_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{Mn}^{2+} + \text{BiO}_3^- + ? \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- 26.** a) $\text{P}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_2^-$
b) $\text{NaClO} \rightarrow ? + \text{NaClO}_3$
c) $\text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$
e) $\text{HgCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + ?$
f) $\text{Fe}^{2+} + \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + \text{OH}^-$
h) $\text{Pb}^{2+} + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
i) $\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 27.** a) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{Mn}^{2+} + \text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$
c) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
d) $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + ?$
e) $\text{Al} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + ?$
f) $\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCrO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
h) $\text{Hg}_2^{2+} + ? \rightarrow \text{Hg} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + ?$
- 28.** a) $\text{I}^- + \text{NO}_2^- + ? \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + ? + \text{H}_2\text{O}$
c) $\text{AsO}_4^{3-} + \text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + ? + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{SO}_3\text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{SO}_3\text{S}^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
f) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HCl}$
g) $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + ?$
h) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Hg}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Ba}_3\text{N}_2 + \text{NH}_3$

29. a) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + ? \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$
 b) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + ? \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3) + \text{HNO}_3$
 c) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + ? \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3$
 d) $\text{As}_2\text{S}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$
 e) $\text{Sb}_2\text{S}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$
 f) $\text{SnO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + ?$
 g) $\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{POCl}_3$
 h) $\text{HNO}_2 + \text{I}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO} + ? + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{S}_4\text{N}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{NH}_3$
30. a) $\text{Se} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Se}^{2-} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{Na}[\text{BH}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{NaHSO}_4$
 c) $\text{Be} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ? + [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$
 d) $\text{AsH}_3 + \text{AgNO}_3 + ? \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HNO}_3$
 e) $\text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 f) $\text{CaAl}_2\text{H}_8 + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlH}_3 + \text{CaCl}_2$
 g) $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5 + ?$
 h) $\text{SCl}_2 + \text{NaF} \rightarrow \text{SF}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{NaCl}$
 i) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + ? \rightarrow \text{S}_5\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
31. Vyjádřete reakci R pomocí dílčích reakcí R_1 , R_2 a R_3 .
 $R: \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $R_2: \text{S} + 3/2 \text{O}_2 = \text{SO}_3$
 $R_1: 3/2 \text{O}_2 + 2 \text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3$ $R_3: 2 \text{Al} + 3 \text{S} + 6 \text{O}_2 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
32. a) $\text{As}_4\text{O}_6 + \text{HCl} + \text{Cu} \rightarrow \text{As} + \text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH} + \text{N}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{As}_4\text{O}_6 + \text{KHCO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{As}_4\text{O}_{10} + \text{KI} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{Cu} + \text{SeOCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{SeO}_2 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$
 f) $\text{MnO}_2 + (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ? + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{SO}_2\text{F}_2 + ? \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$
 h) $\text{SOClF} + \text{S}_2\text{F}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{S}_2\text{F}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2$
 i) $\text{NaOH} + \text{I}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
33. a) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{KNO}_3$
 b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{PbO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + ?$
 d) $\text{AlCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KCl}$
 e) $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6 + \text{NaCl}$
 f) $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + ?$
 g) $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_5\text{IO}_6 + \text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$
 h) $\text{Ag}_5\text{IO}_6 + ? + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{AgCl} + \text{O}_2$
 i) $\text{I}_2^+ + \text{SO}_3\text{F}^- \rightarrow \text{I}(\text{SO}_3\text{F})_3 + \text{I}_3^+$
34. a) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{Au} + \text{KCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{KOH}$
 c) $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + ?$

- d) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + ?$
 e) $\text{KNO}_3 + ? + \text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{N}_2 + \text{CO}_2$
 f) $\text{KSCN} + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{LuCl}_3 + \text{SO}_2$
 h) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{CO}$
 i) $\text{GeO}_2 + \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{GeF}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

35. a) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + ?$
 b) $\text{CuSO}_4 + \text{KCN} \rightarrow \text{CuCN} + (\text{CN})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
 c) $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$
 e) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
 f) $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 \rightarrow ? + \text{CaS}$
 g) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CrO}_3$
 h) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$
 i) $\text{ReF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HReO}_4 + \text{ReO}_2 + \text{HF}$

36. a) $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4 + \text{KIO}_3 \rightarrow \text{KI} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{SnCl}_2 + \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Au} + \text{HCl}$
 c) $\text{KClO}_3 + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{KBrF}_4 + \text{Br}_2 + \text{O}_2 + \text{ClO}_2\text{F}$
 d) $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} + ? + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
 f) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{ReCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{HReO}_4 + \text{HCl}$
 h) $\text{NH}_4\text{TcO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{TcO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 i) $\text{RuO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{RuO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

37. Vyjádřete reakci vzniku plynného jodovodíku R pomocí dílčích reakcí R_1 až R_6 .

- R : $1/2 \text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{I}_2 (\text{g}) = \text{HI} (\text{g})$
 R_1 : $1/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{KI} (\text{aq}) = \text{KCl} (\text{aq}) + 1/2 \text{I}_2 (\text{g})$
 R_2 : $1/2 \text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{HCl} (\text{g})$
 R_3 : $\text{HCl} (\text{g}) + (\text{aq}) = \text{HCl} (\text{aq})$
 R_4 : $\text{KOH} (\text{aq}) + \text{HCl} (\text{aq}) = \text{KCl} (\text{aq})$
 R_5 : $\text{KOH} (\text{aq}) + \text{HI} (\text{aq}) = \text{KI} (\text{aq})$
 R_6 : $\text{HI} (\text{g}) + (\text{aq}) = \text{HI} (\text{aq})$

Při řešení nezapomínejte, že plynný chlorovodík a jodovodík $\text{HCl} (\text{g})$ $\text{HI} (\text{g})$ je nutno považovat za jiné látky, než jsou jejich vodné roztoky $\text{HCl} (\text{aq})$ resp. $\text{HI} (\text{aq})$. Symbol aq v rovnicích R_3 a R_6 znamená nadbytek vody, v níž se plyny rozpouštějí.

38. a) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{MnO}_2 + \text{O}_2$
 b) $\text{Br}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{AsO}_3^{3-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{MnO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + ? + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 f) $\text{KIO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ? + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 g) $\text{Ag} + \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{NaOH}$
 h) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{NaCN} \rightarrow \text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + ?$
 i) $[\text{Au}(\text{CN})_4]^- + \text{Zn} + \text{CN}^- \rightarrow \text{Au} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

39. Sulfan je v kyselém prostředí oxidován manganistanem draselným. Pro reakci lze psát následující rovnice, které vyhovují zákonu zachování jader.

- a) $2 \text{KMnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$
- b) $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{S} + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- c) $2 \text{KMnO}_4 + 8 \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 9 \text{S} + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$
- d) $4 \text{KMnO}_4 + 7 \text{H}_2\text{S} + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6 \text{S} + 4 \text{MnSO}_4 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$

Ověřte, zda tyto rovnice vyhovují pravidlu *b*) (redukčně oxidační podmínce). Jestliže ano, proč existuje větší počet formálně správných řešení? Které z nich je správné?

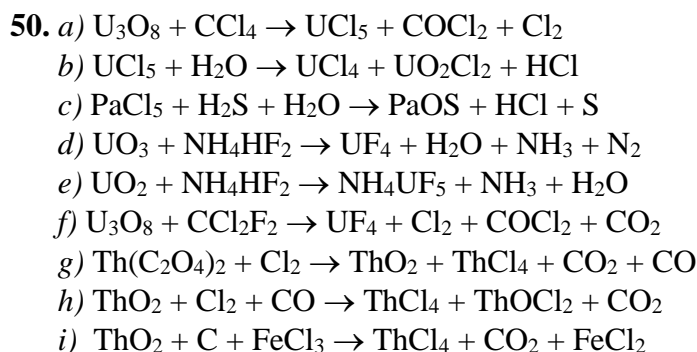
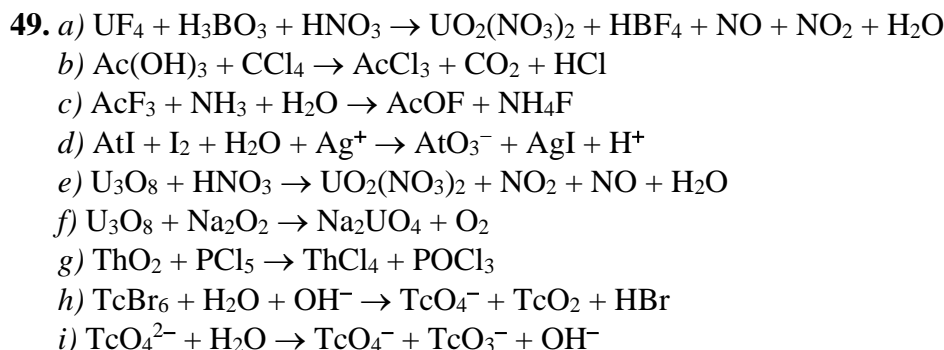
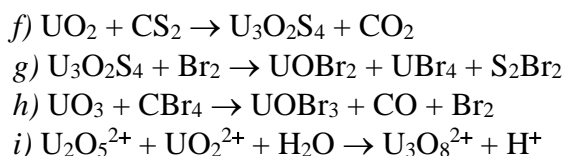
40. a) $\text{Na} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2$
b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{COOH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
c) $\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$
d) $\text{ZnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow ? + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
f) $\text{Pb}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Sb}_4\text{O}_6 + \text{NaCl} + \text{CO}_2$
h) $\text{CuCN} + \text{FeCl}_3 \rightarrow (\text{CN})_2 + \text{CuCl} + \text{FeCl}_2$
i) $\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

41. a) $\text{NaIO}_3 + \text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
b) $\text{CuI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
c) $\text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow ? + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaI} + ?$
e) $\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuI} + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
f) $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + ?$
g) $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$
h) $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CH}_4$
i) $\text{NaNO}_3 + \text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2$

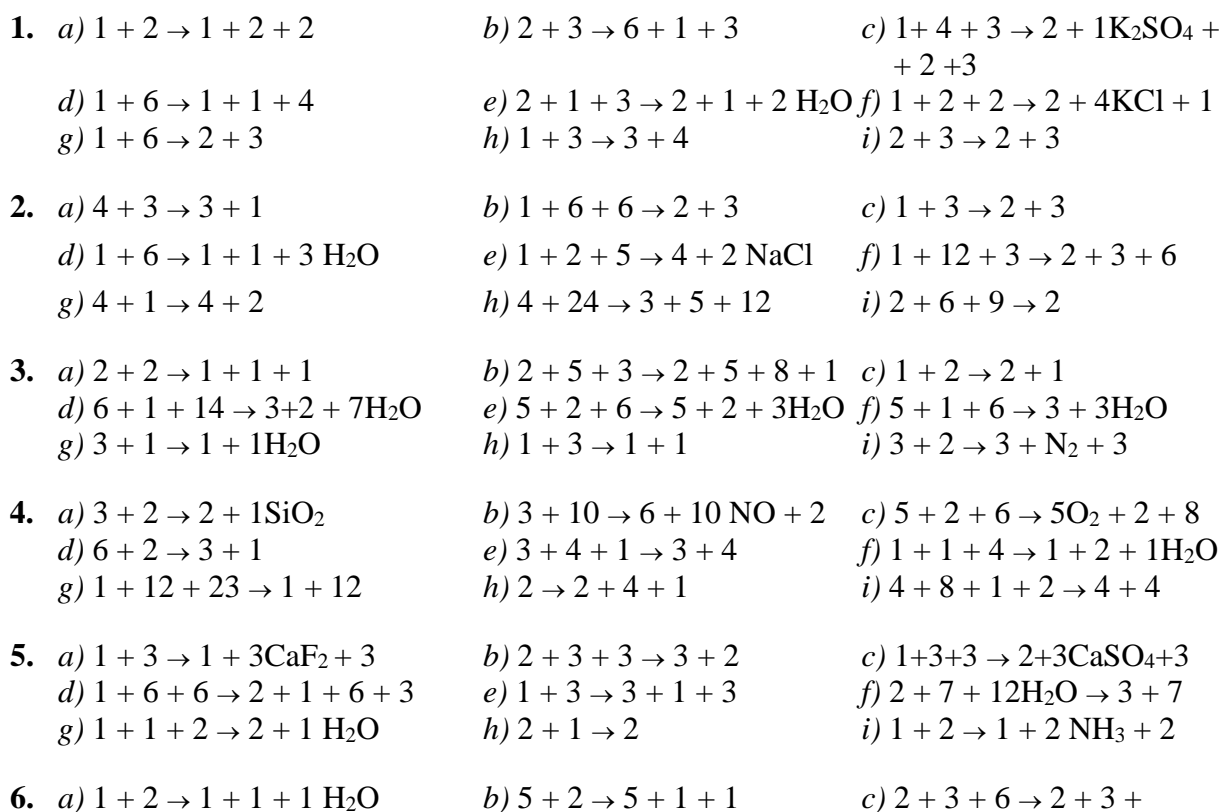
42. a) $\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow ?$
b) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + ?$
c) $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ? + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{BCl}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow ? + \text{SO}_2\text{Cl}_2$
e) $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$
f) $\text{CaF}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{CaS} + \text{KF} + \text{CO}$
g) $\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{NaCl}$
h) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN} + ?$
i) $\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}$

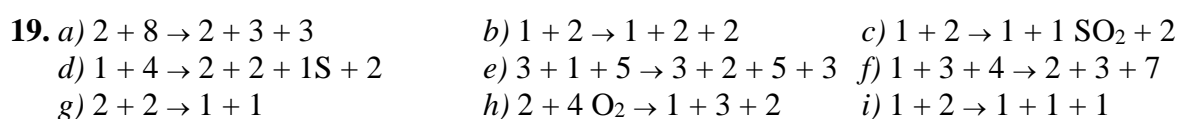
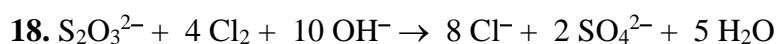
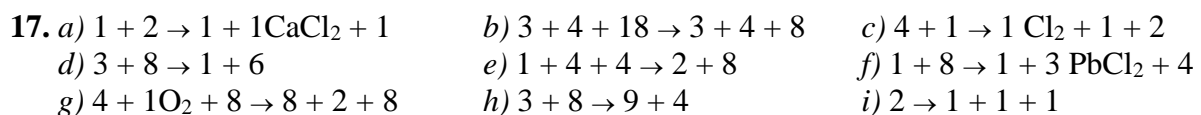
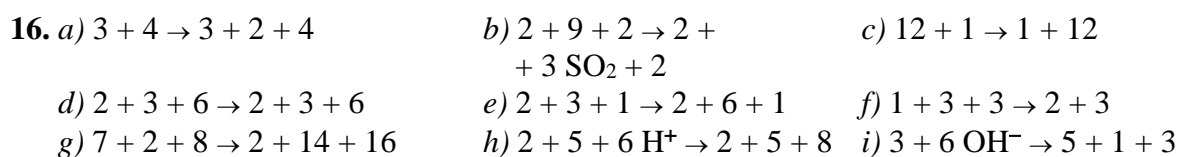
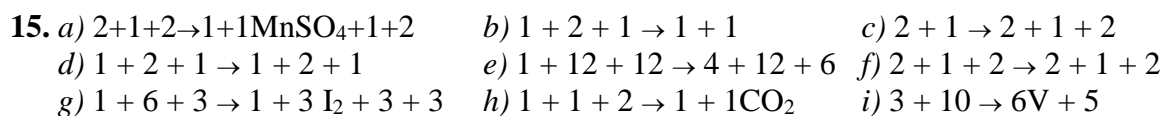
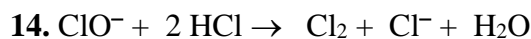
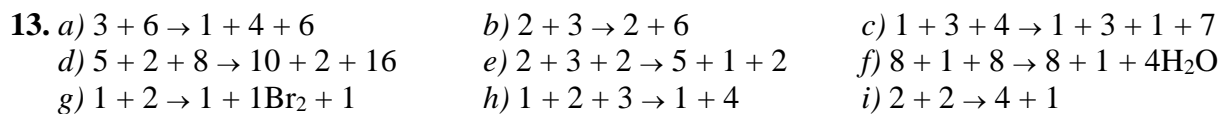
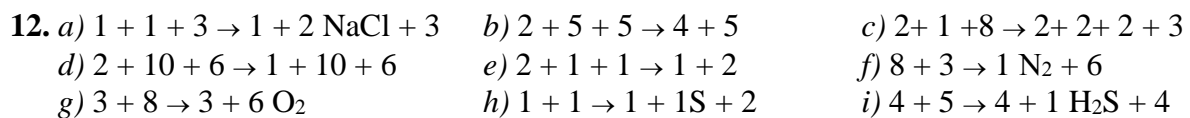
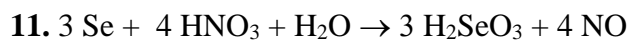
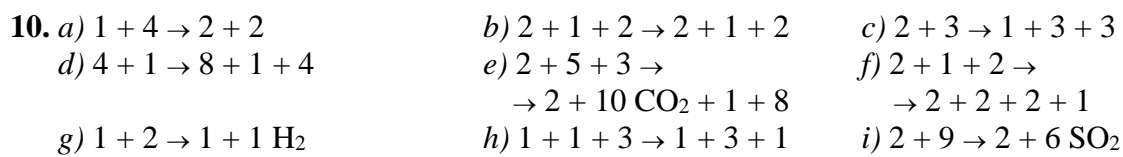
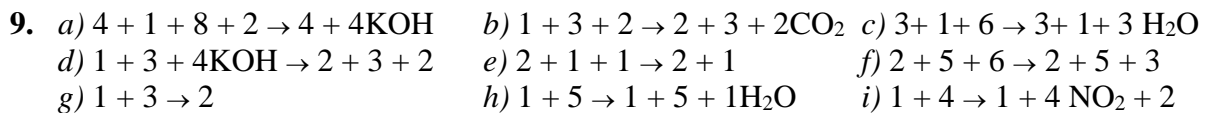
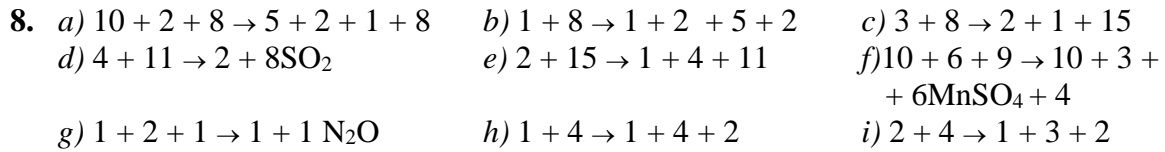
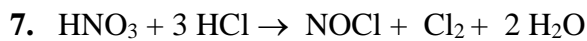
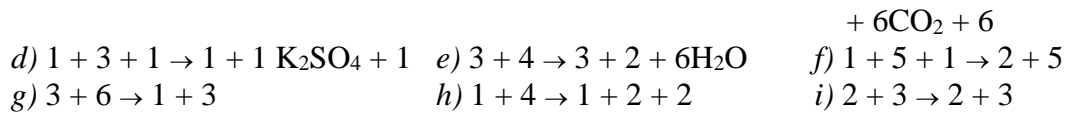
43. a) $\text{CuCN} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + \text{Fe}^{2+} + (\text{CN})_2$
b) $\text{K}_2[\text{SiF}_6] + \text{Al} \rightarrow \text{Si} + \text{K}[\text{AlF}_4] + \text{K}_2[\text{AlF}_5]$
c) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4 + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{NaN}_3 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClN}_3 + \text{NaOH}$
e) $\text{NH}_3 + \text{Na} \rightarrow \text{NaNH}_2 + ?$
f) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
g) $? + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{PH}_3$
h) $\text{As}^{5+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S} + \text{H}^+$

- i)* $\text{NO}_3^- + \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{CrO}_4^{2-} + \text{CO}_2$
- 44.** *a)* $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$
b) $\text{Al} + \text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
c) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$
e) $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{TiN} + \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
f) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{COOH})_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{COO})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
g) $\text{MoS}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$
h) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 45.** *a)* $\text{U}^{4+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+$
b) $\text{Am}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AmO}_2^{2+} + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$
c) $\text{PuO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{3+} + \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}^{3+} + \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}^+$
e) $\text{AmO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Am}^{3+} + \text{AmO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
f) $\text{U} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2 + \text{UH}_3$
g) $\text{UH}_3 + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ + \text{H}_2$
h) $\text{NpO}_2^+ + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
i) $\text{AmO}_2 + \text{AlBr}_3 \rightarrow \text{AmBr}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2$
- 46.** *a)* $\text{UO}_3 + \text{SOCl}_2 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaUCl}_6 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$
b) $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{U} + \text{I}_2 \rightarrow \text{UOI}_2$
c) $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{NpO}_2^+ + \text{AmO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{UI}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{UOI}_2 + \text{SbI}_3$
f) $\text{Np}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NpO}_2^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$
g) $\text{NpO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}_2^{2+} + \text{Np}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$
h) $\text{Bk} + \text{BkBr}_3 \rightarrow \text{BkBr}_2$
i) $\text{UF}_6 + \text{HBr} \rightarrow \text{UF}_5 + \text{Br}_2 + \text{HF}$
- 47.** *a)* $\text{UO}_2 + \text{VO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{UO}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + \text{OH}^-$
c) $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{UO}_3 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{UCl}_5 + \text{COCl}_2 + \text{Cl}_2$
e) $\text{AmO}_2 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{AmCl}_2 + \text{COCl}_2 + \text{Cl}_2$
f) $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + \text{OH}^- + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_2\text{UO}_4 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
g) $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
h) $\text{PuF}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{HF}$
i) $\text{PuO}_2 + \text{AlI}_3 \rightarrow \text{PuI}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{I}_2$
- 48.** *a)* $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + \text{H}^+$
b) $\text{UO}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + \text{NH}_3$
c) $\text{UO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{NpO}_2 + \text{H}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{NpF}_3 + \text{H}_2\text{O}$
e) $\text{NpO}_2 + \text{AlBr}_3 \rightarrow \text{NpBr}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$



3.6 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ KE 3. KAPITOLE.





20. a) $4 + 7 + 8 \rightarrow 8 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8$ b) $2 + 11 + 11 \rightarrow 2 + 6 + 11 + 8$ c) $2 \rightarrow 1 + 1 + 2 \text{NH}_3 + 5$
d) $4 + 1 + 1 \rightarrow 2 + 1 + 2$ e) $3 + 2 \rightarrow 4 + 3$ f) $1 + 5 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 + 9$
g) $4 + 1 + 7 + 6 \rightarrow 4 + 1$ h) $1 \rightarrow 1 + 1 + 4$ i) $3 + 5 + 4\text{H}^+ \rightarrow 3 + 5 + 2$
21. a) $2 + 2 + 5 \rightarrow 1 + 2 + 14$ b) $2 + 6 \rightarrow 1 + 4 \text{KNO}_3 + 3$ c) $4 + 3 \rightarrow 1 + 12$
d) $2 + 4 + 1 \rightarrow 4 + 1$ e) $1 + 6 + 6 \rightarrow 2 + 3$ f) $10 + 6 + 1 \rightarrow 1 + 19 + 1$
g) $1 + 2 + 1 \rightarrow 1 + 2$ h) $1 + 1 + 1 \rightarrow 1 + 1 \text{Cu} + 2$ i) $1 + 1 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 1$
22. a) $1 + 1 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 1$ b) $2 + 3 + 4 \rightarrow 5 \text{MnO}_2 + 2$ c) $1 + 2 + 1 \rightarrow 1 + 2 + 2$
d) $1 + 1 \rightarrow 1 + 1 + 2 + 1$ e) $1 + 2 + 2 \rightarrow 1 + 1 \text{H}_2$ f) $2 + 5 + 6 \rightarrow 5 + 2 + 9$
g) $1 + 4 + 10 \rightarrow 2 + 8 + 5$ h) $2 + 1 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 1$ i) $2 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 1 \text{H}_2\text{O}$
23. a) $2 + 1 + 2 \rightarrow 2 + 2 + 2 + 2$ b) $1 + 2 \rightarrow 1 + 1$ c) $5 + 1 + 8 \rightarrow 5 + 1 + 4$
d) $1 + 2 + 2 \rightarrow 1 + 1\text{I}_2 + 1$ e) $1 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 2$ f) $3 + 2 \rightarrow 3 + 2 + 6$
g) $5 + 2 \rightarrow 3 + 2 + 1 + 1$ h) $1 + 2 \rightarrow 1 \text{ClO}_3^- + 1 + 1$ i) $2 + 1 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 + 1 + 2$
24. a) $2 + 3 + 1 \rightarrow 2 + 3 + 2$ b) $3 + 1 + 8 \rightarrow 3 + 2 + 12$ c) $6 + 2 + 8 \rightarrow 1 + 5 + 4$
d) $1 + 2 + 4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2 + 2 + 4$ e) $3 + 6 \rightarrow 2 + 1 + 3$ f) $6 + 3 \rightarrow 4 + 2 + 3 + 2$
g) $2 + 3 + 12 \rightarrow 2 + 3 + 6$ h) $2 + 3 + 4 \rightarrow 2 + 2$ i) $1 + 3 + 8 \rightarrow 2 + 3 \text{S} + 7$
25. a) $2 + 1 \rightarrow 1 + 1 + 2$ b) $1 + 3 \rightarrow 2 + 3\text{CaSO}_4$ c) $2 \rightarrow 1 + 2 + 1$
d) $1 + 1 \rightarrow 1 + 1$ e) $2 + 3 \rightarrow 1 + 6$ f) $1 + 1 \rightarrow 1 + 2 \text{HCl}$
g) $3 + 1 + 6 \rightarrow 3 + 1 + 3$ h) $1 + 2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 1 + 1 + 2$ i) $2 + 5 + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 + 5 + 7$
26. a) $1 + 3 + 3 \rightarrow 1 + 3$ b) $3 \rightarrow 2 \text{NaCl} + 1$ c) $3 + 6 \rightarrow 1 + 5 + 3$
d) $4 \rightarrow 3 + 1$ e) $2 + 1 \rightarrow 1 + 2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ f) $2 + 1 + 8 \rightarrow 2 + 3 + 12$
g) $3 + 2 \rightarrow 2 + 1 + 4$ h) $1 + 1 + 1 \rightarrow 1 + 1 + 2$ i) $1 + 1 + 2 \rightarrow 1 + 1 + 1$
27. a) $4 + 2 + 6 \rightarrow 3 + 5$ b) $2 + 5 + 4 \rightarrow 2 + 10 + 2$ c) $3 + 2 \rightarrow 2 + 1 + 4$
d) $1 + 1 \rightarrow 1 + 1 \text{HNO}_3$ e) $2 + 2 + 6 \rightarrow 2 + 3 \text{H}_2$ f) $2 + 2 + 2 \rightarrow 2 + 1 + 1 + 1 + 2$
g) $1 + 2 \rightarrow 2 + 1$ h) $1 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 1 + 1 + 1$ i) $1 + 2 \rightarrow 1 + 2 \text{H}_2$
28. a) $2 + 2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 1 + 2 + 6$ b) $4 + 10 \rightarrow 1 + 4 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3$ c) $+ 4 + 11 \rightarrow 1 + 4 \text{Zn}^{2+} + 4$
d) $1 + 2 \rightarrow 1 + 1 + 3$ e) $1 + 4 + 10 \rightarrow 8 + 2 + 5$ f) $1 + 2 \rightarrow 1 + 4$
g) $1 + 1 \rightarrow 1 + 1\text{H}_2\text{O}_2$ h) $1 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 1$ i) $3 \rightarrow 1 + 4$
29. a) $1 + 1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 + 1$ b) $1 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 + 2$ c) $1 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 + 3$
d) $1 + 3 \rightarrow 2$ e) $1 + 3 \rightarrow 2$ f) $1 + 2 \rightarrow 1 + 1\text{H}_2\text{O}$
g) $1 + 6 \rightarrow 10$ h) $2 + 2 + 2 \rightarrow 2 + 1 \text{I}_2 + 4$ i) $1 + 6 + 3 \rightarrow 1 + 2 + 4$
30. a) $3 + 6 \rightarrow 2 + 1 + 3$ b) $2 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 2$ c) $1 + 2 + 2 \rightarrow 1 \text{H}_2 + 1$
d) $1 + 6 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 + 1 + 6$ e) $7 + 1 \rightarrow 1 + 2$ f) $3 + 2 \rightarrow 8 + 3$
g) $4 + 5 \rightarrow 1 + 10 \text{HCl}$ h) $3 + 4 \rightarrow 1 + 1 + 4$ i) $5 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 + 3$
31. Reakce R je dána následující kombinací dílčích reakcí: $R = R_3 - R_1 - 3 \cdot R_2$.
32. a) $1 + 12 + 12 \rightarrow 4 + 12 + 6$ b) $4 + 4 + 1 \rightarrow 4 + 1 + 5$ c) $2 + 5 + 6 \rightarrow 2 + 2 + 3 + 2$
d) $1 + 8 + 4 \rightarrow 1 + 8 + 8 + 4$ e) $3 + 4 \rightarrow 3 + 2 + 1$ f) $1 + 1 + 1 \rightarrow 1\text{MnSO}_4 + 2 + 2$

- g) $1 \text{ Ca}_3\text{P}_2 + 6 \rightarrow 3 + 2$ h) $2 + 5 \rightarrow 1 + 2 + 10$ i) $3 + 2 + 5 \rightarrow 3 + 2 + 5$
- 44.** a) $4+15+16+14 \rightarrow 4+8+16$ b) $3 + 3 \rightarrow 1 + 1 + 3 + 6$ c) $2 + 3 + 2 \rightarrow 2 + 6$
d) $1 + 5 + 6 \rightarrow 2 + 10$ e) $6 + 32 \rightarrow 6 + 1 + 24$ f) $1 + 6 \rightarrow 2 + 3 + 6$
g) $2 + 6 + 9 \rightarrow 2 + 4 + 6$ h) $1 + 4 \rightarrow 2 + 1 + 2$ i) $2 + 4 \rightarrow 1 + 2 + 3$
- 45.** a) $5 + 2 + 2 \rightarrow 5 + 2 + 4$ b) $2 + 3 + 4 \rightarrow 2 + 6 + 2$ c) $3 + 4 \rightarrow 1 + 2 + 2$
d) $3 + 2 \rightarrow 2 + 1 + 4$ e) $3 + 4 \rightarrow 1 + 2 + 2$ f) $7 + 6 \rightarrow 3 + 4$
g) $2 + 12 + 4 \rightarrow 12 + 2 + 8 + 3$ h) $2 + 3 + 1 \rightarrow 2 + 1 + 1$ i) $6 + 8 \rightarrow 6 + 4 + 3$
- 46.** a) $2 + 6 + 2 \rightarrow 2 + 1 + 5$ b) $1 + 5 + 8 \rightarrow 8$ c) $1 + 6 \rightarrow 2 + 3 + 3 + 13$
d) $2 + 1 + 4 \rightarrow 2 + 1 + 2$ e) $3 + 1 \rightarrow 3 + 2$ f) $1 + 1 + 2 \rightarrow 1 + 1 + 4$
g) $2 + 4 \rightarrow 1 + 1 + 2$ h) $1 + 2 \rightarrow 3$ i) $2 + 2 \rightarrow 2 + 1 + 2$
- 47.** a) $1 + 2 + 4 \rightarrow 1 + 2 + 2$ b) $2 + 1 + 6 + 2 \rightarrow 2 + 4$ c) $2 + 1 + 6 + 12 \rightarrow 6 + 6$
d) $2 + 6 \rightarrow 2 + 6 + 1$ e) $1 + 2 \rightarrow 1 + 2 + 1$ f) $1 + 4 + 2 \rightarrow 1 + 3 + 2$
g) $2 + 6 + 2 \rightarrow 6 + 1 + 1 + 7$ h) $4 + 1 + 6 \rightarrow 4 + 12$ i) $6 + 8 \rightarrow 6 + 4 + 3$
- 48.** a) $1 + 4 + 2 \rightarrow 3 + 4$ b) $2 + 3 \rightarrow 1 + 2$ c) $2 + 4 \rightarrow 1 + 1 + 6$
d) $2 + 1 + 6 \rightarrow 2 + 4$ e) $3 + 4 \rightarrow 3 + 2$ f) $3 + 2 \rightarrow 1 + 2$
g) $1 + 6 \rightarrow 2 + 1 + 2$ h) $2 + 4 = 2 + 4 + 5$ i) $1 + 1 + 1 \rightarrow 1 + 2$
- 49.** a) $2 + 2 + 6 \rightarrow 2 + 2 + 1 + 1 + 5$ b) $2 + 3 \rightarrow 2 + 3 + 6$ c) $1 + 2 + 1 \rightarrow 1 + 2$
d) $1 + 2 + 3 + 5 \rightarrow 1 + 5 + 6$ e) $2 + 14 \rightarrow 6 + 1 + 1 + 7$ f) $1 + 3 \rightarrow 3 + 1$
g) $1 + 2 \rightarrow 1 + 2$ h) $3 + 8 + 2 \rightarrow 2 + 1 + 18$ i) $2 + 1 \rightarrow 1 + 1 + 2$
- 50.** a) $2 + 16 \rightarrow 6 + 16 + 1$ b) $2 + 2 \rightarrow 1 + 1 + 4$ c) $2 + 3 + 2 \rightarrow 2 + 10 + 1$
d) $3 + 6 \rightarrow 3 + 9 + 4 + 1$ e) $2 + 5 \rightarrow 2 + 3 + 4$ f) $1 + 6 \rightarrow 3 + 2 + 4 + 2$
g) $4 + 4 \rightarrow 2 + 2 + 12 + 4$ h) $2 + 3 + 3 \rightarrow 1 + 1 + 3$ i) $1 + 1 + 4 \rightarrow 1 + 1 + 4$

4 Složení látek a jejich soustav.

Složení látkové soustavy lze udat taxativním výčtem absolutního množství každé její složky. Takový popis závisí na velikosti soustavy. Je však známo, že průběh chemických reakcí a jejich výsledek závisí především na poměrech množství jednotlivých složek vůči velikosti soustavy (tj. jejich koncentracích), zatímco vliv samotné velikosti soustavy je podružný. Proto se složení látkových soustav vyjadřuje pomocí relativních (poměrných) koncentračních veličin.

4.1 KONCENTRAČNÍ VELIČINY.

Molární (též látkový) zlomek látky A x_A nebo $x(A)$ je definován rovnicí **16**, kde n_A (mol) je látkové množství látky A v soustavě přítomné a $n_s = \sum n_i$ je součet látkových množství všech složek soustavy - tj. celkové látkové množství.

$$x_A = n_A / n_s = n_A / \sum n_i \quad \mathbf{16}$$

Součet molárních zlomků všech látek v soustavě je proto z definice **roven jedné**. V poněkud odlišném smyslu můžeme hovořit o molárním zlomku prvku v určité látce, či molárním zlomku určité sloučeniny, v některé látce vázané. Tak v čisté kyselině dihydrogensírové bude molární zlomek atomů síry x_S roven 1/7. Za soustavu zde považujeme molekulu H_2SO_4 , neboť v čisté kyselině jiné molekuly přítomny nejsou. V čisté modré skalici $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ je molární zlomek bezvodého síranu měďnatého 1/6 a molární zlomek vody 5/6. Přes formální význam takto chápaných zlomků (síra, $CuSO_4$ a voda v uvedených látkách jako samostatná chemická individua neexistují) mohou být plnohodnotně použity ve stechiometrických výpočtech, které často značně usnadní. Hodnota molárního zlomku nezávisí na teplotě a je plně určena složením soustavy.

Hmotnostní zlomek látky A w_A nebo $w(A)$ je definován rovnicí **17**, kde m_A je hmotnost látky A v soustavě přítomné a $m_s = \sum m_i$ je součet hmotností všech složek soustavy - tedy, celková hmotnost soustavy.

$$w_A = m_A / m_s = m_A / \sum m_i \quad \mathbf{17}$$

Součet hmotnostních zlomků všech složek je opět roven jedné.

Pro hmotnostní zlomek prvku A v čisté látce o relativní molekulové hmotnosti M platí:

$$w_A = a \cdot M_A \cdot u / (M \cdot u) = a \cdot M_A / M$$

Symbol a značí počet atomů prvku A, které jsou vázány v molekule a M_A je jeho relativní atomová hmotnost. Hmotnostní zlomek síry v čisté kyselině dihydrogensírové w_S tedy bude: $w_S = M(S) / M(H_2SO_4) = 32,064 / 98,078 = 0,3269$. Pro hmotnostní zlomek vody v modré skalici můžeme psát $w(H_2O) = 5 \cdot M(H_2O) / M(CuSO_4 \cdot 5 H_2O) = 90,0767 / 249,684 = 0,36076$, odkud zároveň plyne $w(CuSO_4) = 1 - w(H_2O) = 0,63924$.

Dále uvedeme bez důkazu vztah pro výpočet hmotnostního zlomku prvku A ve směsi různých látek, který přímo plyne z definiční rovnice 17. Necht' směs obsahuje různé látky, přičemž absolutní hmotnost každé z nich je m_i . Pro celkovou hmotnost soustavy pak platí $m_s = \sum m_i$. Hmotnostní zlomek prvku A v i -té látce budiž $w(A)_i$. Pro jeho hmotnostní zlomek v celé soustavě $w(A)$ bude platit vztah 18, kde w_i označuje hmotnostní zlomek i -té látky v soustavě.

$$w(A) = \sum m_i \cdot w(A)_i / \sum m_i = \sum w_i \cdot w(A)_i \quad \mathbf{18}$$

Hodnota hmotnostního zlomku je nezávislá na teplotě. Pro popis složení směsí tuhých látek a související koncentrační výpočty se téměř vždy používá hmotnostních zlomků, vyjimečně pak zlomků molárních.

Objemový zlomek látky A ϕ_A nebo $\phi(A)$ je definován rovnicí **19** kde V_A je objem látky A v soustavě, a V_s je objem soustavy.

$$\phi_A = V_A / V_s \quad \mathbf{19}$$

U kapalných soustav nemusí být součet objemových zlomků roven jedné. Důvodem je skutečnost, že se součet objemů látek před jejich smísením nemusí rovnat výslednému objemu soustavy V_s - tedy: $V_s \neq \sum V_i$. Je-li $V_s > \sum V_i$, hovoříme o objemové expanzi, v opačném případě jde o objemovou kontrakci. Čím přesněji platí $V_s = \sum V_i$, tím více se součet objemových zlomků blíží jedničce. V zájmu jednoznačnosti byla učiněna tato dohoda: Při výpočtu objemových zlomků dle rovnice **19** vycházíme z objemů jednotlivých složek před jejich smísením a za objem soustavy V_s bereme skutečný výsledný objem směsi. Smísíme-li například jeden litr kapaliny A se dvěma litry kapaliny B za vzniku 2,9 litru směsi, pak bude platit $\phi_A = 1 / 2,9$ a $\phi_B = 2 / 2,9$. Hodnota objemového zlomku obecně závisí na teplotě.

Dosud definované koncentrační veličiny (zlomky) jsou bezrozměrné. Jejich vynásobením faktorem 10^2 získáme příslušná **procenta** (%), násobením číslem 10^3 převádíme údaj na **promile** (‰). Násobením koncentračních zlomků faktory 10^6 a 10^9 získáme **ppm** resp. **ppb**. Hovoříme pak o molárních, hmotnostních a objemových procentech, či dalších zde jmenovaných poměrných veličinách (promile, ppm, ppb). V textu lze použít značek (n/n), (m/m) a (V/V), které v tomto pořadí označují molární (látkovou), hmotnostní a objemovou poměrnou veličinu (% , ppm atd.). Symbol % (V/V) tedy znamená objemová procenta a symbol ppm (m/m) čteme jako „hmotnostní ppm“. Obecně lze doporučit práci v termínech příslušných zlomků a jejich násobky používat jen tehdy, pokud jsou hodnoty zlomků příliš malé. Této zásady se budeme přidržovat v celém textu.

Látková (těž molární) koncentrace látky A c_A nebo $c(A)$ je definována rovnicí **20**, kde n_A (mol) je látkové množství látky A a V_s (m^3) je objem soustavy.

$$c_A = n_A / V_s \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \quad \mathbf{20}$$

Hlavní jednotkou je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, v praxi se však téměř výlučně používá povolené vedlejší jednotky $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Silně vžitý je i termín **molarita**, kterým se automaticky rozumí molární koncentrace udaná v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Pro molaritu bylo užíváno též zvláštního symbolu $c_M(A) = 10^{-3} \cdot c_A$. Často se lze setkat s dalším symbolem molarity - M. Je-li roztok látky A označen jako 2 M, jsou v jednom litru roztoku obsaženy právě 2 moly látky A a běžně hovoříme o dvoumolárním roztoku. Zde budeme látkovou koncentraci zásadně vyjadřovat v **molech na litr**. Bude-li proto třeba v obecných vztazích vyjádřit objem soustavy v litrech (např. v rovnici **20**), vyznačíme tuto skutečnost následovně: $V_s(\text{l})$. Přitom si jsme vědomi, že současně platí $V_s(\text{l}) = 10^3 \cdot V_s$ (viz též kap. 1.1). Hodnota molární koncentrace závisí na teplotě, což je při přesné práci třeba brát v úvahu.

Molalita roztoku látky A M_A je definována rovnicí **21**, kde n_A (mol) je látkové množství látky A a m_r (kg) je hmotnost rozpouštědla.

$$M_A = n_A / m_r \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \mathbf{21}$$

Výhodou této koncentrační veličiny je její nezávislost na teplotě. Ve zředěných vodných roztocích, jejichž hustota se blíží hustotě čisté vody, se molalita rozpuštěné látky blíží její látkové koncentraci. Narozdíl od molární koncentrace molalita nepodává bezprostřední informaci o látkovém množství rozpuštěné látky v jednotce objemu roztoku.

Hmotnostní koncentrace látky A $c_m(A) = m_A / V_s$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) udává hmotnost rozpuštěné látky v jednotce objemu roztoku. Častěji se vyjadřuje ve vedlejších jednotkách $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3} = \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Její hodnota závisí na teplotě.

Ekvivalentová či **valová koncentrace** (též tzv. **normalita**) je u nás dnes téměř nepoužívanou mimosystémovou koncentrační veličinou. Více se s ní setkáváme v anglosaské literatuře, do konce 70. let byla hojně užívána i v literatuře české. Je proto účelné se s ní seznámit. K tomu je třeba nejprve definovat **chemický ekvivalent**.

Definice: Chemický ekvivalent určité sloučeniny či prvku je formálním ν -tým dílem molekuly (atomu) uvažované látky. Číslo ν je dáno buď počtem elektronů přijatých či odevzdaných touto molekulou (atomem) při dané oxidačně redukční reakci, anebo úhrnným nábojem kationtů, které molekula (atom) vyměnila při uvažované reakci jiného než oxidačně redukčního typu. Chemický ekvivalent iontu je formálním ν -tým dílem iontu, kde číslo ν je pro oxidačně redukční a neutralizační reakce dáno stejným způsobem jako v předešlém případě. Pro jiné reakce je rovno přímo náboji iontu (bez ohledu na znaménko).

Jednomu molu ekvivalentů určité látky pak byl připsán název **val**. Valová koncentrace látky A $c_E(A)$ byla definována rovnicí **22**, ve které je zároveň zachycen vztah mezi $c_E(A)$ a molární koncentrací c_A . Symbolem $n_E(A)$ jsme označili látkové množství chemických ekvivalentů látky A.

$$c_E(A) = n_E(A) / V_s = c_A \cdot \nu \quad (\text{val}\cdot\text{m}^{-3}) \quad \mathbf{22}$$

Valová koncentrace vyjádřená ve **valech na litr** se běžně označovala jako **normalita** a používal se pro ni symbol N. Roztok, v němž koncentrace látky činila tři valy na litr (3 N roztok) se nazýval roztokem třinormálním. Z uvedeného je zřejmé, že pojmy val a normalita roztoku určité látky nemusí být často jednoznačné, není-li řečeno, do jaké reakce ona látka vstupuje. Například oxidační číslo manganu v manganistanu draselném se v závislosti na podmínkách může měnit z hodnoty VII na hodnotu V, nebo na hodnotu II. Atom manganu (resp. molekula manganistanu) v prvním případě formálně přijal 2 elektrony, v druhém případě pak 5 elektronů. Tomu odpovídají v rovnici **22** čísla $\nu=2$ a $\nu=5$. Jednomolární roztok KMnO_4 tak bude pro první reakci dvounormální a pro druhou pětinnormální.

4.2 PŘEPOČTY KONCENTRAČNÍCH VELIČIN.

Všechny definované koncentrační veličiny lze použít k vyjádření složení kapalných soustav a jejich fází. S výjimkou molality platí totéž i pro soustavy plynné. Složení tuhých látek a jejich směsí popisujeme hmotnostními či molárními zlomky. Často je třeba koncentrační veličiny navzájem převádět. Shrneme zde vztahy spojující molární koncentraci látky A c_A ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) s ostatními koncentračními údaji. Jejich vzájemnou kombinací lze snadno získat převodní vztah mezi libovolným párem veličin. Zkuste si je sami odvodit z definičních rovnic **17** až **22**. U některých veličin vyznačíme i jejich jednotky, neboť právě zde vzniká mnoho chyb. Zdůrazněme: Ve všech vztazích je molární koncentrace c_A v jednotkách **mol·l⁻¹**.

Převod molárního zlomku $x_A \rightarrow c_A$:

$$c_A = \frac{x_A}{V_s(l)} \cdot \sum m_i / M_i = \frac{x_A}{V_s(l)} \cdot \sum V_i / V_{mi} \quad \mathbf{23}$$

Zde $V_s(l)$ značí objem soustavy v litrech, m_i je hmotnost i-té složky a M_i její molární hmotnost. Symbol V_i náleží objemu **čisté** i-té složky, který odpovídá množství látky do soustavy přidanému. Její molární objem je označen V_{mi} .

Převod hmotnostního zlomku $w_A \rightarrow c_A$:

$$c_A = \rho_s \cdot w_A / M_A \quad 24$$

Symbol ρ_s ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) označuje hustotu soustavy (roztoku) a M_A ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) molární hmotnost rozpuštěné látky A.

Převod objemového zlomku $\varphi_A \rightarrow c_A$:

$$c_A = \varphi_A \cdot \rho_A / M_A \quad 25$$

Symbol ρ_A ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) značí hustotu **čisté** látky A a M_A ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) je její molární hmotnost.

Převod molality $M_A \rightarrow c_A$:

$$c_A = \rho_s \cdot M_A / (1 + M_A \cdot M_A) \quad 26$$

Symbolem ρ_s je označena hustota roztoku v **kilogramech na litr** a M_A je molární hmotnost rozpuštěné látky v **kilogramech na mol**.

Převod hmotnostní koncentrace $c_m(A) \rightarrow c_A$:

$$c_A = c_m(A) / M_A \quad 27$$

Zde $c_m(A)$ značí hmotnostní koncentraci rozpuštěné látky v **gramech na litr** a M_A její molární hmotnost v **gramech na mol**.

4.3 STANOVENÍ SUMÁRNÍHO VZORCE LÁTKY ZE ZNÁMÉHO SLOŽENÍ.

Často je třeba z výsledků analýzy určité látky zformulovat její sumární (též stechiometrický či empirický) vzorec. Mějme látku složenou z prvků A, B a C, jejíž sumární vzorec zapíšeme jako $A_xB_yC_z$. Analýza poskytla hmotnostní zlomky prvků w_A, w_B a w_C . Máme nalézt stechiometrické koeficienty x, y a z . Jejich poměr $x : y : z$ musí být roven poměru látkových množství jednotlivých prvků vázaných v určitém množství látky, tedy postupnému poměru $n_A : n_B : n_C$. Hmotnost prvku A m_A ve vzorku látky o hmotnosti m zjevně činí $m_A = w_A \cdot m$ a pro látkové množství prvku A můžeme psát $n_A = m_A / M_A = w_A \cdot m / M_A$, kde M_A je molární hmotnost prvku A. Obdobně vyjádříme látková množství prvků B a C, sestavíme postupný poměr, který lze krátit hmotností vzorku m a molární hmotnosti prvků M nahradíme jejich relativními atomovými hmotnostmi M , neboť $M = M \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tak získáme konečný vztah **28**:

$$x : y : z = \frac{w_A}{M_A} : \frac{w_B}{M_B} : \frac{w_C}{M_C} \quad 28$$

Pravou stranu rovnice přepíšeme po vyčíslení zlomků jako postupný poměr nejmenších celých čísel, která budou hledanými koeficienty.

Pozor! Empirický vzorec udává jen poměry počtu atomů, v jakých jsou prvky ve sloučenině vázány a nemusí být totožný se vzorcem molekulovým, který říká, jaké jsou počty atomů prvků v jedné molekule látky. Například hmotnostní zlomky prvků v boranu BH_3 a diboranu B_2H_6 budou stejné a přepíšeme jim stejný empirický vzorec $\{\text{BH}_3\}$, který se píše do složených závorek, je-li třeba zdůraznit, že jde o vzorec empirický. Naproti tomu, v případě vody zjevně platí $\{\text{H}_2\text{O}\} \equiv \text{H}_2\text{O}$ - tedy, empirický a molekulový vzorec jsou stejné.

O molekulovém vzorci lze rozhodnout až na základě hodnoty molární hmotnosti látky. A naopak: Nalezneme-li empirický vzorec jistého uhlovodíku $\{\text{CH}_3\}$, jedná se zjevně o ethan molekulového vzorce C_2H_6 , neboť CH_3 je vysoce reaktivním methylovým radikálem, který za normálních podmínek není schopen samostatné existence. Není-li stechiometrický vzorec totožný se vzorcem molekulovým, potom charakterisuje tzv. vzorcovou jednotku látky. Například vzorcovou jednotkou křemene je hypotetická molekula SiO_2 , ačkoliv krystal křemene je jedinou molekulou, ve které jsou vzorcové jednotky vzájemně spojeny chemickou vazbou.

Pamatujme si další užitečný obrat. Mějme látku A_xB_y , jejíž molekula váže z molekul vody. Sumární vzorec lze napsat jako $A_xB_y(H_2O)_z$. Známe-li hmotnostní zlomky prvků A, B a vody, určíme popsáním postupem koeficienty x , y a z . Stechiometrický vzorec pak správně zapíšeme jako $A_xB_y \cdot zH_2O$. V rovnici **28** tak hraje prvek C roli vody a M_C je její relativní molekulová hmotnost. Tedy: Uvažovanými základními komponentami sloučenin nemusí být jen atomy prvků, ale mohou to být i molekuly různých látek, které jsou v dané sloučenině vázány v definovaných stechiometrických poměrech.

4.4 KAPALNÉ SOUSTAVY.

4.4.1 PŘÍPRAVA A SMĚŠOVÁNÍ ROZTOKŮ.

Práce s roztoky zahrnuje jejich přípravu (rozpuštění tuhých či kapalných látek v rozpouštědle), následné úpravy (přidávky dalších podílů rozpouštěných látek, přidávky rozpouštědla či jeho odstraňování např. odpařením) a směšování různých roztoků. Je třeba umět vypočítat, jak připravit roztok definovaného složení a jaké bude jeho složení po provedení výše jmenovaných operací. Tyto výpočty většinou vycházejí z hmotnostní bilance soustavy, kdy je třeba mít na paměti následující skutečnosti:

- Hmotnost rozpuštěných látek v konečném roztoku je vždy součtem hmotností těchto látek obsažených ve výchozích roztocích, které byly smíseny a hmotností jejich podílů, které byly eventuálně přidány do roztoku v čisté formě.
- Hmotnost výsledného roztoku je rovna součtu hmotností rozpuštěných látek a hmotnosti rozpouštědla.
- Případné nerozpustné látky (nečistoty) obsažené v rozpouštěných látkách **nejsou součástí roztoku** a jejich hmotnost nelze do bilančních vztahů započítávat! Tedy: Přidáme-li do roztoku 10 g čisté tuhé látky A, zvýší se hmotnost roztoku právě o tuto hodnotu. Bude-li přidaná látka A obsahovat například 5 hm. % **nerozpustných** nečistot, hmotnost roztoku se zvýší pouze o 9,5 g.

Následující úvahy budou zahrnovat pouze **nenasycené roztoky** - tj. takové, v nichž jsou všechny látky rozpustné v daném rozpouštědle zcela rozpuštěny. Vycházejí z hmotnostní bilance látky A, můžeme napsat tzv. směšovací rovnici **29**. Celková hmotnostní bilance roztoku bude dána rovnicí **30**. Symbol $w(A)$ označuje hmotnostní zlomek rozpuštěné látky A ve výsledném roztoku, jehož celková hmotnost je m .

$$m \cdot w(A) = \sum m_i \cdot w(A)_i \quad \mathbf{29} \qquad m = \sum m_i \quad \mathbf{30}$$

Symbolem m_i jsou označeny změny hmotnosti připravovaného roztoku, které jsou vyvolány:

- a) Přídavkem roztoku o hmotnosti m_i , v němž je hmotnostní zlomek rozpuštěné látky $w(A)_i$.
- b) Přídavkem čisté látky A. Hmotnostní zlomek čisté látky je samozřejmě roven jedné a o kolik se zvýší hmotnost rozpuštěné látky $m \cdot w(A)$, o tolik se zvýší celková hmotnost roztoku m . Obsahuje-li látka nerozpustné nečistoty, pohlížíme na ni jako na čistou látku, které je do roztoku zavedeno menší množství (viz předcházející poznámku).
- c) Přídavkem či odstraněním (odpařením, vymražením) části čistého rozpouštědla. Tyto změny se v rovnici **29** neprojeví, neboť čisté rozpouštědlo neobsahuje látku A, její hmotnostní zlomek $w(A)_i$ je roven nule. Odpovídající změnu hmotnosti m_i , která je v případě odstranění rozpouštědla záporná, je však třeba započítat do hmotnostní bilance **30**. Pouze tak získáme správnou hodnotu konečné hmotnosti roztoku m .

Je-li v roztoku rozpuštěno $x-1$ látek, soustava obsahuje celkem x složek, neboť i rozpouštědlo je jednou z „rozpuštěných“ látek, pro které musí platit bilance **29**. Lze tedy napsat x rovnic typu **29**, z nichž je však pouze $x-1$ rovnic nezávislých, neboť hmotnost jedné

složky je rovna hmotnosti roztoku zmenšené o součet hmotností zbývajících složek (včetně rozpouštědla). Nezávislou x -tou rovnicí je však hmotnostní bilance **30**. Pro roztok obsahující x složek je tedy k dispozici x nezávislých rovnic, soustava je jednoznačně určena a lze vypočítat hmotnostní zlomky všech složek v roztoku výsledném. V závislosti na povaze problému vybíráme z dostupných rovnic pouze ty, které jsou k výpočtu třeba. Protože množství roztoků zpravidla odměřujeme objemově, dosazujeme do bilančních rovnic **29** a **30** za hodnoty m_i raději součin objemu a hustoty i -tého roztoku, který je do soustavy přidáván: $m_i = V_i \cdot \rho_i$. Pouze přídatky čistých látek a změny obsahu rozpouštědla vyjádříme jejich absolutní hmotností.

Ukážeme nyní nejčastější případ aplikace směšovací rovnice. Mějme dva roztoky, v nichž náleží hmotnostním zlomkům rozpuštěné látky hodnoty w_1 a w_2 a jejichž hustoty jsou ρ_1 a ρ_2 . Je třeba zjistit:

a) Jaký bude hmotnostní zlomek rozpuštěné látky w v roztoku, který vznikl smíšením těchto dvou výchozích roztoků v objemovém poměru V_1 / V_2 ?

b) A opačně: Jaké objemy těchto roztoků je třeba smíchat, aby hmotnost výsledného roztoku byla právě m a hmotnostní zlomek rozpuštěné látky w ?

Při řešení postupujeme následovně:

a) Protože $m_i = V_i \cdot \rho_i$, přepíšeme rovnici **29** ve tvaru **31**, řešíme ji vzhledem k w a dostáváme rovnici **32**:

$$(\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2) \cdot w = \rho_1 \cdot V_1 \cdot w_1 + \rho_2 \cdot V_2 \cdot w_2 \quad \mathbf{31}$$

$$w = (\rho_1 \cdot V_1 \cdot w_1 + \rho_2 \cdot V_2 \cdot w_2) / (\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2) \quad \mathbf{32}$$

Neznáme však absolutní hodnoty objemů roztoků, pouze jejich poměr. Proto krátíme pravou stranu rovnice **32** objemem V_2 a dostaneme hledané řešení **33**.

$$w = (\rho_1 \cdot w_1 \cdot V_1 / V_2 + \rho_2 \cdot w_2) / (\rho_1 \cdot V_1 / V_2 + \rho_2) \quad \mathbf{33}$$

b) K dispozici máme tři rovnice. Bilanci typu **29** pro rozpuštěnou látku, analogickou rovnicí pro rozpouštědlo a hmotnostní bilanci **30**, neboť víme, jaká má být hmotnost výsledného roztoku m . K určení dvou neznámých objemů potřebujeme dvě lineárně nezávislé rovnice. První dvě rovnice (bilance rozpouštědla a rozpuštěné látky) jsou lineárně závislé a proto použijeme jen jednu z nich. Přitom je jedno, kterou. Na výsledku to nic nezmění. Vyjděme z bilance rozpuštěné látky. Druhou potřebnou rovnicí bude celková hmotnostní bilance. Z rovnic **29** a **30**, které přepíšeme pro náš případ ve formě **34** a **35**, nejprve vypočteme potřebné hmotnosti roztoků m_1 a m_2 a převedeme je pomocí známých hustot na objemy (rovnice **36** a **37**).

$$m \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 \quad \mathbf{34}$$

$$m = m_1 + m_2 \quad \mathbf{35}$$

$$V_1 = m_1 / \rho_1 = m \cdot (w_2 - w) / [\rho_1 \cdot (w_2 - w_1)] \quad \mathbf{36}$$

$$V_2 = m_2 / \rho_2 = m \cdot (w - w_1) / [\rho_2 \cdot (w_2 - w_1)] \quad \mathbf{37}$$

Povšimněte si. Kdyby v problému *b*) nebyla zadána hmotnost výsledného roztoku m , nemohli bychom vypočítat potřebné objemy výchozích roztoků. V takovém případě však můžeme vždy vypočítat, v jakém hmotnostním poměru je třeba roztoky smísit. Stačí v rovnici **34** za m dosadit $m_1 + m_2$, obě její strany dělit m_2 a řešit ji vzhledem k poměru m_1/m_2 . Poměr hmotností lze pomocí hustot převést na poměr objemů, jak je naznačeno v řešení **38**.

$$m_1 / m_2 = V_1 \cdot \rho_1 / V_2 \cdot \rho_2 = (w_2 - w) / (w - w_1) \quad \mathbf{38}$$

Vše, o čem jsme dosud pojednávali v termínech hmotnostních zlomků, je včetně uvedených vztahů zcela platné i pro zlomky molární. Rovnice **29** a **30** pouze přepíšeme ve formě **39** a **40**, kde n znamená celkové látkové množství výsledného roztoku, ve kterém je molární zlomek rozpuštěné látky $x(A)$.

$$n \cdot x(A) = \sum n_i \cdot x(A)_i$$

39

$$n = \sum n_i$$

40

O významu změn látkových množství n_i a molárních zlomků $x(A)_i$ opět platí vše, co bylo řečeno o změnách hmotnosti roztoku m_i během jeho přípravy a hmotnostních zlomcích $w(A)_i$. K látkovým bilancím v roztocích se molárních zlomků příliš nepoužívá, neboť jde o poměrně komplikované výpočty. Pro koncentrační výpočty v plynných soustavách jsou molární zlomky naopak velmi výhodné, jak uvidíme v další kapitole.

Bilance vycházející z objemových zlomků či molárních (látkových) koncentrací lze formálně zpracovávat zcela stejně jako předcházející případy. V rovnici 39 bude místo látkového množství n figurovat výsledný objem roztoku V_s , objemy spojovaných roztoků V_i nahradí látková množství n_i a molární zlomky $x(A)_i$ budou nahrazeny buď objemovými zlomky látky A $\phi(A)_i$, nebo jejími molárními koncentracemi $c(A)_i$ v jednotlivých mísených roztocích. Rovnice 40 pak přejde na tvar $V_s = \sum V_i$, a zde je právě potíže. Nebude-li z důvodů objemové kontrakce či expanze dostatečně přesně platit, že objem výsledného roztoku je součtem objemů spojených roztoků, nebudou naše výpočty správné. Obecně platí: Čím méně se směřované roztoky liší svým složením, tím lépe je podmínka aditivity objemů splněna. **Nelze tedy doporučit** použití jednoduché rovnice 38, známé též v mnemotechnické podobě jako „křížové pravidlo“, k výpočtům s koncentračními údaji vztaženými na objem (objemové zlomky, molární koncentrace, hmotnostní koncentrace). Její použití je na místě v případě hmotnostních zlomků, molárních zlomků a molality. I v relativně nových chemických tabulkách [5] najdete příklady aplikací křížového pravidla na objemové zlomky a molarity. Těmto výpočtům je lépe se vyhnout a zadané koncentrační veličiny přepočítat pomocí hustot příslušných roztoků na hmotnostní zlomky. Dostatek potřebných dat najdeme např. v Chemickoanalytických výpočetních tabulkách [6].

4.4.2 NASYCENÉ ROZTOKY, ROZPUSTNOST TUHÝCH LÁTEK, KRYSTALIZACE.

Přidáváme-li do rozpouštědla rozpouštěnou látku A, dosáhneme stavu, kdy se již další podíly látky A nerozpouštějí. Tehdy se ustaví rovnováha mezi tuhým formou látky A a jejím **nasyceným roztokem**, v němž je při dané teplotě dosaženo maximální možné koncentrace látky A v roztoku. Tato koncentrace je určena rozpustností dané látky, která se obvykle vyjadřuje **hmotností látky A v gramech, rozpuštěné ve 100 gramech rozpouštědla**. Často se též udává tzv. molární rozpustnost r ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vyjádřená molární koncentrací nasyceného roztoku dané látky, které se hojně užívá v souvislosti se součinem rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů, jak uvidíme v kapitole 8. Z důvodů uvedených v závěru minulé kapitoly budeme zde používat pouze první variantu, kdy pro rozpustnost látky A s_A platí:

$$s_A = m_A (\text{g}) / m_r (100 \text{ g})$$

Symbolem m_r je zde označena hmotnost rozpouštědla vyjádřená v jednotkách 100 g a s je tedy bezrozměrnou veličinou, jejíž hodnotu vyjadřujeme v jednotkách 100^{-1} . Je-li rozpouštědlem voda a vezmeme-li její hustotu $\rho \cong 100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota s zároveň říká, kolik gramů látky lze rozpustit ve 100 ml vody. Pro poměr m_A / m_r plyne z definice rozpustnosti vztah 40, kde jsou hodnoty m_A a m_r již ovšem vyjádřeny **ve stejných jednotkách!**

$$m_A / m_r = s_A / 100 \quad 40$$

Rozpustnost látek zpravidla s teplotou roste, může však i klesat. Tak například při zvýšení teploty z 20 °C na 60 °C vzroste rozpustnost dusičnanu draselného $\sim 3 \times$, rozpustnost chloridu sodného se téměř nezmění a rozpustnost tetrahydrátu síranu manganatého klesne o $\sim 30 \%$. Kromě teploty závisí rozpustnost též na přítomnosti dalších látek v roztoku. V této kapitole budeme pojednávat pouze o **dvousložkových vodných roztocích** obsahujících rozpouštěnou látku a vodu jako rozpouštědlo.

Vzhledem k definici rozpustnosti můžeme pro hmotnostní zlomek w_A látky A v nasyceném roztoku psát rovnici **42** a pro hmotnostní zlomek rozpouštědla w_r rovnici **43**, neboť musí platit $w_A + w_r = 1$.

$$w_A = s_A / (100 + s_A) \quad \mathbf{42} \qquad w_r = 100 / (100 + s_A) \quad \mathbf{43}$$

Řada látek existuje za normálních podmínek jako hydráty definovaného složení (např. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Nechť je rozpustnost určitého hydrátu ve vodě s_H a jeho molární hmotnost M_H . Molární hmotnost bezvodé látky budiž M . Chceme vědět, jaký hmotnostní zlomek w bude náležet bezvodé látce v nasyceném roztoku hydrátu. Hodnota w je zjevně rovna součinu hmotnostního zlomku hydrátu w_H v nasyceném roztoku a hmotnostního zlomku bezvodé látky v **čistém tuhém** hydrátu w_B (plyne z definice hmotnostního zlomku **18**). Dle rovnice **42** platí $w_H = s_H / (100 + s_H)$ a pro hodnotu w_B můžeme psát $w_B = M / M_H$. Molární hmotnosti lze samozřejmě nahradit relativními molekulovými hmotnostmi M . Pro hledané w tedy platí:

$$w = s_H \cdot M / [(100 + s_H) \cdot M_H]$$

Odpařuje-li se z roztoku rozpouštědlo, koncentrace rozpuštěné látky roste až na hodnotu rozpustnosti, kterou nemůže přesáhnout, z roztoku se stává nasycený roztok a začíná se vylučovat tuhý podíl (krystaly) původně rozpuštěné látky. Pokud se tak děje za konstantní teploty, hovoříme o **volné krystalizaci**. Když se z nasyceného roztoku odpaří určité množství rozpouštědla, přejde do tuhé fáze právě to množství látky A, které v něm bylo rozpuštěno. Mezi hmotnostmi odpařeného rozpouštědla m_r a vyloučené látky m_A ovšem musí platit již uvedený vztah **40**, který udává poměr hmotností obou složek v nasyceném roztoku.

Mějme roztok nasycený rozpuštěnou látkou při teplotě t_1 °C, které odpovídá rozpustnost s_1 . Ochladíme-li roztok na teplotu t_2 °C, při které je rozpustnost s_2 nižší než s_1 , roztok se stane přesyceným a určitá relativní část původně rozpuštěné látky f přejde do tuhé fáze. Hovoříme pak o **rušené krystalizaci**. Výraz **44** pro výpočet f snadno získáte z definice rozpustnosti. K významu pojmu relativní část f : Je-li f např. 0,3, znamená to, že do tuhé fáze přešlo 30 % původně rozpuštěné látky.

$$f = (s_1 - s_2) / s_1 \quad \mathbf{44}$$

Bude-li však platit $s_1 < s_2$ (viz příklad $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), roztok se stane nenasyceným a budou se rozpouštět další podíly tuhé fáze, je-li, ovšem, v soustavě k dispozici. Záporná hodnota f pak udává, jakou relativní část původně rozpuštěné látky je třeba ještě do roztoku přidat, aby se stal znovu nasyceným.

4.5 PLYNNÉ SOUSTAVY, IDEÁLNÍ SMĚSI PLYNŮ.

Ideální plyn definujeme nejlépe jako plyn, jehož molekuly jsou hmotné body (tj. nezaujímají žádný objem), mezi kterými nepůsobí žádné síly. Stavovou rovnici ideálního plynu a její užitečné varianty jsme již poznali v kapitole 1.3.3 (rovnice **6** až **8**), kde jsou rovněž uvedeny podmínky, za kterých se reálné plyny s vyhovující přesností touto rovnicí řídí. Zde pouze připomeňme, že je někdy užitečné přepsat stavovou rovnici $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ve tvaru **45**, kde indexy 1 a 2 označují hodnoty stavových veličin ve dvou různých stavech.

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{n_2 \cdot T_2} \quad \mathbf{45}$$

Pokud se v soustavě nemění látkové množství n , rovnice se dále zjednoduší (n se krátí) a vztah lze použít k rychlému přepočtu hodnot stavových proměnných na jiné podmínky. Jako **normální podmínky** dohodou přijímáme tlak 101325 Pa a teplotu 273,15 K, kdy molárnímu objemu ideálního plynu náleží hodnota $V_m = 22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (viz též kap. 1.3.3).

Předpokládejme, že máme směs různých plynů, jejichž chování se za daných podmínek řídí s dostatečnou přesností stavovou rovnicí plynu ideálního. Z definice ideálního plynu plyne, že všechny molekuly přítomné v soustavě se vzájemně neomezují ve volném pohybu (nulový objem molekul ideálního plynu, mezi kterými nepůsobí žádné síly). Tedy: Ve směsi plynů, jejíž látkové množství n_s je rovno součtu látkových množství složek $n_s = \sum n_i$, se každá složka chová tak, jako kdyby byla za daných podmínek v soustavě sama (tzv. Ostwaldův zákon). Pro objem směsi za teploty T a tlaku p můžeme psát $V_s = R \cdot T \cdot \sum n_i / p = R \cdot T \cdot n_s / p$. Objem jedné složky za stejné teploty a tlaku bude $V_i = R \cdot T \cdot n_i / p$ a nazýváme jej **parciálním objemem i-té složky** za daných podmínek (T, p). Vyjádříme-li objemový zlomek i-té složky ϕ_i , zjistíme, že je roven jejímu molárnímu zlomku:

$$\phi_i = V_i / V_s = n_i / n_s = n_i / \sum n_i = x_i \quad 46$$

Je tomu tak proto, že objem soustavy je roven součtu parciálních objemů jejich složek (tzv. Amagatův zákon aditivity parciálních objemů). Tato skutečnost velmi zjednodušuje koncentrační výpočty v plynných soustavách oproti soustavám kapalným. Pamatujte si proto následující vztah 47:

$$V_i = V_s \cdot x_i = V_s \cdot \phi_i \quad 47$$

Stejně, jako jsme definovali parciální objem, definujeme též parciální tlak i-té složky p_i při určité teplotě a objemu soustavy (T, V). Když vyjdeme ze stavové rovnice a tzv. Daltonova zákona aditivity parciálních tlaků, který říká, že tlak soustavy p_s je roven součtu parciálních tlaků složek, dojdete snadno k podobnému závěru, jako v předchozím případě:

$$p_i = p_s \cdot x_i = p_s \cdot \phi_i \quad 48$$

Takto je spojen údaj o obsahu i-té složky s celkovým objemem či tlakem soustavy.

Pro celkovou molární koncentraci plynů ve směsi c_s plyne ze stavové rovnice vztah 49 a pro molární koncentraci i-té složky c_i vztah 50, neboť $n_i = x_i \cdot n_s$.

$$c_s \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} = 10^{-3} \cdot n_s / V_s = 10^{-3} \cdot p_s / (R \cdot T) \quad 49 \quad c_i = x_i \cdot c_s \quad 50$$

Faktorem 10^{-3} je hodnota c_s převedena na domluvenou jednotku $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jinak by v rámci naší dohody (kap. 1.1) byla dle rovnice 49 vyjádřena v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, neboť $10^{-3} \cdot V_s = V_s \text{ (l)}$. Pouhým symbolem V_s automaticky rozumíme objem v hlavních jednotkách m^3 .

Nad kapalnou látkou dojde při konstantní teplotě k ustavení rovnovážného tlaku par (tzv. tlak nasycených par při dané teplotě), který je pro ni charakteristický a závisí pouze na teplotě. Představme si uzavřenou soustavu obsahující kapalinu, nad kterou je směs různých plynů, přičemž tlak nasycených par kapalné látky náleží při dané teplotě soustavy hodnota p_k . Za předpokladu ideálního chování plynných složek i par kapaliny bude celkový tlak plynné fáze součtem parciálních tlaků plynných složek a tlaku sytých par kapalné látky p_k . Ať se změní poměry v plynné fázi jakkoliv (zvýšení tlaku soustavy dodáním dalších plynů atd.), parciální tlak par kapaliny bude mít konstantní hodnotu p_k , pokud bude teplota soustavy stejná.

V kapitole 1.3.3 jsme ukázali, jak lze ze stavové rovnice určit molární hmotnost plynu M , přepíšeme-li ji ve tvaru $p \cdot V = m \cdot R \cdot T / M$. Ukážeme nyní, jaký je význam hodnoty M stanovené ze stavového chování ideální směsi dvou plynů. Necht' jim náleží molární hmotnosti M_1 a M_2 a absolutní hmotnost množství každé složky ať je m_1 a m_2 . Budeme-li na směs pohlížet jako na jediný plyn, jehož hypotetická molární hmotnost je M , potom pro jeho látkové množství n_h platí:

$$n_h = (m_1 + m_2) / M$$

Pro skutečné látkové množství plynu v soustavě n_s ovšem platí:

$$n_s = (n_1 + n_2) = m_1 / M_1 + m_2 / M_2$$

Ukázali jsme, že pro ideální plynnou směs lze psát stavovou rovnici ve formě $pV = R \cdot T \cdot \sum n_i$, neboť každá složka se chová tak, jako kdyby byla za dané teploty, tlaku a objemu v soustavě sama (Ostwaldův zákon). To nás opravňuje psát rovnost $n_h = n_s$, ze které vyjádříme M pomocí molárních (M_i) a absolutních (m_i) hmotností obou složek:

$$\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} = \frac{m_1 + m_2}{M} \quad \Rightarrow \quad M = \frac{M_1 \cdot M_2 \cdot (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot M_2 + m_2 \cdot M_1}$$

Výraz pro M pak upravíme do konečného tvaru **51**, kde x označuje molární zlomky složek.

$$M = M_1 \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} + M_2 \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2 \quad \mathbf{51}$$

Tedy: Molární hmotnost hypotetické molekuly M je rovna váženému průměru molárních hmotností plynů ve směsi přítomných. Tento závěr lze zobecnit pro libovolný počet složek:

$$M = \sum x_i \cdot M_i$$

Bude-li například ve směsi molární zlomek dusíku 0,75 a neonu 0,25, z hustoty směsi nalezneme molární hmotnost $M = 0,75 \cdot M(\text{N}_2) + 0,25 \cdot M(\text{Ne})$. Vypočteme-li z p , V , T dat látkové množství soustavy jako $n_s = p \cdot V / R \cdot T$, jeho hodnota bude odpovídat součtu látkových množství obou složek, přičemž každé molekule (atomu) složek formálně připisujeme střední molární hmotnost M . Z hodnoty M je v případě dvousložkové směsi snadné určit molární zlomky obou složek, neboť druhá potřebná rovnice je zřejmá:

$$x_1 + x_2 = 1$$

Vše, co jsme zde řekli o molárních hmotnostech, platí samozřejmě i pro relativní atomové a molekulové hmotnosti. Porovnejte též výraz pro M s definicí relativní atomové hmotnosti prvku M_{at} (rovnice 2).

4.6 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Příklad 1

V kolika gramech čistého uhličitanu vápenatého (m_U) je přítomno právě $m_{\text{Ca}} = 10$ g vápníku?

Řešení:

Z definice hmotnostního zlomku **17** je zjevné, že pro hmotnost hledaného množství uhličitanu vápenatého m_U platí $m_U = m_{\text{Ca}} / w_{\text{Ca}}$, kde w_{Ca} je hmotnostní zlomek vápníku v čistém uhličitanu vápenatém CaCO_3 , který snadno zjistíme z relativních atomových hmotností prvků: $w_{\text{Ca}} = M_{\text{Ca}} / (M_{\text{Ca}} + M_{\text{C}} + 3 \cdot M_{\text{O}})$. Dosazením do předchozího vztahu dostaneme: $m_U = m_{\text{Ca}} \cdot (M_{\text{Ca}} + M_{\text{C}} + 3 \cdot M_{\text{O}}) / M_{\text{Ca}}$. Dosadíme tabulkové hodnoty a vyčíslíme:

$$m_U = 10 \cdot (40,08 + 12,01 + 3 \cdot 16,00) / 40,08 = \mathbf{24,97 \text{ g}}$$

Závěr: Deset gramů vápníku je obsaženo právě ve 24,97 gramech uhličitanu vápenatého.

Příklad 2

Kolik gramů uhličitanu draselného (m_C) a kolik mililitrů vody (V_V) je zapotřebí k přípravě $m_r = 220,00$ gramů roztoku, v němž hmotnostní zlomek uhličitanu činí $w_C = 0,24$? Hustota roztoku je při 20 °C $\rho_r = 1,2320$ g·ml⁻¹. Vypočítejte molární zlomek x_C uhličitanu, jeho molární koncentraci c_C , molalitu M_C a hmotnostní koncentraci $c_m(\text{C})$. K výpočtu vezměte hustotu vody při 20 °C $\rho_V = 0,99821$ g·ml⁻¹. Molární hmotnost uhličitanu draselného je $M_C = 138,213$ g·mol⁻¹ a vody $M_V = 18,0153$ g·mol⁻¹.

Řešení:

a) Z definice hmotnostního zlomku **17** plyne $m_C = m_r \cdot w_C$. V roztoku je přítomna jen rozpuštěná látka a voda. Pro hmotnost vody m_V proto platí $m_V = m_r - m_C$ a její objem je $V_V = m_V / \rho_V$. Vypočteme látková množství uhličitany a vody:

$$n_C = m_C / M_C \qquad n_V = m_V / M_V.$$

To umožní z definice **16** určit molární zlomek uhličitany x_C , neboť $x_C = n_C / (n_C + n_V)$.

Vyčíslení:

$$\begin{aligned} m_C &= 220,00 \cdot 0,24 = \mathbf{52,800 \text{ g}} & m_V &= 220,00 - 52,80 = 167,20 \text{ g} \\ n_C &= 52,800 / 138,213 = 0,38201 \text{ mol} & n_V &= 167,20 / 18,0153 = 9,2810 \text{ mol} \\ V_V &= 167,20 / 0,99821 = \mathbf{167,50 \text{ ml}} & x_C &= 0,38201 / (0,38201 + 9,2810) = \mathbf{0,039533} \end{aligned}$$

b) Dle vztahu $V_r = m_r / \rho_r$ vypočteme objem roztoku V_r , molární koncentraci uhličitany $c_C = n_C / V_r$ (l) (definiční rovnice **20**) a hmotnostní koncentraci $c_m(C) = m_C$ (g) / V_r (l). Molalitu vypočteme rovněž z definiční rovnice **21**: $M_C = n_C / m_V$ (kg). Výpočet provedeme v jednotkách uvedených u příslušných veličin.

Vyčíslení:

$$\begin{aligned} V_r &= 220,00 / 1,2320 = 178,57 \text{ ml} & c_C &= 0,38201 / 0,17857 = \mathbf{2,1393 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}} \\ c_m(C) &= 52,800 / 0,17857 = \mathbf{295,68 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}} & M_C &= 0,38201 / 0,16720 = \mathbf{2,2847 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}} \end{aligned}$$

Závěr: Tímto je příklad plně vyřešen, odpovědi na jednotlivé otázky jsou vytištěny tučně.

Příklad 3

Bylo smíšeno $m_{Et} = 1000,0$ g čistého ethanolu s $m_V = 1000,0$ g vody. Hustota roztoku činila $\rho_s = 0,9138 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$. Vypočtete molární, hmotnostní a objemový zlomek ethanolu v tomto roztoku, víte-li, že hustota vody činí $\rho_V = 0,9982 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ a hustota čistého ethanolu má hodnotu $\rho_{Et} = 0,7893 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$. Rozhodněte, zda při mísení složek došlo k objemové kontrakci či expanzi. Všechny hodnoty hustot odpovídají teplotě 20 °C.

Řešení:

a) Z definice **18** pro hmotnostní zlomek ethanolu w_{Et} plyne:

$$w_{Et} = m_{Et} / (m_V + m_{Et}) = 1000,0 / 2000,0 = \mathbf{0,50000}$$

Molární hmotnosti ethanolu a vody jsou $M_{Et} = 46,0696 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $M_V = 18,0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pro látková množství obou složek dostáváme $n_{Et} = m_{Et} / M_{Et} = 1000,0 / 46,070 = 21,706 \text{ mol}$. Dále, $n_V = m_V / M_V = 1000,0 / 18,015 = 55,509 \text{ mol}$. Dle definice **16** můžeme pro molární zlomek ethanolu psát:

$$x_{Et} = n_{Et} / (n_V + n_{Et}) = 21,706 / (21,706 + 55,509) = \mathbf{0,28111}$$

b) Z hustot ethanolu a vody vypočteme objemová množství obou složek V_{Et} a V_V , která byla smíšena (pozor na jednotky!):

$$V_{Et} = m_{Et} / \rho_{Et} = 1,0000 \text{ (kg)} / 0,7893 \text{ (kg}\cdot\text{l}^{-1}) = 1,267 \text{ l}$$

$$V_V = m_V / \rho_V = 1,0000 / 0,9982 \text{ (kg}\cdot\text{l}^{-1}) = 1,002 \text{ l}$$

Vypočteme skutečný objem výsledné směsi V_s pomocí její hustoty ρ_s a známé celkové hmotnosti roztoku $m_V + m_{Et}$:

$$V_s = (m_V + m_{Et}) / \rho_s = 2,0000 / 0,9138 = \mathbf{2,189 \text{ l}}$$

Pro objemový zlomek ethanolu můžeme dle definiční rovnice **19** psát:

$$\varphi_{Et} = V_{Et} / V_s = 1,267 / 2,189 = \mathbf{0,5788}$$

c) Pokud by při mísení čistých složek nedocházelo k objemovým změnám, ideální objem výsledného roztoku V_{id} by byl roven součtu objemů složek $V_{Et} + V_V$:

$$V_{id} = V_{Et} + V_V = 1,267 + 1,002 = \mathbf{2,269 \text{ l}}$$

Skutečný objem roztoku má ale hodnotu $V_s = 2,189$ l. Protože $V_s < V_{id}$, došlo k objemové kontrakci, která činí 3,52 % hodnoty V_{id} .

Závěr: Hmotnostní zlomek ethanolu v uvažovaném roztoku má hodnotu $w_{Et} = 0,50000$. Molárnímu zlomku ethanolu náleží hodnota $x_{Et} = 0,28111$ a jeho objemový zlomek činí $\varphi_{Et} = 0,5788$. Při přípravě roztoku dochází k objemové kontrakci.

Příklad 4

Analýzou jistého množství vzorku sloučeniny dusíku, kyslíku, uhlíku a vodíku byla nalezena tato množství jednotlivých prvků: $m_N = 1,121$ g, $m_O = 0,640$ g, $m_C = 0,480$ g a $m_H = 0,161$ g. Dále bylo zjištěno, že relativní molekulová hmotnost této látky činí $M = 60,07$. Najděte molekulový vzorec a určete o jakou látku se jedná.

Řešení:

Uvažovaná látka obsahuje pouze výše uvedené čtyři prvky. Napíšeme její vzorec jako $N_vH_xC_yO_z$. Dle rovnice **28** platí mezi stechiometrickými koeficienty následující vztah:

$$v : x : y : z = \frac{w_N}{M_N} : \frac{w_H}{M_H} : \frac{w_C}{M_C} : \frac{w_O}{M_O}$$

Zadané hodnoty jistě dovolují vypočítat hmotnostní zlomky jednotlivých prvků, protože celková hmotnost vzorku je rovna součtu jejich hmotností (jiné prvky v látce nejsou). Je to však zbytečné, neboť poměry uvedených hmotností prvků musí být rovny poměrům jejich hmotnostních zlomků. Proto můžeme do čítelů zlomků v rovnici **28** dosadit přímo absolutní hmotnosti jednotlivých prvků a do jmenovatelů jejich relativní atomové hmotnosti.

$$v : x : y : z = \frac{m_N}{M_N} : \frac{m_H}{M_H} : \frac{m_C}{M_C} : \frac{m_O}{M_O} = \frac{1,121}{14,01} : \frac{0,161}{1,008} : \frac{0,480}{12,0} : \frac{0,640}{16,0} = \\ = \mathbf{0,08001 : 0,160 : 0,0400 : 0,0400}$$

Tento násobný poměr upravíme na poměr nejmenších celých čísel. Nejvhodnější první krok spočívá v dělení všech čísel nejmenším z nich (zde 0,04). Pokud by takto nevznikla sada celých čísel, musíme je pak vhodným celým číslem násobit. Zde již v prvním kroku získáme $v = 2$, $x = 4$, $y = 1$ a $z = 1$. Empirický vzorec naší látky tedy je N_2H_4CO a takovéto molekule by náležela relativní molekulová hmotnost $M = 2M_N + 4M_H + M_C + M_O = \mathbf{60,05}$. Ta však vykazuje velmi dobrou shodu s hodnotou deklarovanou v zadání tj. - $M = 60,07$. Nalezený empirický vzorec je proto shodný se vzorcem molekulovým, který náleží látce zvané močovina $(NH_2)_2 \cdot CO$.

Závěr: Molekulový vzorec analyzované látky je $(NH_2)_2 \cdot CO$ a jedná se o močovinu.

Příklad 5

Dokonalým spálením se plynný uhlovodík C_xH_y zcela přemění na oxid uhličitý a vodu. Pro poměr hmotnosti oxidu m_{ox} k hmotnosti vznikající vody m_v přitom platí $m_{ox} : m_v = 22 : 9$. Hustotě neznámého uhlovodíku náleží za normálních podmínek hodnota $\rho = 1,882$ kg·m⁻³. Určete o jaký uhlovodík se jedná.

Řešení:

a) Nejprve stanovíme empirický vzorec uhlovodíku. Pro hmotnostní zlomky oxidu uhličitého w_{ox} a vody w_v ze zadání plyne: $w_{ox} = 22 / 31$ a $w_v = 9 / 31$. Z atomových hmotností prvků vypočteme hmotnostní zlomky uhlíku v oxidu uhličitém $(w_C)_{ox}$ a vodíku ve vodě $(w_H)_v$: $(w_C)_{ox} = M_C / (M_C + 2 \cdot M_O)$ a $(w_H)_v = 2M_H / (M_O + 2 \cdot M_H)$. Pro hmotnostní zlomky uhlíku a vodíku ve směsi spalin $(w_C$ a $w_H)$ musí dle rovnice **18** platit:

$$w_C = (w_C)_{\text{ox}} \cdot w_{\text{ox}}$$

$$w_H = (w_H)_V \cdot w_V$$

Poměr w_C / w_H ale musí mít ve spalinách stejnou hodnotu jako v čistém uhlovodíku C_xH_y , neboť se dle zadání oba prvky kvantitativně přeměnily na oxid uhličitý a vodu. Proto můžeme hodnoty w_C a w_H dosadit do rovnice **28** a určit stechiometrické koeficienty:

$$\begin{aligned} x : y &= \frac{w_C}{M_C} : \frac{w_H}{M_H} = \frac{(w_C)_{\text{ox}} \cdot w_{\text{ox}}}{M_C} : \frac{(w_H)_V \cdot w_V}{M_H} = \frac{w_{\text{ox}}}{M_C + 2 \cdot M_O} : \frac{2 \cdot w_V}{M_O + 2 \cdot M_H} = \\ &= \frac{22}{31 \cdot (12,01 + 32,00)} : \frac{18}{31 \cdot (16,00 + 2,02)} = \frac{22}{12,01 + 32,00} : \frac{18}{16,00 + 2,02} = \mathbf{0,499 : 0,9989} \end{aligned}$$

Po krácení poměru číslem 0,4999 a zaokrouhlení získáme empirický vzorec $\{CH_2\}$. Takový stabilní uhlovodík však neexistuje, vzorec odpovídá velmi reaktivnímu methylenovému radikálu.

b) Abychom zjistili o jaký uhlovodík jde, vypočteme ze známé hustoty pomocí upravené stavové rovnice **8** jeho molární hmotnost. Hustota plynu ρ má za normálních podmínek ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Pa}$) hodnotu $\rho = 1,882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. K výpočtu vezmeme hodnotu molární plynové konstanty $R = 8,315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, rovnici **8** upravíme, dosadíme zadané hodnoty, vypočteme molární hmotnost plynu M a patřičně zaokrouhlíme:

$$M = \rho \cdot R \cdot T / p = 1,882 \cdot 8,315 \cdot 273,15 / 101325 = 0,04219 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{42,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Relativní molekulová hmotnost plynu má tedy hodnotu $M = 42,19$. Jednotce CH_2 náleží relativní molekulová hmotnost $M(CH_2) = M_C + 2M_H = 14,03$ a její trojnásobek činí $3 \cdot M(CH_2) = 42,09$. S přihlédnutím k chybám analýz, stanovení hustoty plynu a jeho odchylkám od ideálního chování, lze považovat rovnost $M = 3 \cdot M(CH_2)$ za prokázanou a neznámému uhlovodíku můžeme připsat molekulový vzorec C_3H_6 , který odpovídá propenu.

Závěr: Neznámým uhlovodíkem je propen.

Příklad 6

Minerál kaolinit je tvořen oxidem křemičitým krystalujícím s oxidem hlinitým a vodou. Analýzou byly nalezeny tyto hmotnostní zlomky jednotlivých složek: $w(\text{SiO}_2) = 0,4652$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,3950$ a $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,1395$. Určete stechiometrický vzorec této látky.

Řešení:

Empirický vzorec kaolinitu zapíšeme jako $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$. Pohledme nyní na jednotlivé složky jako na tři „prvky“ skládající „molekulu“ tohoto minerálu. Hodnoty jejich hmotnostních zlomků dosadíme do rovnice **28**, za relativní atomové hmotnosti prvků dosadíme relativní molekulové hmotnosti jednotlivých složek a postupný poměr vyčíslíme:

$$\begin{aligned} x : y : z &= \frac{w(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} : \frac{w(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} : \frac{w(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,4652}{60,085} : \frac{0,3950}{101,96} : \frac{0,1395}{18,015} = \\ &= 7,742 \cdot 10^{-3} : 3,874 \cdot 10^{-3} : 7,744 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,998 : 1 : 1,999} \end{aligned}$$

Po zaokrouhlení lze tedy empirický vzorec kaolinitu psát jako $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V daném případě se vskutku jedná o vzorec vzorcové jednotky (viz kap. 4.3), která je základní jednotkou krystalové mřížky uvažovaného minerálu.

Závěr: Empirický vzorec kaolinitu je $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Příklad 7

Byla rozpuštěna směs bromidu draselného a chloridu hořečnatého, jejíž celková hmotnost činila m_1 . Přídavkem roztoku dusičnanu stříbrného byly bromidové a chloridové anionty

úplně převedeny na nerozpustné halogenidy stříbra, jejich sraženina oddělena, vysušena a vážením stanovena její hmotnost m_2 . Bylo zjištěno, že $m_1/m_2 = 1/2$. Vypočítejte, jaké byly molární zlomky KBr a $MgCl_2$ a hmotnostní zlomky jednotlivých prvků v původní směsi tuhých látek.

Řešení:

a) Je výhodné představit si výchozí tuhou směs jako látku složenou z hypotetických „molekul“ $(KBr)_a \cdot (MgCl_2)_b$ o relativní molekulové hmotnosti M , které se v roztoku srážením stříbrných halogenidů mění na „molekuly“ tuhé látky $(AgBr)_a \cdot (AgCl)_{2b}$. Najdeme-li poměr stechiometrických koeficientů a/b , snadno již určíme ze vzorce původní „molekuly“ požadované údaje. Poměr hmotností směsí m_1/m_2 musí být roven poměru relativních molekulových hmotností jejich „molekul“ a proto platí:

$$\frac{1}{2} = m_1/m_2 = \frac{a \cdot M(KBr) + b \cdot M(MgCl_2)}{a \cdot M(AgBr) + 2 \cdot b \cdot M(AgCl)}$$

Čitatele a jmenovatele zlomku dělíme koeficientem b , rovnicí vyřešíme vzhledem k poměru a/b , dosadíme relativní molekulové hmotnosti jednotlivých látek a poměr a/b vyčíslíme:

$$a:b = [M(AgCl) - M(MgCl_2)] : [M(KBr) - \frac{1}{2}M(AgBr)] =$$

$$= [143,321 - 95,211] : [119,006 - 93,886] = 48,110 : 25,120 = \mathbf{1,9152:1}$$

Hypotetickou „molekulu“ původní tuhé směsi lze tedy formulovat jako $(KBr)_{1,9152} \cdot MgCl_2$, odkud plyne pro molární zlomek KBr hodnota $x(KBr) = 1,9152 / 2,9152 = \mathbf{0,6570}$. Molární zlomek $MgCl_2$ pak činí $x(MgCl_2) = 1 - x(KBr) = \mathbf{0,3430}$.

b) Pro relativní hmotnost formální molekuly platí $M = 1,9152 \cdot M(KBr) + M(MgCl_2)$, tj. $M = 1,9152 \cdot 119,01 + 95,211 = 323,14$. Hmotnostní zlomky w jednotlivých prvků v původní tuhé směsi pak vypočteme takto: Relativní hmotnost prvku násobenou počtem jeho atomů obsažených ve formální molekule dělíme relativní hmotností této molekuly.

$$w(K) = 1,9152 \cdot M(K) / M = 1,9152 \cdot 39,102 / 323,14 = \mathbf{0,2318}$$

$$w(Br) = 1,9152 \cdot M(Br) / M = 1,9152 \cdot 79,904 / 323,14 = \mathbf{0,4736}$$

$$w(Mg) = M(Mg) / M = 24,305 / 323,14 = \mathbf{0,0752}$$

$$w(Cl) = 1 - w(K) - w(Br) - w(Mg) = \mathbf{0,2194}$$

Závěr: Molární zlomky složek směsi KBr a $MgCl_2$ mají hodnoty $x(KBr) = 0,6570$ a $x(MgCl_2) = 0,3430$. Hmotnostní zlomky jednotlivých prvků jsou $w(K) = 0,2318$, $w(Br) = 0,4736$, $w(Mg) = 0,0752$ a $w(Cl) = 0,2194$.

Příklad 8

Kolik gramů tetrahydrátu chloridu manganatého (m_h) a kolik gramů vody (m_v) musíte použít k přípravě $m = 250,0$ gramů roztoku, v němž je hmotnostní zlomek chloridu manganatého $w = 0,250$? Molární hmotnost $MnCl_2$ je $M = 125,844 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a molární hmotnost tetrahydrátu $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ činí $M_h = 197,905 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Řešení:

Provedeme látkovou bilanci typu **29** pro **bezvodý** $MnCl_2$ a celkovou hmotnostní bilanci typu **30**. Tím získáme dvě rovnice pro dvě neznámé. Při bilancování chloridu manganatého nesmíme zapomenout, že hmotnostní zlomek bezvodého chloridu v tetrahydrátu činí $w_b = M/M_h$. Proto m_h gramům hydrátu odpovídá pouze $m_h w_b$ gramů bezvodého chloridu manganatého. Bilanční rovnice $MnCl_2$ pak bude mít tvar $m_h \cdot w_b = m \cdot w$ a pro celkovou hmotnostní bilanci bude platit $m = m_h + m_v$. Z první rovnice vypočteme potřebnou hmotnost hydrátu a z druhé hmotnost vody potřebné pro přípravu žádaného roztoku.

$$m_h = m \cdot w \cdot M_h / M = 250,0 \cdot 0,250 \cdot 197,905 / 125,844 = \mathbf{98,3 \text{ g}}$$

$$m_v = m - m_h = 250,0 - 98,3 = \mathbf{151,7 \text{ g}}$$

Závěr: K přípravě roztoku použijeme 98,3 g tetrahydrátu chloridu manganatého a 151,7 g vody.

Příklad 9

V roztoku je rozpuštěna látka A, jejíž molární koncentraci c_1 neznáme. K práci byly vzaty $V_1 = 2$ ml tohoto roztoku a jejich objem upraven destilovanou vodou na hodnotu $V_2 = 100$ ml. Z tohoto druhého roztoku byl k analýze odebrán vzorek o objemu $V_3 = 500$ μl , jeho objem upraven na $V_4 = 10$ ml a stanovena koncentrace látky A $c_3 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jaká byla koncentrace látky c_1 v původním roztoku?

Řešení:

Látkové množství látky A přítomné ve $V_1 = 2$ ml původního roztoku musí být stejné i v prvním zředěném roztoku. Z definice **20** pak plyne $V_1 c_1 = V_2 c_2$ a $c_2 = V_1 c_1 / V_2$, kde c_2 je koncentrace látky po prvním ředění. Při druhém ředění analogicky platí: $V_3 c_2 = V_4 c_3$. Do tohoto vztahu dosadíme za c_2 , vyjádříme a vyčíslíme hledané c_1 . Při výpočtu dosazovat objemy ve stejných jednotkách!

$$c_1 = \frac{V_2 \cdot V_4 \cdot c_3}{V_1 \cdot V_3} = \frac{100 \cdot 10 \cdot 3,8 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0,5} = \mathbf{0,38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Povšimněte si: Poprvé jsme původní roztok ředili 50 x (zřed'ovací faktor $V_2/V_1 = 50$) a výsledný roztok byl dále ředěn 20 x (zřed'ovací faktor $V_4/V_3 = 20$). Výsledný zřed'ovací faktor původního roztoku je roven součinu dílčích zřed'ovacích faktorů: $20 \times 50 = 1000$.

Závěr: Molární koncentrace látky A v původním roztoku činila $0,38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příklad 10

Roztok kyseliny trihydrogenfosforečné má hustotu $\rho = 1,426 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ a hmotnostnímu zlomku H_3PO_4 náleží hodnota $w = 0,600$. Jak z tohoto roztoku připravíte $V = 1,50$ l roztoku, jemuž náleží látková koncentrace kyseliny $c = 1,80 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$? Molární hmotnost H_3PO_4 je $M = 97,9953 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Řešení:

Z požadavku zadání plyne, že výsledný roztok musí obsahovat $n = c \cdot V$ molů H_3PO_4 . Najdeme tedy objemové množství V_k výchozího roztoku, ve kterém je právě toto látkové množství kyseliny obsaženo, odměříme je a vodou upravíme celkový objem na hodnotu $V = 1,50$ l. Pro látkové množství kyseliny n_k v objemovém množství V_k výchozího roztoku zjevně platí: $n_k = V_k \cdot \rho \cdot w / M$. Dosazením do podmínky $n_k = n$ získáme rovnici, kterou vyřešíme vzhledem k V_k , dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$V_k = M \cdot c \cdot V / (\rho \cdot w) = 97,9953 \cdot 1,80 \cdot 1,50 / (1,426 \cdot 0,600) = \mathbf{309 \text{ ml}}$$

Závěr: Odměříme 309 ml roztoku kyseliny a doplníme jej vodou na celkový objem 1,50 l.

Příklad 11

Vypočítejte objem vody V , kterou je nutno přidat k $V_k = 29,0$ ml koncentrované kyseliny dusičné (hustota $\rho_k = 1,40 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, hmotnostní zlomek HNO_3 $w_k = 0,670$), aby výsledný hmotnostní zlomek kyseliny w měl hodnotu 0,25. Počítejte s hustotou vody $\rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Řešení:

Hmotnosti výchozího roztoku kyseliny m_k a potřebné vody m jsou $m_k = V_k \cdot \rho_k$ a $m = V \cdot \rho$. Sestavíme bilanční rovnici (směšovací rovnici **31**) pro směšování dvou roztoků, přičemž jedním z nich je voda, v níž je hmotnostní zlomek kyseliny roven nule. Ve výsledné soustavě může být jen **tolik čisté kyseliny, kolik ji je přítomno v ředěném roztoku**. Proto:

$$(V_k \cdot \rho_k + V \cdot \rho) \cdot w = V_k \cdot \rho_k \cdot w_k$$

Odtud vypočteme neznámou V , dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme.

$$V = V_k \cdot \rho_k \cdot (w_k - w) / (\rho \cdot w) = 29,0 \cdot 1,40 \cdot (0,670 - 0,25) / (1,00 \cdot 0,25) = \mathbf{68,2 \text{ ml}}$$

Závěr: K uvedenému množství HNO_3 je třeba přidat 68,2 ml vody.

Příklad 12

Jeden roztok kyseliny chlorovodíkové má hustotu $\rho_1 = 1,0675 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ při hmotnostním zlomku rozpuštěného chlorovodíku $w_1 = 0,140$. Analogické hodnoty druhého roztoku činí: $\rho_2 = 1,1691 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ a $w_2 = 0,340$. Jak je třeba tyto roztoky smíchat, aby hmotnostní zlomek HCl měl ve výsledném roztoku hodnotu $w = 0,200$?

Řešení:

Na rozdíl od předcházejícího příkladu zde není specifikován objem či hmotnost žádného ze tří roztoků. Nelze proto vypočítat absolutní hmotnosti nebo objemy roztoků, které mají být smíseny, můžeme však najít jejich poměry m_1/m_2 resp. V_1/V_2 . Bilanci chlorovodíku napíšeme ve tvaru $(m_1 + m_2) \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2$. Obě strany rovnice vydělíme m_2 , řešíme ji vzhledem k poměru m_1/m_2 , který pomocí hustot převedeme na poměr objemů V_1/V_2 , dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{w_2 - w}{w - w_1} = \frac{1,1691}{1,0675} \cdot \frac{0,340 - 0,200}{0,200 - 0,140} = 1,0952 \cdot \frac{0,140}{0,060} = \frac{0,164}{0,064} = \mathbf{2,56}$$

Závěr: K přípravě roztoku HCl žádané koncentrace je třeba výchozí roztoky smísit v objemovém poměru $V_1 : V_2 = 2,56 : 1$, resp. v hmotnostním poměru $m_1 : m_2 = 7 : 3$.

Příklad 13

Hmotnostní zlomek látky A ve vodném roztoku činí $w_{A1} = 0,180$. Dále máme k dispozici roztok látky B, jejíž hmotnostní zlomek je $w_{B2} = 0,240$. Z těchto dvou roztoků a vody je třeba připravit $m_4 = 300 \text{ g}$ roztoku, v němž budou tyto koncentrace rozpuštěných látek: $w_{A4} = 0,040$ a $w_{B4} = 0,060$. Kolik gramů roztoku látky A (m_1), látky B (m_2) a vody (m_3) je třeba smísit?

Řešení:

Hledáme tři neznámé. Soustava má tři složky (A, B a voda), pro které můžeme napsat tři bilanční rovnice typu **29**. Každá z nich je však lineárně závislá na zbývajících dvou, neboť hmotnost každé složky je rovna hmotnosti soustavy zmenšené o hmotnost složek zbývajících. K výpočtu proto vezmeme pouze dvě bilanční rovnice, např. bilance rozpuštěných látek A a B. Třetí potřebnou rovnici bude celková hmotnostní bilance typu **30**. Pak můžeme psát:

$$m_1 \cdot w_{A1} = m_4 \cdot w_{A4} \qquad m_2 \cdot w_{B2} = m_4 \cdot w_{B4} \qquad m_1 + m_2 + m_3 = m_4$$

Vyjádříme neznámé, dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme:

$$m_1 = \frac{m_4 \cdot w_{A4}}{w_{A1}} = \frac{300 \cdot 0,040}{0,180} = \mathbf{66,7 \text{ g}} \qquad m_2 = \frac{m_4 \cdot w_{B4}}{w_{B2}} = \frac{300 \cdot 0,060}{0,240} = \mathbf{75,0 \text{ g}}$$

$$m_3 = m_4 - m_1 + m_2 = 300,0 - 66,7 - 75,0 = \mathbf{158,3 \text{ g}}$$

Závěr: Je třeba smísit 66,7 g roztoku látky A, 75,0 g roztoku látky B a 158,3 g vody.

Příklad 14

Bylo smícháno $m_1 = 350$ g roztoku látky A s $m_2 = 200$ g roztoku téže látky. Hmotnostní zlomky látky v těchto roztocích činily $w_1 = 0,045$ a $w_2 = 0,060$. Ve směsi bylo dále rozpuštěno $m_3 = 15,0$ g látky A, která obsahovala nerozpustné nečistoty, jejichž hmotnostní zlomek byl $w_n = 0,080$. Kolik gramů vody (m_4) je třeba k tomuto roztoku přidat, aby měl výsledný hmotnostní zlomek látky A hodnotu $w_4 = 0,200$?

Řešení:

Napíšeme bilanční rovnici rozpuštěné látky. Přitom nezapomeneme, že dodatečně přidaná látka obsahuje nerozpustné nečistoty. Jejich hmotnost $m_3 \cdot w_n$ proto z bilance látky A vyloučíme a nebudeme ji započítávat ani do hmotnosti roztoku. Můžeme tedy psát:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 + m_3 \cdot (1 - w_n) = [m_1 + m_2 + m_3 \cdot (1 - w_n) + m_4] \cdot w_4$$

Rovnici vyřešíme vzhledem k m_4 , dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme:

$$m_4 = [m_1 \cdot (w_1 - w_4) + m_2 \cdot (w_2 - w_4) + m_3 \cdot (1 - w_n) \cdot (1 - w_4)] / w_4 = \\ = 350 \cdot (0,045 - 0,200) + 200 \cdot (0,060 - 0,200) + 15,0 \cdot (1 - 0,080) \cdot (1 - 0,200) / 0,200 = \mathbf{-356 \text{ g}}$$

Závěr: Hodnota hmotnosti potřebné vody vychází záporná. To znamená, že z roztoku je zapotřebí odpařit 356 gramů vody.

Příklad 15

Roztoku hydroxidu draselného náleží molární koncentrace $c_1 = 0,930 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a hustota $\rho_1 = 1,0440 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Koncentrace druhého roztoku je $c_2 = 8,061 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a jeho hustota činí $\rho_2 = 1,3304 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. V jakém objemovém poměru V_1 / V_2 je třeba tyto roztoky smíchat, aby vznikl roztok o koncentraci $c_3 = 4,730 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, který má hustotu $\rho_3 = 1,2062 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$?

Řešení:

Součet látkových množství KOH v prvním a druhém roztoku musí být roven látkovému množství hydroxidu v roztoku výsledném. Objemy výchozích roztoků necht' jsou V_1 a V_2 . Protože nelze vyloučit kontrakci či dilataci objemu v důsledku smíšení roztoků, musíme objem výsledného roztoku vyjádřit pomocí jeho hustoty a hmotnosti, která bude rovna součtu hmotností roztoků výchozích: $V_3 = (V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2) / \rho_3$. Pro látkovou bilanci KOH pak platí:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 \cdot (V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2) / \rho_3$$

Rovnici dělíme objemem V_1 , řešíme vzhledem k poměru V_1 / V_2 , dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_3 \cdot \rho_2 - c_2 \cdot \rho_3}{c_1 \cdot \rho_3 - c_3 \cdot \rho_1} = \frac{4,730 \cdot 1,3304 - 8,061 \cdot 1,2062}{0,930 \cdot 1,2062 - 4,730 \cdot 1,0440} = \frac{3,430}{3,816} = \mathbf{1,113}$$

Závěr: Abychom dostali žádaný výsledný roztok je třeba k jednomu objemovému dílu prvního roztoku přidat 1,113 stejných objemových dílů roztoku druhého.

Příklad 16

Kolik gramů dvojchromanu draselného m_{Cr} je obsaženo v $m = 200$ g jeho roztoku nasyceného při teplotě 20°C ? Kolik mililitrů vody (V) je třeba k jeho přípravě použít? Rozpustnost $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ při této teplotě činí $s = 12$ g ve 100 g vody. Počítejte s hustotou vody $\rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Řešení:

Z definice rozpustnosti plyne pro poměr hmotností rozpuštěné látky a rozpouštědla v nasyceném roztoku rovnice **40**, kterou pro náš případ přepíšeme jako $m_{Cr} / m_v = s / 100$, kde m_v je hmotnost vody (rozpouštědla). Pro celkovou hmotnost roztoku musí platit

$m = m_{Cr} + m_v = m_{Cr} + V \cdot \rho$. Z těchto rovnic snadno dostaneme vztahy pro hledané neznámé, dosadíme, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$V = \frac{100m}{(100+s) \cdot \rho} = \frac{100 \cdot 200}{(100+12) \cdot 1,00} = \mathbf{178,6 \text{ ml}} \quad m_{Cr} = m - m_v = \frac{m \cdot s}{100+s} = \frac{200 \cdot 12}{112} = \mathbf{21,4 \text{ g}}$$

Závěr: Ve 200 g nasyceného roztoku $K_2Cr_2O_7$ je obsaženo 21,4 g soli. K jeho přípravě by bylo třeba 178,6 ml vody.

Příklad 17

Kolik gramů dihydrátu chloridu barnatého (m_{60}) se musí při teplotě 60 °C rozpustit na nasycený roztok, aby po jeho ochlazení na teplotu 20 °C vykristalovalo právě $m = 25,0$ g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$? Kolik gramů vody (m_v) bude k přípravě takového roztoku třeba? Při 20 °C činí rozpustnost $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $s_{20} = 44,6$ g ve 100 g vody a při 60 °C má hodnotu $s_{60} = 59,2$ g ve 100 g vody.

Řešení:

Relativní část látky f vyloučené z nasyceného roztoku při změně teploty je dána rovnicí **44**. Dle požadavku zadání má tato část množství látky rozpuštěné při 60 °C činit právě $m = 25,0$ g. Pro podíl látky vyloučené z roztoku tedy platí $f = m / m_{60}$ a podle rovnice **44** můžeme psát:

$$m_{60} = \frac{s_{60} \cdot m}{(s_{60} - s_{20})} = \frac{59,2 \cdot 25,0}{(59,2 - 44,6)} = \mathbf{101,4 \text{ g}}$$

Nyní bychom mohli ze známé rozpustnosti úměrou vypočítat, kolik vody je třeba k vytvoření nasyceného roztoku z tohoto množství dihydrátu chloridu barnatého. Rychlejší je vyjít z rovnice **40** pro poměr hmotnosti rozpouštědla a rozpuštěné látky, ze které pro náš případ plyne:

$$m_v = 100 \cdot m_{60} / s_{60} = 100 \cdot 101,4 / 59,2 = \mathbf{171,3 \text{ g}}$$

Závěr: K přípravě požadovaného roztoku je třeba vzít 101,4 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ a 171,3 g vody.

Příklad 18

Soustava o objemu $V_1 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ obsahovala kyslík pod neznámým tlakem p_1 . Druhé soustavě obsahující dusík náležel při téže teplotě T objem $V_2 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ a neznámý tlak p_2 . Obě soustavy byly při konstantní teplotě T spojeny. Výsledné soustavě náležel objem $V = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, tlak $p = 104,0 \text{ kPa}$ a parciální tlak kyslíku v ní činil $p(O_2) = 66,7 \text{ kPa}$. Vypočtete tlaky p_1 a p_2 ve výchozích soustavách. Předpokládejte ideální chování plynů.

Řešení: Napíšeme stavovou rovnici pro první soustavu: $p_1 \cdot V_1 = n(O_2) \cdot R \cdot T$. Odmyslíme-li si z výsledné soustavy dusík, dostaneme soustavu, jejíž tlak bude při objemu V a teplotě T roven parciálnímu tlaku kyslíku $p(O_2)$. Pak musí ovšem platit: $p(O_2) \cdot V = n(O_2) \cdot R \cdot T$. Protože je látkové množství kyslíku $n(O_2)$ v obou soustavách stejné, lze psát následující vztah:

$$p_1 \cdot V_1 = p(O_2) \cdot V$$

Odtud vypočteme hledaný tlak p_1 . Stejným způsobem najdeme tlak p_2 , který náležel soustavě obsahující původně dusík, neboť pro jeho parciální tlak platí: $p(N_2) = p - p(O_2)$. Protože i množství dusíku je v počáteční a výsledné soustavě stejné, lze psát: $p_2 \cdot V_2 = (p - p(O_2)) \cdot V$.

Vyjádríme neznámé, dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$p_1 = p(O_2) \cdot V / V_1 = 66,7 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} / 4,00 \cdot 10^{-3} = \mathbf{83,4 \text{ kPa}}$$

$$p_2 = (p - p(O_2)) \cdot V / V_2 = (104,0 - 66,7) \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} / 2,00 \cdot 10^{-3} = \mathbf{93,3 \text{ kPa}}$$

Závěr: Tlak soustavy obsahující kyslík byl 83,4 kPa, tlak soustavy s dusíkem činil 93,3 kPa.

Příklad 19

Směs methanu a argonu má při teplotě $t = 20,0\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $p = 101325\text{ Pa}$ hustotu $\rho = 0,96505\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Jaké jsou molární a objemové zlomky složek? Předpokládejte ideální chování směsi.

Řešení:

Ze stavové rovnice vypočteme zdánlivou molární hmotnost plynné směsi M , pro kterou platí $M = x_M \cdot M_M + x_{Ar} \cdot M_{Ar}$, kde x označuje molární zlomky složek a M_M , M_{Ar} jsou jejich molární hmotnosti. Protože jsou v soustavě pouze dvě složky, musí zároveň platit $x_M + x_{Ar} = 1$, což je druhá rovnice, kterou použijeme k výpočtu neznámých. K výpočtu vezmeme molární hmotnost argonu $M_{Ar} = 39,948\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a methanu $M_M = 16,043\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Z varianty stavové rovnice **8** ($M \cdot \rho = p \cdot M / R \cdot T$) pro molární hmotnost M plyne:

$$M = \rho \cdot R \cdot T / p = 0,96505 \cdot 8,31451 \cdot (20,0 + 273,15) / 101325 = 23,215\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Protože $x_M = 1 - x_{Ar}$, dosadíme za x_M do rovnice $M = x_M \cdot M_M + x_{Ar} \cdot M_{Ar}$ a vypočteme x_{Ar} :

$$x_{Ar} = (M - M_M) / (M_{Ar} - M_M) = (23,215 - 16,043) / (39,948 - 16,043) = \mathbf{0,3000}$$

Pro molární zlomek methanu tedy platí $x_M = 1 - x_{Ar} = \mathbf{0,7000}$. Dle předpokladu jde o ideální směs plynů a proto jsou molární zlomky složek zároveň rovny jejich objemovým zlomkům.

Závěr: Ve směsi plynů je molární a objemový zlomek methanu 0,7000, molární a objemový zlomek argonu je 0,3000.

Příklad 20

V plynojemu s vodním uzávěrem je nad vodou při teplotě $t = 10\text{ }^\circ\text{C}$ uzavřen svítiplyn, jehož objem činí $V = 2000\text{ m}^3$ a náleží mu tlak $p = 104,52445\text{ kPa}$. Objemovým zlomkům složek svítiplynu náleží tyto hodnoty: $\phi(\text{H}_2) = 0,47$, $\phi(\text{CH}_4) = 0,36$, $\phi(\text{CO}) = 0,08$, $\phi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,03$ a $\phi(\text{N}_2) = 0,06$. Tlak sytých par vody při udané teplotě je $p_v = 1,22656\text{ kPa}$. Vypočtete hmotnost plynu m_p , který je v plynojemu uzavřen a hmotnost vody m_v v něm obsažen. Předpokládejte ideální chování plynu i vodní páry.

Řešení:

Svítiplyn i vodní pára se chovají ideálně, parciální tlak svítiplynu p_p je tedy $p_p = p - p_v$ a objemové zlomky ϕ všech složek jsou rovny jejich molárním zlomkům x . Bylo by proto možné dle rovnice **48** vypočíst parciální tlak každé složky, „odmyslet“ si všechny složky kromě jediné (tak, jak jsme postupovali v příkladu 18), do stavové rovnice $p \cdot V = n \cdot R \cdot T = m \cdot R \cdot T / M$ dosazovat parciální tlaky složek, jejich molární hmotnosti, **celkový objem** plynné fáze V a vypočíst hmotnosti všech složek, jejichž součet by byl roven hmotnosti suchého svítiplynu. Protože nás hmotnosti jednotlivých složek kromě vody nezajímají, budeme o suchém svítiplynu uvažovat jako o plynu, jehož molární hmotnost je váženým průměrem molárních hmotností složek $M_p = \sum x_i \cdot M_i$ (viz rovnice **51**). Ze stavové rovnice pak přímo vypočteme hmotnost suchého svítiplynu m_p , jako $m_p = p_p \cdot V \cdot M_p / R \cdot T$, kde p_p je parciální tlak suchého svítiplynu. Korektnost tohoto přístupu je zřejmá z výkladu a odvození rovnice **51** v kapitole 4.5. Hmotnost vody ve svítiplynu m_v snadno vypočteme jako $m_v = p_v \cdot V \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / R \cdot T$. Nejprve tedy vezmeme tabulkové hodnoty relativních molekulových hmotností složek svítiplynu a vypočteme M_p :

$$M_p = x(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) + x(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) + x(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) + x(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) + x(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) = \\ = 0,47 \cdot 2,02 + 0,36 \cdot 16,04 + 0,08 \cdot 28,01 + 0,03 \cdot 28,05 + 0,06 \cdot 28,01 = 11,487\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dále vypočteme hmotnost suchého svítiplynu:

$$m_p = p_p \cdot V \cdot M_p / R \cdot T = (p - p_v) \cdot V \cdot M_p / R \cdot T = \\ = (104524,5 - 1226,6) \cdot 2000 \cdot 11,487 \cdot 10^{-3} / 8,3145 \cdot (273,15 + 10,0) = \mathbf{1,008 \cdot 10^3\text{ kg}}$$

Pro hmotnost vodní páry ve svítivplynu dostaneme:

$$m_v = p_v \cdot V \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / R \cdot T = 1226,56 \cdot 2000 \cdot 18,02 \cdot 10^{-3} / 8,3145 \cdot (273,15 + 10,0) = \mathbf{18,78 \text{ kg}}$$

Závěr: V plynojemu je uzavřeno $1,008 \cdot 10^3$ kg svítivplynu a 18,78 kg vodní páry.

4.7 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

1. Jaký je hmotnostní zlomek dusíku v dusičnanu sodném?
2. Kolik gramů sodíku je v 10 gramech hydroxidu sodného?
3. Kolik gramů dusíku je v 2,5 molech kyseliny dusičné?
4. Kolik gramů draslíku, síry a kyslíku je obsaženo v 10 gramech síranu draselného? Vypočtěte hmotnostní zlomky jednotlivých prvků v K_2SO_4 !
5. Jistá látka je tvořena baryem, dusíkem a kyslíkem. Jednotlivým prvkům náleží ve stejném pořadí tyto hmotnostní zlomky: 0,525, 0,107 a 0,368. Určete empirický vzorec a uveďte název látky.
6. Odvoďte empirický vzorec minerálu tvořeného oxidem hořečnatým a hlinitým, v němž má hmotnostní zlomek MgO hodnotu 0,284.
7. Najděte vzorec oxidu vanadu, v jehož 2,73 gramech je obsaženo 1,53 g vanadu a uveďte jeho název.
8. Odvoďte vzorec hydrátu chloridu vápenatého, ztrácí-li 7,3 g tohoto hydrátu při zahřívání 3,6 g vody, a uveďte jeho název.
9. V jisté sloučenině jsou hmotnostní zlomky vody 0,362, sodíku 0,186 a síry 0,258. Dále tato látka obsahuje kyslík. Uveďte její vzorec a název.
10. Jaké je složení a název hydrátu uhličitanu sodného, vzniká-li dehydratací 14,3 g této látky 5,3 g bezvodého Na_2CO_3 ?
11. V kyselině, složené z vodíku, síry a kyslíku, jejíž relativní molekulová hmotnost je 194, náleží vodíku hmotnostní zlomek 0,01, síře 0,33 a kyslíku 0,66. Jaký je její molekulový vzorec a název?
12. Odvoďte molekulový vzorec látky $\text{Ag}_x\text{N}_y\text{O}_z$ a uveďte její název, jsou-li hmotnostní zlomky prvků $w_{\text{Ag}} = 0,782$; $w_{\text{N}} = 0,102$ a $w_{\text{O}} = 0,116$ a relativní molekulová hmotnost sloučeniny činí 276.
13. Hmotnost uhlíku obsaženého v jednom molu kyseliny vinné je osminásobkem hmotnosti vodíku a polovinou hmotnosti kyslíku. Určete její molekulový vzorec, má-li relativní molekulovou hmotnost 150.
14. Oxidačním žiháním se jeden gram minerálu, který je tvořen železem, mědí a sírou, převedl na oxidy. Oxid siřičitý unikl ze vzorku, tuhému zbytku náležela hmotnost 0,869 g a hmotnostní zlomky mědi a železa měly tyto hodnoty: $w_{\text{Cu}} = 0,3987$ a $w_{\text{Fe}} = 0,3504$. Najděte empirický vzorec minerálu.
15. Analýzou sloučeniny vodíku, kyslíku a arsenu byly nalezeny tyto hmotnostní zlomky prvků: $w_{\text{H}} = 0,015$, $w_{\text{As}} = 0,564$ a $w_{\text{O}} = 0,421$. Najděte empirický vzorec látky a uveďte její název.
16. Ve směsi bezvodého chloridu fosforečného a hlinitého je hmotnostní zlomek chloru 0,8308. Jaký je poměr látkových množství obou chloridů?
17. Hmotnostní zlomek dusíku ve směsi dusičnanu sodného a síranu amonného je 0,175. Jaký je v této směsi hmotnostní zlomek síry?

18. Směs uhličitanu hořečnatého a vápenatého byla žíháním úplně rozložena. Přitom bylo zjištěno, že jeden gram této směsi poskytne 0,5109 g směsi oxidů příslušných kovů. Jaké jsou hmotnostní zlomky jednotlivých uhličitanů v původní směsi a hmotnostní zlomky oxidů kovů ve směsi rozložené?
19. Hmotnostní zlomek chlorovodíku ve vodném roztoku je 0,360. Hustota roztoku činí $\rho = 1,1789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Vypočítejte, kolik gramů chlorovodíku je obsaženo v 1 mililitru vodného roztoku a jaká je hmotnost jednoho mililitru tohoto roztoku v gramech.
20. Kolik gramů chlorovodíku obsahuje 1200 mililitrů jeho vodného roztoku, jehož hustota je $\rho = 1,1740 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hmotnostní zlomek HCl činí 0,35?
21. Kolik gramů FeCl_3 obsahuje 10 ml roztoku této látky o koncentraci $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
22. Vypočítejte, kolik gramů chloridu draselného obsahuje 15 g roztoku, v němž hmotnostní zlomek KCl činí 0,25.
23. Ve vodě bylo pohlceno 8,2 molu chlorovodíku za vzniku 2135 g roztoku. Jaký je hmotnostní zlomek chlorovodíku v roztoku a jaký by byl objem rozpuštěného množství HCl za normálních podmínek?
24. Hmotnostní zlomek amoniaku ve vodném roztoku činil 0,02 a roztoku náležela hustota $\rho = 0,9895 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. V 650 mililitrech tohoto roztoku bylo rozpuštěno 2,5 molu plynného amoniaku. Jaký bude hmotnostní zlomek amoniaku v tomto roztoku, jestliže byl amoniak zcela pohlcen? Změnu objemu kapalné fáze zanedbejte.
25. Kolik litrů roztoku kyseliny sírové o koncentraci $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ lze teoreticky získat z takového množství oxidu siřičitého, kterému za normálních podmínek náleží objem $336,15 \text{ dm}^3$?
26. Kolik molů sirovodíku je rozpuštěno ve 200 ml roztoku této látky, kterému náleží koncentrace $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$? Jaký objem by rozpuštěnému sirovodíku náležel za normálních podmínek?
27. Vypočítejte hmotnostní zlomek síranu měďnatého v roztoku, který byl připraven rozpuštěním dvanácti gramů pentahydrátu této sloučeniny v 75 ml vody.
28. Jaký je hmotnostní zlomek kyseliny sírové v roztoku o koncentraci $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, který má hustotu $\rho = 1,0913 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$?
29. Kolik gramů heptahydrátu síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ je třeba použít k přípravě 1600 g roztoku, v němž hmotnostní zlomek bezvodé soli FeSO_4 činí 0,035?
30. Kolik mililitrů roztoku HCl, jemuž náleží hmotnostní zlomek chlorovodíku 0,20 a hustota $\rho = 1,0980 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, obsahuje stejné látkové množství HCl jako 120 ml roztoku, kde je hmotnostní zlomek HCl 0,05 a hustota roztoku činí $1,0230 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$?
31. Kolik litrů roztoku o koncentraci $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ lze připravit rozpuštěním 36,50 g rhodanidu amonného?
32. Jaká je molární koncentrace roztoku HCl, v jehož 3000 mililitrech je obsaženo 25 ml roztoku chlorovodíku o hmotnostním zlomku $w(\text{HCl}) = 0,30$ a hustotě $\rho = 1,1493 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$?
33. Tři litry roztoku kyseliny sírové o hustotě $\rho = 1,7272 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hmotnostním zlomku $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,80$ byly smíseny s jedním litrem roztoku téže kyseliny, kterému náležel hmotnostní zlomek kyseliny $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,10$ a jehož hustota činila $\rho = 1,0661 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jaká je molární koncentrace kyseliny ve výsledném roztoku, kterému náleží hustota $\rho = 1,5874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$?

34. Kolik gramů KOH je zapotřebí pro přípravu 500 ml roztoku, v němž hmotnostní zlomek hydroxidu činí 0,20 a náleží mu hustota $\rho = 1,185 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$?
35. Jaká je molarita roztoku kyseliny sírové o hustotě $\rho = 1,175 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hmotnostním zlomku kyseliny 0,25?
36. Kolik mililitrů kyseliny sírové o hustotě $\rho = 1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hmotnostním zlomku kyseliny $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96$ je zapotřebí k přípravě 1 litru roztoku, který má molární koncentraci $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
37. Roztok NaOH o koncentraci $2,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ má hustotu $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jaký je hmotnostní zlomek hydroxidu v tomto roztoku?
38. Jaký je hmotnostní zlomek a molarita kyseliny v roztoku, který vznikl přidáním 400 gramů vody ke 100 ml H_2SO_4 , jíž náleží hmotnostní zlomek kyseliny 0,96 a hustota $\rho = 1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$? Hustota výsledného roztoku je $1,225 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pro vodu vezměte hustotu $1,00 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.
39. Jaká je molární koncentrace Na_2CO_3 v roztoku, kde hmotnostní zlomek rozpuštěné látky činí 0,10 a hustota roztoku je $\rho = 1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$? Počítejte s relativní molekulovou hmotností uhličitanu sodného 106.
40. Jaká je molární koncentrace kyseliny dusičné, je-li její hustota $1,47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hmotnostní zlomek HNO_3 činí 0,86.
41. Jaká je molární koncentrace chlorovodíku v roztoku hustoty $\rho = 1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, kde má jeho hmotnostní zlomek hodnotu 0,20?
42. Kolik mililitrů roztoku chlorovodíku hustoty $\rho = 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hmotnostního zlomku HCl 0,02 je zapotřebí k přípravě 250 mililitrů roztoku, v němž bude molární koncentrace HCl právě $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
43. Kolik mililitrů roztoku hydroxidu draselného o hmotnostním zlomku $w_{\text{KOH}} = 0,20$ a hustotě $\rho = 1,187 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ použijeme k přípravě 100 mililitrů roztoku o molární koncentraci $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
44. Kolik mililitrů roztoku chlorovodíku hustoty $\rho = 1,15 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, v němž hmotnostní zlomek HCl činí 0,30, je zapotřebí k přípravě jednoho litru roztoku, ve kterém je molární koncentrace chlorovodíku $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
45. Určité množství nasyceného roztoku síranu draselného obsahuje při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ právě 152,0 g této látky. Roztoku náleží hustota $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a rozpustnost K_2SO_4 při této teplotě činí 11,2 g ve 100 g H_2O . Jaký je objem roztoku a jaký je hmotnostní zlomek síranu draselného?
46. K 75 mililitrům roztoku síranu amonného nasyceného při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bylo přidáno za stejné teploty 75 mililitrů vody. Hustota nasyceného roztoku činila $\rho = 1,17 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, rozpustnost síranu amonného při uvažované teplotě je $s = 75,4 \text{ g}$ ve 100 g vody. Vypočítejte hmotnostní zlomek síranu ve zředěném roztoku. Počítejte s hustotou vody $1,00 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.
47. Jaký objem vody vezmeme a kolik zelené skalice ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) navážíme k přípravě 240 gramů roztoku $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nasyceného při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$? Skalice obsahuje, kromě krystalové vody zahrnuté ve vzorci, ještě další vodu (vlhkost), které náleží hmotnostní zlomek 0,07. Rozpustnost $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ při uvažované teplotě je $s = 149 \text{ g}$ ve 100 g vody. Vezměte hustotu vody $1,00 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.
48. Z 248 gramů roztoku dusičnanu měďnatého, jehož hmotnostní zlomek činí 0,140, má být volnou krystalizací při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ získáno 20,0 g trihydrátu dusičnanu měďnatého

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Vypočítejte hmotnost vody, která se musí z roztoku odpařit. Rozpustnost $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ při uvažované teplotě je $s = 252$ g ve 100 gramech vody.

49. Kolik gramů dusičnanu amonného vykryštaluje z 260,5 g roztoku nasyceného při 60 °C po jeho ochlazení na 20 °C? Rozpustnost NH_4NO_3 : $s = 421,0$ g ve 100 gramech vody při 60 °C a $s = 192,0$ g ve 100 gramech vody při 20 °C.
50. Kolik gramů hexahydrátu chloridu hlinitého se vyloučí ochlazením 2000 g roztoku nasyceného při 100 °C na teplotu 20 °C? Sto gramů roztoku nasyceného při 100 °C obsahuje 33,2 g AlCl_3 a rozpustnost $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ při teplotě 20 °C činí $s = 131,9$ g ve 100 gramech vody.
51. Při teplotě T bylo pod tlakem $p_1 = 0,30$ MPa odebráno V_1 litrů dusíku. Pod tlakem $p_3 = 0,20$ MPa bylo odebráno V_3 litrů vodíku a pod tlakem p_2 dusík, jemuž náležel objem $V_2 = 1,0$ litru. Všechny tři plyny byly za téže teploty smíseny. Objem výsledné směsi měl hodnotu $V = 6,0 \cdot 10^{-3}$ m³, její tlak byl $p = 0,40$ MPa, parciální tlak kyslíku činil 0,10 MPa a parciální tlak dusíku byl 0,20 MPa. Vypočítejte objemy V_1 , V_3 a tlak p_2 . Předpokládejte ideální chování plynné směsi.
52. V nádobě je směs obsahující 0,35 g vodíku a 5,6 g oxidu uhelnatého. Při teplotě 20,0 °C je celkový tlak směsi 152,06 kPa. Vypočítejte objem nádoby, ve které je směs přechovávána a parciální tlaky obou plynů. Předpokládejte ideální chování plynné směsi.
53. Vzduch lze za běžných podmínek považovat za směs čtyř složek, které mají následující objemové zlomky: $\phi(\text{N}_2) = 0,7808$, $\phi(\text{O}_2) = 0,2095$, $\phi(\text{Ar}) = 0,0093$ a $\phi(\text{CO}_2) = 0,0003$. Vypočítejte střední molární hmotnost vzduchu. Předpokládejte ideální chování plynné směsi.
54. Parám H_2SO_4 náleží při teplotě 421 °C objem 5320 ml a tlak 663,7 kPa. Jejich celková hmotnost činí 30,0 gramů. Z jakých molekul je plynná fáze složena? Předpokládejte ideální chování plynné směsi.
55. Směs plynů je tvořena methanem, oxidem uhelnatým, oxidem uhličitým a ethenem. Ve stejném pořadí náleží jednotlivým složkám tyto objemové zlomky: 0,50, 0,30, 0,15 a 0,05. Vypočítejte hmotnostní zlomek uhlíku ve směsi. Předpokládejte ideální chování plynné směsi.
56. Směs plynů obsahuje dusík, oxid dusnatý a amoniak. Ve stejném pořadí náleží složkám tyto objemové zlomky: 0,50, 0,30 a 0,20. Vypočítejte **celkovou** hmotnost dusíku (tedy i sloučeného), který je obsažen za normálních podmínek v jednom litru této směsi.
57. Jeden litr směsi dusíku a oxidu dusnatého za normálních podmínek obsahuje přesně jeden gram dusíku N_2 . Vypočítejte objemové a hmotnostní zlomky obou složek.
58. Oxid dusičitý NO_2 tvoří dimer N_2O_4 . Zastoupení složek závisí na teplotě, při níž se ustavila rovnováha. Při jisté teplotě činila střední molární hmotnost plynu 57,5 g·mol⁻¹. Najděte objemové a molární zlomky monomeru a dimeru. Předpokládejte ideální chování této plynné směsi
59. Objem 1,223 g plynné organické látky při 20 °C a tlaku 102,658 kPa činí 500 ml. Spálením 0,4833 g této látky dostaneme při teplotě 23 °C a tlaku 101,325 kPa 405 cm³ oxidu uhličitého a 0,15 g vody. Určete molekulový vzorec této látky.
60. Ekvimolární směs (stejná látková množství složek) oxidu uhelnatého a kyslíku za zvýšené teploty částečně zreagovala. Hustota směsi při 25 °C a 102,15 kPa je 1,4544 kg·m⁻³. Kolik procent oxidu uhelnatého zreagovalo? Najděte molární zlomky složek výsledné směsi a vyjádřete jejich poměr postupným poměrem nejmenších celých čísel.

- 61.** V plynojemu je pod vodním uzávěrem 10 litrů dusíku při teplotě 24,0 °C a tlaku 104,79 kPa. Tenze vodní páry při této teplotě činí 2,986 kPa. Kolik kilogramů suchého dusíku je v plynojemu?
- 62.** Relativní molekulová hmotnost jistého plynu je 68. Jaký bude parciální objem 15 gramů tohoto plynu v plynojemu s vodním uzávěrem při teplotě 24,0 °C a tlaku 98,658 kPa? Tlak sytých par vody je při této teplotě 2,986 kPa.

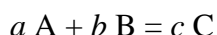
4.8 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ KE 4. KAPITOLE.

- 1.** 0,1647 **2.** 80,5 g **3.** 35 g **4.** 4,448 g K, 1,840 g S, 3,672 g O, $w_K = 0,448$, $w_S = 0,184$, $w_O = 0,368$ **5.** Ba(NO₃)₂ **6.** MgO·Al₂O₃ **7.** oxid vanadičný V₂O₅ **8.** hexahydrát chloridu vápenatého CaCl₂·6H₂O **9.** pentahydrát thiosíranu sodného Na₂S₂O₃·5H₂O **10.** dekahydrát uhličitanu sodného Na₂CO₃·10H₂O **11.** kyselina peroxodisírová H₂S₂O₈ **12.** dimer dusnanu stříbrného Ag₂N₂O₂ **13.** C₄H₆O₆ **14.** CuFeS₂ **15.** H₄As₂O₇, kyselina tetrahydrogendiarseničná **16.** Poměr je 1:1. **17.** $w_S = 0,053$ **18.** $w(\text{CaCO}_3) = 0,4$, $w(\text{MgCO}_3) = 0,6$, $w_{\text{CaO}} = 0,4382$, $w_{\text{MgO}} = 0,5618$ **19.** 0,424 g HCl, 1,1789 g **20.** 493,08 g HCl **21.** 4,866 g FeCl₃ **22.** 3,75 g KCl **23.** 0,14; 183,76 dm³ **24.** 0,0807 **25.** 5 litrů 3M kyseliny **26.** 0,02 molu a 0,4482 litru **27.** 0,0882 **28.** 0,1348 **29.** 102,50 g FeSO₄·7H₂O **30.** 27,95 ml **31.** 1,918 l **32.** 0,0788 mol·l⁻¹ **33.** 11,0 mol·l⁻¹ **34.** 118,5 g **35.** $c = 3,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ **36.** 13,84 ml **37.** 0,074 **38.** 0,3025 a 3,78 mol·l⁻¹ **39.** 1 mol·l⁻¹ **40.** 20,0 mol·l⁻¹ **41.** 6,03 mol·l⁻¹ **42.** 228 ml **43.** 5,9 ml **44.** 104 ml **45.** 1397 ml, 0,101 **46.** $w[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0,232$ **47.** 154,4 g zelené skalice, 85,6 ml H₂O **48.** 193,4 g vody **49.** 114,5 g **50.** 67,07 g AlCl₃·6H₂O **51.** $V_1 = 2,0 \text{ l}$, $V_3 = 3,0 \text{ l}$, $p_2 = 1,2 \text{ MPa}$ **52.** 6,01 dm³; H₂: 70,96 kPa, CO: 81,10 kPa **53.** $M = 28,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ **54.** SO₃, H₂O **55.** $w_C = 0,504$ **56.** 0,938 g **57.** $\phi(\text{N}_2) = 0,60$, $\phi(\text{NO}) = 0,40$, $w(\text{N}_2) = 0,5834$, $w(\text{NO}) = 0,4166$ **58.** $\phi(\text{N}_2\text{O}_4) = x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,25$; $\phi(\text{NO}_2) = x(\text{NO}_2) = 0,75$. **59.** C₂H₂O₂ **60.** Poměr $x(\text{CO}):x(\text{O}_2):x(\text{CO}_2) = 4:7:6$, zreaguje 60 % CO. **61.** $1,154\cdot 10^{-2} \text{ kg}$ **62.** 5,52 dm³

5 Výpočty z chemických rovnic.

5.1 STECHIOMETRICKÉ VÝPOČTY.

Cílem stechiometrického výpočtu je nalezení množství produktu, který v určité reakci vznikne z jistého množství výchozích látek, či nalezení množství výchozích látek potřebných pro přípravu žádaného množství produktu. Jeho základem je správně upravená stechiometrická rovnice nebo zjednodušené reakční schéma děje, které říká, jaké jsou poměry chemicky ekvivalentních látkových množství reakčních složek (viz kap. 3.1). Necht' jsou látky A a B spotřebovávány výlučně v následující reakci, kde malá písmena značí stechiometrické koeficienty:



S ohledem na stechiometrickou rovnici pak pro látková množství výchozích látek **spotřebovaných** v reakci (n_A, n_B) a tomu odpovídající látkové množství **vzniklého** produktu (n_C) musí platit tyto rovnice **52**:

$$n_A/n_B = a/b \quad n_A/n_C = a/c \quad n_B/n_C = b/c \quad \mathbf{52}$$

Z nich snadno dostaneme vztah **53** a následně rovnici **54**:

$$n_A : n_B : n_C = a : b : c \quad \mathbf{53} \quad n_A/a = n_B/b = n_C/c \quad \mathbf{54}$$

Je-li na počátku reakce složení soustavy stechiometrické (látky A a B spolu mohou zreagovat právě beze zbytku za vzniku produktu C), rovnice **52** až **54** platí i pro dosud **nezreagovaná** množství výchozích látek ($^*n_A, ^*n_B$) a dosud **nevzniklé** množství produktu (*n_C). Tedy: Mějme v soustavě na počátku reakce *n_A a *n_B mol výchozích látek. Bude-li toto složení stechiometrické, musí potom platit $^*n_A/a = ^*n_B/b$. Bude-li platit např. $^*n_A/a < ^*n_B/b$, znamená to, že látka B je v nadbytku a vznikne jen tolik produktu C, kolik jej může vzniknout z daného množství látky A. Přitom se však spotřebuje právě $n_B = ^*n_A \cdot b/a$ molů látky B. Jsou-li zadána množství většího počtu látek vstupujících do reakce, je třeba vždy provést tuto analýzu a při výpočtu vycházet z látkového množství složky, která je stechiometricky nejvíce deficitní (jí náležející poměr např. $^*n_X/x$ je nejmenší).

Známe-li látkové množství jediné reakční složky (výchozí látky či produktu), můžeme z relací **52** snadno vypočítat stechiometrická látková množství zbývajících složek. Ta je však třeba z praktických důvodů vyjádřit pomocí měřitelných veličin, jak je dále ukázáno na příkladu látky A. Její látkové množství n_A lze vyjádřit pomocí hmotnosti m a molární hmotnosti M_A (rovnice **55**, viz též rov. **4**). Bude-li do reakce zaváděn roztok látky A, vhodně vyjádříme její látkové množství pomocí její molární koncentrace c_A a objemu roztoku v litrech $V(l)$ (rovnice **56**, viz též rov. **20**).

$$n_A = m/M_A \quad \mathbf{55} \quad n_A = c_A \cdot V(l) \quad \mathbf{56}$$

Dle vztahů v kap. 4.2 lze látkovou koncentraci v rovnici **56** lze nahradit libovolnou jinou koncentrační veličinou. Je-li látka A plynná, s výhodou vyjádříme látkové množství pomocí molárního objemu plynu V_m (rovnice **57**, viz též kap. 1.3.3) či přímo ze stavové rovnice (rovnice **58**), kde V je objem čisté látky A za dané teploty a tlaku.

$$n_A = V/V_m \quad \mathbf{57} \quad n_A = p \cdot V / (R \cdot T) \quad \mathbf{58}$$

Z variant **55** až **58** vybíráme vždy ty, jejichž užití je vzhledem k charakteru zadání problému nejvýhodnější.

Standardní stechiometrický výpočet tedy provedeme následovně:

- Sestavíme stechiometrickou rovnici (je-li třeba), nebo zjednodušené reakční schéma.
- Jsou-li zadána množství více výchozích látek, prověříme dle relace **54**, zda jsou chemicky ekvivalentní. Není-li tomu tak, vyjdeme při výpočtu z množství té látky, která je stechiometricky nejvíce deficitní, limituje spotřebu ostatních výchozích látek a výtěžek produktů.

c) Sestavíme rovnice analogické relacím **52**, z nichž vyjádříme látková množství látek, které jsou předmětem zájmu.

d) Dle charakteru zadání vyjádříme látková množství pomocí vztahů **55 - 58**, dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme neznámé.

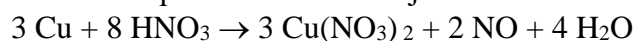
Znovu zdůrazněme: Takto vypočtená potřebná množství výchozích látek a výtěžky produktů vycházejí z předpokladu, že se výchozí látky přemění na produkty buď zcela, nebo v rozsahu, který je určen stechiometricky deficitní složkou.

Stechiometrických rovnic lze též často s výhodou využít k výpočtu změn složení a některých dalších parametrů (objem, tlak) plyných soustav, v nichž proběhla chemická reakce. Princip těchto aplikací bude zjevný z řešených příkladů v následující kapitole.

5.2 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

Příklad 1

Oxidace mědi kyselinou dusičnou probíhá dle následující rovnice:



Jaká musí být hmotnost mědi m_{Cu} zavedené do reakce, má-li množství dusičnanu měďnatého činit $n_{\text{dus}} = 0,750$ mol? Jaký objem roztoku kyseliny dusičné V_k je třeba k reakci vzít, je-li jeho hustota $\rho = 1376,9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a hmotnostní zlomek rozpuštěné kyseliny činí $w = 0,62$? Jaký bude za normálních podmínek ($T = 273,15 \text{ K}$, $P = 101325 \text{ Pa}$) objem vzniklého oxidu dusnatého V_{ox} ?

Řešení:

Dle relací **52** vyjádříme pomocí známého množství dusičnanu n_{dus} látková množství hledaných složek. Použité indexy se vztahují ke stejným látkám jako v zadání úlohy.

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{dus}} \qquad n_k = 8 \cdot n_{\text{dus}} / 3 \qquad n_{\text{ox}} = 2 \cdot n_{\text{dus}} / 3$$

a) Pro hmotnost potřebného množství mědi plyne z rovnice **3** následující vztah, v němž $M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ je molární hmotnost mědi:

$$m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \cdot n_{\text{dus}}$$

b) Pro látkové množství kyseliny platí $n_k = V_k(l) \cdot c_k(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$, kde V_k je její hledaný potřebný objem v litrech a c_k její molarita. Tu zjistíme pomocí vztahu **24**, z něhož plyne následující rovnice, kde $M_k = 63,0129 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ je molární hmotnost kyseliny dusičné (HNO_3).

$$c_k = \rho(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}) \cdot w / M_k,$$

Výraz pro c_k dosadíme do $n_k = V_k(l) \cdot c_k$, za n_k dosadíme $n_k = 8 \cdot n_{\text{dus}} / 3$. Pak vyjádříme hledaný objem V_k . Dosadíme-li veličiny v uvedených jednotkách, vyjde objem V_k v litrech.

$$V_k = n_k / c_k = (8 \cdot n_{\text{dus}} \cdot M_k) / (3 \cdot \rho \cdot w)$$

c) Pro objem oxidu dusnatého V_{ox} plyne z rovnice **7** vztah $V_{\text{ox}} = n_{\text{ox}} \cdot V_m$, kde $V_m = 22,414 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ je molární objem plynu za normálních podmínek (viz kap. 1.3.3). Protože platí $n_{\text{ox}} = 2 \cdot n_{\text{dus}} / 3$, snadno dovodíme konečný vztah pro výpočet V_{ox} :

$$V_{\text{ox}} = 2 \cdot V_m \cdot n_{\text{dus}} / 3$$

a) Do odvozených vztahů dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a řádně zaokrouhlíme:

$$m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \cdot n_{\text{dus}} = 63,546 \cdot 0,750 = \mathbf{47,7 \text{ g}}$$

$$V_k = (8 \cdot n_{\text{dus}} \cdot M_k) / (3 \cdot \rho \cdot w) = (8 \cdot 0,750 \cdot 63,0129) / (3 \cdot 1376,9 \cdot 0,620) = \mathbf{0,148 \text{ l} = 148 \text{ ml}}$$

$$V_{\text{ox}} = 2 \cdot V_m \cdot n_{\text{dus}} / 3 = 2 \cdot 22,414 \cdot 0,750 / 3 = \mathbf{11,2 \text{ dm}^3 = 11,2 \text{ l}}$$

Závěr: K přípravě žadaného množství $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ je třeba 47,66 g mědi a 148 ml kyseliny dusičné o koncentraci 62 % (m/m). Přitom vznikne 11,2 normálních litrů oxidu dusnatého.

Příklad 2

Chroman draselný lze připravit oxidačním tavením oxidu chromitého s dusičnanem draselným a hydroxidem draselným. Kolik gramů Cr_2O_3 (m_{ox}) a KNO_3 (m_{d}) musíme vzít do práce, máme-li připravit $m_{\text{Cr}} = 50$ g K_2CrO_4 , když víme, že hmotnostní zlomek nečistot v oxidu chromitém, které se reakce nijak neúčastní, činí $w = 0,03$ - tj. 3 % (m/m)? Molární hmotnost oxidu chromitého činí $M_{\text{ox}} = 151,99$, chromanu draselného $M_{\text{Cr}} = 194,198$ a dusičnanu draselného $M_{\text{d}} = 101,107$ g·mol⁻¹.

Řešení:

Předmětem zájmu jsou pouze Cr_2O_3 , KNO_3 , a K_2CrO_4 . Není proto třeba sestavovat úplnou stechiometrickou rovnici a při výpočtu vyjdeme ze zjednodušeného reakčního schématu. Víme-li, že se v dané reakci oxid chromitý kvantitativně (zcela) mění na chroman, přičemž dusičnan je kvantitativně redukován na dusitan ($\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$, $\text{N}^{\text{V}} \rightarrow \text{N}^{\text{III}}$) a oxidační čísla dalších prvků (K, O, H) se nemění, z redukčně oxidačního rozboru plyne následující reakční schéma:



Odtud vyjádříme pomocí relací typu **52** a látkového množství chromanu draselného látková množství oxidu chromitého a dusičnanu draselného:

$$n_{\text{ox}} = n_{\text{Cr}} / 2 \qquad n_{\text{d}} = 3 \cdot n_{\text{Cr}} / 2$$

Pro hmotnosti obou látek pak můžeme dle rovnice **3** psát následující vztahy, přičemž nezapomeneme, že oxid chromitý obsahuje 3 % (m/m) nečistot. Dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a výsledek zaokrouhlíme.

$$m_{\text{ox}} = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{ox}}}{2 \cdot M_{\text{Cr}} \cdot (1 - w)} = \frac{50,0 \cdot 151,99}{2 \cdot 194,98 \cdot (1 - 0,03)} = \mathbf{20,1 \text{ g}}$$

$$m_{\text{d}} = \frac{3 \cdot m_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{d}}}{2 \cdot M_{\text{Cr}}} = \frac{3 \cdot 50,0 \cdot 101,107}{2 \cdot 194,98} = \mathbf{38,9 \text{ g}}$$

Poznámka: Ze zjednodušeného reakčního schématu lze vyjít jen tehdy, jsme-li si jisti, jaké jsou skutečné stechiometrické poměry. Podívejte se na rovnici v příkladu 1 a uvědomte si, jaké chyby byste se dopustili při výpočtu potřebného množství kyseliny dusičné, kdybyste přijali svůdně jednoduché schéma $\text{Cu} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Závěr: Do práce je třeba vzít 20,1 g oxidu hlinitého a 38,9 g dusičnanu draselného.

Příklad 3

K práci bylo vzato $V_{\text{k}} = 200$ ml kyseliny sírové o molární koncentraci $c_{\text{k}} = 1,4$ mol·l⁻¹. V kyselině bylo rozpuštěno $m_{\text{KM}} = 9,4$ g manganistanu draselného a $m_{\text{FeS}} = 42,5$ g síranu železnatého. Zjistěte, zda všechny výchozí látky zreagovaly úplně. Pokud ne, určete jaká relativní část kterých látek zbyla. Vypočtěte, jaké látkové množství síranu manganatého n_{SM} vzniklo. Jaké relativní části teoretického výtěžku reakce α bylo ve skutečnosti dosaženo, jestliže nalezené množství síranu manganatého činilo $(n_{\text{SM}})_{\text{exp}} = 5,10 \cdot 10^{-2}$ mol?

Řešení:

Sestavíme a upravíme stechiometrickou rovnici děje.



a) Vyhledáme hodnoty molárních hmotností výchozích látek M a pomocí kritéria **54** posoudíme, zda jsou jejich množství chemicky ekvivalentní (stechiometrická). Tedy, vypočteme poměry ε jejich látkových množství k jejich stechiometrickým koeficientům. Indexy označují stejné látky, jako v zadání.

$$\varepsilon_{\text{KM}} = n_{\text{KM}} / 2 = m_{\text{KM}} / (2 \cdot M_{\text{KM}}) = 9,4 / (2 \cdot 158,038) = 0,030 \text{ mol}$$

$$\varepsilon_{\text{FeS}} = n_{\text{FeS}} / 10 = m_{\text{FeS}} / (10 \cdot M_{\text{FeS}}) = 42,5 / (10 \cdot 151,909) = 0,028 \text{ mol}$$

$$\varepsilon_k = n_k / 8 = V_k (l) \cdot c_k / 8 = 0,200 \cdot 1,4 / 8 = 0,035 \text{ mol}$$

Odtud plyne $\varepsilon_{\text{FeS}} < \varepsilon_{\text{KM}} < \varepsilon_k$, což znamená, že největší stechiometrický deficit vykazuje síran železnatý (FeS), který zreaguje úplně. V roztoku zůstanou určitá množství nespotřebovaného manganistanu draselného a kyseliny sírové. Relativní část nespotřebované kyseliny r_k bude ovšem větší, než analogická hodnota r_{KM} pro manganistan draselný, neboť $\varepsilon_{\text{KM}} < \varepsilon_k$. Relativní zbytky výchozích látek snadno vypočteme z hodnot poměrů ε_{FeS} , ε_{KM} a ε_k , přičemž dbáme na správné zaokrouhlování.

$$r_{\text{KM}} = (\varepsilon_{\text{KM}} - \varepsilon_{\text{FeS}}) / \varepsilon_{\text{KM}} = (0,0030 - 0,028) / 0,030 = \mathbf{0,067 = 6,7 \%}$$

$$r_k = (\varepsilon_k - \varepsilon_{\text{FeS}}) / \varepsilon_k = (0,035 - 0,028) / 0,035 = \mathbf{0,20 = 20 \%}$$

b) Látkové množství vzniklého síranu manganatého n_{SM} je určeno množstvím síranu železnatého n_{FeS} , který zcela zreagoval. Lze tedy psát $n_{\text{SM}} / n_{\text{FeS}} = 2 / 10 = 1 / 5$. Vyjádříme látkové množství síranu železnatého pomocí jeho zadané hmotnosti a molární hmotnosti a vypočteme neznámou n_{SM} .

$$n_{\text{SM}} = n_{\text{FeS}} / 5 = m_{\text{FeS}} / (5 \cdot M_{\text{FeS}}) = 42,5 / (5 \cdot 151,909) = \mathbf{5,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

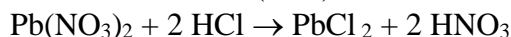
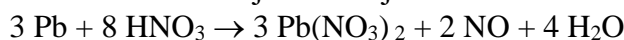
c) Pro skutečný výtěžek α platí:

$$\alpha = (n_{\text{SM}})_{\text{exp}} / n_{\text{SM}} = 5,10 \cdot 10^{-2} / 5,60 \cdot 10^{-2} = \mathbf{0,91 = 91 \%}$$

Závěr: Nezreaguje 6,7 % manganistanu draselného a 20 % kyseliny sírové. Vznikne $5,60 \cdot 10^{-2}$ molu síranu manganatého. Výtěžek reakce činí 91 % výtěžku teoretického.

Příklad 4

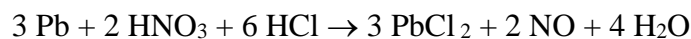
Jedna z cest přípravy chloridu olovnatého je následující:



Kolik litrů V_k padesátiprocentní kyseliny dusičné (hmotnostní zlomek kyseliny $w_k = 0,500$) o hustotě $\rho = 1310,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ je třeba do procesu dodávat na $m_{\text{Pb}} = 1 \text{ kg}$ olova, předpokládáme-li, že vznikající kyselina dusičná bude opětovně využita k rozpouštění olova a z procesu vystupuje pouze chlorid olovnatý, oxid dusnatý a voda. Molární hmotnost olova činí $M_{\text{Pb}} = 207,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, molární hmotnost kyseliny dusičné je $M_k = 63,013 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Řešení:

Z procesu má vystupovat pouze chlorid olovnatý, oxid dusnatý a voda. Na pravé straně úhrnné stechiometrické rovnice tedy nesmí figurovat dusičnan olovnatý a kyselina dusičná. Rovnici sestavíme dle zásad probraných v kap. 3.3 tak, že druhou rovnici vynásobíme třemi a přičteme ji k rovnici první. Členy obsahující $\text{Pb(NO}_3)_2$ se ruší, výsledný člen s HNO_3 zapíšeme s kladným znaménkem na levou stranu a získáme úhrnnou rovnici, která splňuje podmínky zadání.



Odtud plyne základní bilanční podmínka pro látkové množství olova n_{Pb} a kyseliny n_k :

$$n_k / n_{\text{Pb}} = 2 / 3$$

Látkové množství obou látek vyjádříme pomocí zadaných veličin a neznámé V_k :

$$n_k = V_k \cdot w_k \cdot \rho / M_k$$

$$n_{\text{Pb}} = m_{\text{Pb}} / M_{\text{Pb}}$$

Oba výrazy dosadíme do předešlé rovnice, vyjádříme neznámou, dosadíme číselné hodnoty veličin a vyčíslíme. Pozor na jednotky! Dosadíme-li molární hmotnost olova v gramech na mol, je nutno hmotnost olova dosadit v gramech.

$$V_k = (2 \cdot m_{\text{Pb}} \cdot M_k) / (3 \cdot w_k \cdot \rho \cdot M_{\text{Pb}}) = (2 \cdot 1000 \cdot 63,013) / (3 \cdot 0,500 \cdot 1310,0 \cdot 207,19) = \mathbf{0,310 \text{ l}}$$

Závěr: Do procesu bude třeba dodávat na 1 kilogram olova 0,310 l padesátiprocentní kyseliny dusičné.

Příklad 5

V reaktoru konstantního objemu V byl ethan, jehož tlak při teplotě T činil $p_E = 0,10$ MPa. K ethanu bylo přidáno dvakrát větší množství kyslíku O_2 , než je třeba k jeho úplnému spálení a tlaku směsi náležela při stejné teplotě hodnota p_2 . Poté byla směs spálena a soustava ochlazena na původní teplotu T , při které spalováním vzniklá voda zůstala ve formě páry a tlak soustavy činil p_3 . Vypočítejte tlaky p_2 , p_3 , molární zlomky a parciální tlaky všech složek po spálení směsi. Předpokládejte ideální chování plynné směsi.

Řešení:

Napišeme stechiometrickou rovnici hoření ethanu tak, aby vystihovala skutečnost, že je v soustavě nadstechiometrické množství kyslíku.



a) Teplota a objem soustavy jsou konstantní. Z levé strany rovnice je zřejmé, že přidavek kyslíku zvýšil látkové množství v soustavě na osminásobek. Náležel-li za těchto podmínek samotnému ethanu tlak $p_E = 0,10$ MPa, můžeme dle stavové rovnice ideálního plynu psát:

$$p_2 = 8 \cdot p_E = \mathbf{0,80 \text{ MPa}}$$

b) Ze stejných důvodů plyne, že poměr tlaků p_2/p_3 musí být roven poměru látkových množství před a po spálení směsi. Lze proto psát:

$$p_3 = p_2 \cdot (4 + 6 + 7) / (2 + 14) = 0,80 \cdot 17 / 16 = \mathbf{0,85 \text{ MPa}}$$

c) Protože předpokládáme úplné spálení ethanu, molární zlomky složek přímo odečteme z pravé strany rovnice:

$$x(CO_2) = \mathbf{4 / 17}$$

$$x(H_2O) = \mathbf{6 / 17}$$

$$x(O_2) = \mathbf{7 / 17}$$

d) Dle rovnice **48** je parciální tlak každé složky roven součinu jejího molárního zlomku a tlaku soustavy. Tedy:

$$p(CO_2) = p_3 \cdot x(CO_2) = 0,85 \cdot 4 / 17 = \mathbf{0,20 \text{ MPa}}$$

$$p(H_2O) = p_3 \cdot x(H_2O) = 0,85 \cdot 6 / 17 = \mathbf{0,30 \text{ MPa}}$$

$$p(O_2) = p_3 \cdot x(O_2) = 0,85 \cdot 7 / 17 = \mathbf{0,35 \text{ MPa}}$$

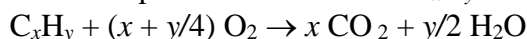
Závěr: Tlak soustavy vzroste v důsledku spálení ethanu o 0,05 MPa. Hodnoty hledaných veličin jsou v řešení vyznačeny tučným písmem.

Příklad 6

Neznámému plynnému uhlovodíku C_xH_y náležel při teplotě T a tlaku p objem $V_1 = 0,50$ l. Za stejné teploty a tlaku k němu bylo přidáno $V_2 = 3,50$ l kyslíku. Směs byla zapálena a spalováním vzniklá voda odstraněna ochlazením spalin. Bylo zjištěno, že zbytku plynů náleží za stejné teploty a tlaku T , p objem $V_3 = 2,50$ l. Propráním roztokem hydroxidu draselného v plynové byretě byl z plynné směsi odstraněn oxid uhličitý. Objem plynu za stejné teploty a tlaku pak činil $V_4 = 0,50$ l. Víte-li, že kyslík v soustavě zcela jistě dostačoval ke spálení uhlovodíku, určete, o jaký uhlovodík se jedná. Napište úplnou rovnici děje a vypočítejte molární zlomky všech složek ve spalinách. Byl-li objem směsi před spálením V_1 , jaký bude za stejné teploty a tlaku objem spalin zbavených vody V_2 ? Předpokládejte ideální chování plynné směsi.

Řešení:

Napišeme stechiometrickou rovnici spalování uhlovodíku C_xH_y :



a) Všechny údaje o objemech se vztahují ke stejné teplotě a tlaku. Parciální objemy jednotlivých složek proto budou za těchto podmínek se stejnými konstantami úměrnosti přímo úměrné molárním zlomkům a látkovým množstvím složek (viz rov. 46 a 47). Poměry parciálních objemů dvou složek tedy budou rovny poměru jejich látkových množství a jejich stechiometrických koeficientů v obecné reakční rovnici (viz relace 52). Napišme výrazy pro parciální objemy složek, které ze zadání přímo vyplývají, nebo které lze vyjádřit:

$$V(\text{C}_x\text{H}_y) = V_1 \qquad V(\text{CO}_2) = V_3 - V_4 \qquad V(\text{O}_2) = V_2 - V_4$$

Ze zadání a stechiometrické rovnice je zřejmé, že jedinou látkou, která mohla v soustavě zůstat po odstranění oxidu uhličitého je nadstechiometrický kyslík, kterému náleží parciální objem V_4 . Proto jsme V_4 odečetli od počátečního parciálního objemu kyslíku V_2 , neboť v relacích 52, kterých chceme využít, figurují jen **chemicky ekvivalentní (stechiometrická) látková množství**.

b) Sestavíme nyní relace 52 pro dvojice $n(\text{C}_x\text{H}_y) \leftrightarrow n(\text{CO}_2)$ a $n(\text{CO}_2) \leftrightarrow n(\text{O}_2)$ v termínech parciálních objemů, čímž získáme dvě rovnice pro neznámé x a y .

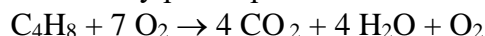
$$\begin{aligned} n(\text{C}_x\text{H}_y) / n(\text{CO}_2) &= V_1 / (V_3 - V_4) = 1 / x \\ n(\text{CO}_2) / n(\text{O}_2) &= (V_3 - V_4) / (V_2 - V_4) = x / (x + y / 4) \end{aligned}$$

c) Vyřešíme soustavu rovnic vzhledem k neznámým x , y , dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme:

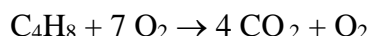
$$\begin{aligned} x &= (V_3 - V_4) / V_1 = (2,50 - 0,50) / 0,50 = \mathbf{4,0} \\ y &= x \cdot (V_2 - V_3) / V_1 = 4 \cdot (3,50 - 2,50) / 0,50 = \mathbf{8,0} \end{aligned}$$

Neznámým uhlovodíkem je tedy buten C_4H_8 .

d) Stechiometrická rovnice spalování butenu je $\text{C}_4\text{H}_8 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Pro poměr látkového množství zreagovaného (stechiometrického) kyslíku $n(\text{O}_2)_{\text{stech}}$ k celkovému množství $n(\text{O}_2)_{\text{celk}}$ ze zadání plyne $n(\text{O}_2)_{\text{stech}} / n(\text{O}_2)_{\text{celk}} = 6 / 7$. Odtud lze napsat úplnou rovnici děje vystihující složení soustavy před a po reakci.



e) Protože byla ze soustavy odstraněna voda, látkovou bilanci zbylých plynných složek lze vystihnout následujícím reakčním schématem:



Odtud okamžitě plyne:

$$V_2 / V_1 = (4 + 1) / (1 + 7) = 5 / 8 \qquad V_2 = 5 \cdot V_1 / 8 = 5 \cdot 0,50 / 8 = \mathbf{0,311}$$

f) Pro molární zlomky oxidu uhličitého a kyslíku lze dle reakčního schématu psát:

$$x(\text{CO}_2) = 4 / (4 + 1) = \mathbf{4/5} \qquad x(\text{O}_2) = 1 / (4 + 1) = \mathbf{1/5}$$

Tím je úloha plně vyřešena.

Závěr: Neznámým uhlovodíkem je buten C_4H_8 .

5.3 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

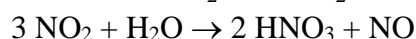
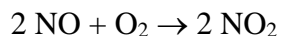
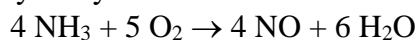
1. Kolik gramů oxidu stříbrného vznikne srážením roztoku dusičnanu stříbrného roztokem hydroxidu sodného, jsou-li koncentrace obou roztoků $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a vezme-li se do reakce 100 mililitrů každého z nich.
2. Do roztoku kyseliny dihydrogenseleničité se zavádí sirovodík; redukcí kyseliny vzniká žlutá směs selenu a síry. Jaké jsou hmotnostní zlomky Se a S ve vysušené směsi, bylo-li ve výchozím roztoku 20 g kyseliny seleničité? Kolik molů selenu a kolik molů síry bylo touto reakcí připraveno?
3. Kolik gramů dusičnanu amonného se termicky rozloží za vzniku 5 normálních litrů ($273,15 \text{ K}$ a 101325 Pa) N_2O ? Jaká je hmotnost a látkové množství vzniklého oxidu? Předpokládejte ideální chování plynu.

4. Kyselina trihydrogenfosforečná se vyrábí reakcí H_2SO_4 s $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, přičemž dále vzniká síran vápenatý. Kolik gramů koncentrované kyseliny sírové (hmotnostní zlomek rozpuštěné kyseliny $w = 0,98$) zreaguje právě s $1,0 \cdot 10^2$ g fosforečnanu vápenatého?
5. Vypočítejte, kolik litrů kyslíku vznikne rozkladem 50 gramů peroxidu vodíku, je-li objem měřen za normálních podmínek.
6. Při zavádění plynného sirovodíku do roztoku jódu vzniká vedle vyloučené síry kyselina jodovodíková. Kolik jódu obsahoval výchozí roztok, vzniklo-li 0,5 g kyseliny jodovodíkové?
7. Úplným spálením butanu vzniklo takové množství oxidu uhličitého, kterému za teploty T a tlaku p náležel objem $V = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Jaký objem V_B za stejných podmínek náležel spálenému butanu, jaký objem V_O kyslíku se s ním sloučil a jaký objem V_V by zaujímala vzniklá vodní pára? Předpokládejte, že se za uvedených T, p podmínek všechny složky chovají jako ideální plyn.
8. Jako tuhé palivo pro raketové motory se používá směs kovového hliníku a chloristanu amonného. Hoření směsi probíhá dle následující rovnice:

$$3 \text{ Al (s)} + 3 \text{ NH}_4\text{ClO}_4 \text{ (s)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + \text{AlCl}_3 \text{ (s)} + 3 \text{ NO (g)} + 6 \text{ H}_2\text{O (g)}$$
 Vypočítejte hmotnost chloristanu amonného, který je nutno přidat na 1 kg hliníku.
9. Bezvodý bromid hlinitý lze připravit přímou syntézou z prvků. Vypočítejte, kolik molů a kolik gramů hliníku o čistotě 99,5 % (hm. zlomek hliníku v kovu 0,995) se sloučí s bromem při přípravě 120 g bezvodého bromidu. Kolik molů bromu se přitom spotřebuje?
10. Zahříváním směsi dichromitanu železnatého a uhličitanu draselného za přístupu kyslíku vzniká chroman didraselný, oxid železitý a oxid uhličitý. Do reakce vstoupilo 169 kg FeCr_2O_4 , 298 kg K_2CO_3 , 75,0 kg kyslíku a vzniklo 194 kg K_2CrO_4 . Vypočtete, jakou část teoretického výtěžku chromanu α činil skutečný výtěžek.
11. Roční spotřeba benzínu v USA činí přibližně $4,45424 \cdot 10^{10}$ litrů. Předpokládejme, že benzín je čistý isooktan (C_8H_{18}), jehož hustota činí $692 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, poskytující dokonalým spalováním pouze oxid uhličitý a vodu. Jaká bude hmotnost oxidu uhličitého, který vyprodukuje spalovací motory v USA za 1 rok?
12. K přípravě čistého kobaltu redukcí oxidu kobaltitého při teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bylo použito 25 g oxidu. Jaká byla čistota tohoto oxidu (hmotnostní zlomek oxidu v použité látce), jestliže bylo k redukcí spotřebováno 0,45177 molu vodíku? Kolik molů a kolik gramů kobaltu bylo získáno?
13. Napište rovnici reakce a vypočítejte, kolik cm^3 oxidu uhličitého se za normálních podmínek sloučí s 50 gramy tuhého hydroxidu sodného. Kolik gramů uhličitanu sodného přitom vznikne?
14. Napište rovnici přípravy kyseliny sírové spalováním síry na oxid siřičitý a jeho oxidací na oxid sírový. Vypočítejte, kolik kyseliny sírové o hmotnostním zlomku $w = 0,96$ lze vyrobit ze 150 tun síry, v níž hmotnostní zlomek síry činí 0,995. Další ztráty nebudeme uvažovat.
15. Oxid železitý připravíme vyžiháním hydroxidu železitého získaného srážením roztoku železité soli alkalickým hydroxidem. Vypočítejte, kolik gramů hexahydrátu chloridu železitého použijeme ke srážení, máme-li připravit 10 gramů oxidu železitého.

16. Dusík lze připravit za vysoké teploty reakcí par amoniaku s oxidem měďnatým za současného vzniku elementární mědi a vody. Kolik gramů dusíku vzniklo, jestliže reagovalo 18,1 g amoniaku s 90,4 g oxidu měďnatého?

17. Ostwaldův způsob výroby kyseliny dusičné se sestává z následujících kroků:



Kolik kilogramů amoniaku je třeba k výrobě $1,0 \cdot 10^6$ kg HNO_3 , jestliže každý krok probíhá kvantitativně (se stoprocentním výtěžkem)? Napište úhrnnou stechiometrickou rovnici procesu, ve které díky kvantitativnímu průběhu druhé reakce nefiguruje NO_2 .

18. Vypočítejte, kolik gramů oxidu manganičitého vznikne redukcí 25 gramů manganistanu draselného siřičitanem sodným ve vodném roztoku. Jaká bude přitom spotřeba siřičitanu sodného?

19. Do reaktoru stálého objemu $V = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ bylo zavedeno určité množství kyslíku, kterému při teplotě T a tlaku $p_1 = 0,30 \text{ MPa}$ náležel neznámý objem V_1 . Dále bylo přidáno určité množství dusíku, kterému při stejné teplotě a objemu $V_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ náležel neznámý tlak p_2 a takové množství vodíku, jež při teplotě T a tlaku $p_3 = 0,20 \text{ MPa}$ mělo neznámý objem V_3 . Výsledné směsi v reaktoru náležel při teplotě T tlak $p = 0,40 \text{ MPa}$, parciální tlak kyslíku činil $p_{\text{O}} = 0,10 \text{ MPa}$ a dusíku $p_{\text{N}} = 0,20 \text{ MPa}$. Směs byla zapálena a spaliny v reaktoru opět uvedeny na původní teplotu T , při níž se hořením vzniklá vodní pára a ostatní složky chovají jako ideální plyn. Na základě těchto dat proveďte:

a) Výpočet hodnot V_1 , V_3 a p_2 .

b) Napište stechiometrickou rovnici vystihující skutečné složení soustavy.

c) Vypočítejte tlak plynů p^* při teplotě T po skončení reakce.

d) Vypočítejte molární zlomky jednotlivých složek spalin.

20. Vypočítejte, kolik mililitrů koncentrované kyseliny sírové (hmotnostní zlomek kyseliny $w = 0,96$, hustota $\rho = 1,8355 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a kolik gramů hydroxidu draselného je třeba k přípravě 25 g síranu draselného neutralizací kyseliny louhem.

21. Vypočítejte hmotnost hořčíku a objem dusíku (standardní tlak, $20 \text{ }^\circ\text{C}$), kterých je zapotřebí k přípravě 30,0 g nitridu hořečnatého Mg_3N_2 přímou syntézou z prvků. Během přípravy počítejte s 20 % ztrát dusíku.

22. Kolik molů kyseliny sírové musíme použít k přípravě 25 g heptahydrátu síranu železnatého? Jakému objemu kyseliny o hmotnostním zlomku $w = 0,96$ a hustotě $\rho = 1,8355 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ toto množství odpovídá?

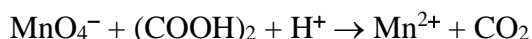
23. Bylo smíseno 1,25 l roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, jehož koncentrace činila $0,0500 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, se dvěma litry roztoku síranu sodného o koncentraci $0,0250 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jaká byla hmotnost vysráženého síranu olovnatého? Rozpustnost PbSO_4 při výpočtu zanedbejte.

24. Redukcí fosforečnanu vápenatého uhlíkem vzniká fosfid vápenatý Ca_3P_2 . Ten se rozkládá vodou za vzniku fosfanu PH_3 . Jaký bude za normálních podmínek objem fosfanu, který vznikl hydrolýzou 70,0 g Ca_3P_2 ? Kolik gramů $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ je nutno pro přípravu tohoto množství fosfidu vápenatého použít, jestliže ztráty reaktantů jsou v průběhu procesu zanedbatelné?

25. Dusičnan měďnatý připravený rozpouštěním mědi ve zředěné kyselině dusičné krystaluje z roztoku jako hexahydrát. Kolik gramů hexahydrátu dusičnanu měďnatého získáme rozpouštěním 0,3148 molu mědi? Jaké hmotnosti bezvodé sloučeniny to odpovídá?

26. Sulfid barnatý vzniká redukcí síranu barnatého uhlíkem. Vypočítejte, kolik gramů síranu barnatého se má použít k přípravě 25 gramů sírníku barnatého. Kolik gramů uhlíku spotřebujeme při této redukci, použijeme-li ho v nadbytku 20 % oproti stechiometrii?
27. Thiosíran sodný vznikl reakcí siřičitanu sodného se sírou. Kolika gramů síry a kolika gramů siřičitanu použijeme k přípravě 25 g pentahydrátu thiosíranu sodného?
28. Kolik litrů vodíku (měřeno za normálních podmínek) je zapotřebí k redukci 120 gramů MoO_3 ?
29. Kolik gramů KClO_3 je zapotřebí k přípravě 100 litrů kyslíku měřených za normálních podmínek?
30. Reakcí rtuti s kapalným bromem vzniká tuhý bromid rtuťnatý.
 a) Kolik gramů bromidu vznikne reakcí 10,0 g Hg s 9,00 g Br_2 ?
 b) Kolik a které látky zůstane nespoteřováno?
 c) Kolik gramů bromidu vznikne v reakci 5,00 ml rtuti (hustota $13,5 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) s 5,00 ml Br_2 (hustota $3,2 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$)?
31. Jaké množství H_2SO_4 o hmotnostním zlomku $w = 0,6$ vznikne z 8 tun FeS_2 , bude-li výtěžek reakce pouze 97 % výtěžku teoretického?
32. Jodid draselný KI a jodičnan draselný KIO_3 v kyselém prostředí kvantitativně reagují za vzniku jodu I_2 (tzv. obrácená disproportionace). Napište rovnici reakce v iontovém tvaru a vypočtete:
 a) Kolik gramů jodu vznikne ze 180 g roztoku KI o hmotnostním zlomku $w(\text{KI}) = 0,02$
 b) Kolik gramů roztoku KIO_3 o hmotnostním zlomku $w(\text{KIO}_3) = 0,05$ je třeba k roztoku jodidu přidat.
 c) Kolik mililitrů kyseliny octové (hmotnostní zlomek kyseliny $w = 0,08$, hustota kyseliny $1,01 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) je třeba do reakční směsi přidat, aby reakce proběhla kvantitativně (veškerý jodid se zoxidoval a jodičnan zredukoval na I_2).
33. Kolik litrů chloru (měřeno za normálních podmínek) vznikne oxidací 39 gramů NaCl burelem v prostředí H_2SO_4 ?
34. Kolik mililitrů kyseliny chlorovodíkové (hmotnostní zlomek kyseliny $w = 0,24$, hustota $\rho = 1,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) je zapotřebí k rozpuštění 9 gramů MgCO_3 ? Kolik gramů $\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ vznikne?
35. Kolik gramů NaNO_3 vznikne neutralizací roztoku, který obsahuje 12 gramů NaOH? Kolik mililitrů roztoku HNO_3 o hmotnostním zlomku rozpuštěné kyseliny 0,2 a hustotě $\rho = 1,115 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ je k této neutralizaci zapotřebí?
36. Do reaktoru konstantního objemu V byl zaveden uhlovodík C_xH_y a kyslík. Množství kyslíku právě postačovalo k úplnému spálení uhlovodíku a směsi náležel při teplotě T tlak p_1 . Poté byl uhlovodík spálen a tlak spalin při stejné teplotě T měl hodnotu $p_2 = 10\cdot p_1 / 9$. Po odstranění vody byl při stejné teplotě tlak plynného zbytku $p_3 = 4 p_1 / 9$. Zjistěte, jaký uhlovodík byl spálen. Předpokládejte, že se všechny složky (včetně vodní páry) chovaly za uvažovaných podmínek jako ideální plyn.
37. Hmotnostní zlomek CaF_2 v minerálu fluoritu činil $w = 0,91$. Kolik gramů tohoto materiálu a kolik ml roztoku kyseliny sírové o hmotnostním zlomku $w = 0,95$ a hustotě $1,83 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ je třeba vzít k přípravě takového množství fluorovodíku, které za normálních podmínek zaujímá objem $17,0 \text{ dm}^3$? Přitom je k reakci třeba dvacetiprocentní nadbytek kyseliny, neboť její část reaguje s nečistotami přítomnými ve fluoritu.

38. Manganistan draselný oxiduje v kyselém prostředí kyselinu šťavelovou dle následujícího reakčního schématu:



Bylo zjištěno, že 28,97 ml jistého roztoku manganistanu právě zreaguje s 0,1058 g $(\text{COOH})_2$. Na základě reakčního schématu napište úplnou iontovou rovnici děje a vypočtete molární koncentraci roztoku manganistanu.

5.4 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 5. KAPITOLE.

1. 11,59 g Ag_2O **2.** $x_{\text{Se}} = 0,5518$, $x_{\text{S}} = 0,4482$; 0,155 mol Se, 0,310 mol S **3.** 17,86 g NH_4NO_3 , 9,82 g N_2O , 0,2231 mol N_2O **4.** 97 g **5.** 16,47 l O_2 **6.** 0,496 g I_2 **7.** $V_{\text{B}} = 7,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, $V_{\text{O}} = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_{\text{V}} = 3,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ **8.** 4,4 kg **9.** 0,4522 mol Al; 12,2008 g Al, 0,67485 mol Br_2 **10.** $\alpha = 0,662 = 66,2\%$ **11.** $9,6 \cdot 10^{10} \text{ kg}$ **12.** $w_{\text{Co}} = 0,9987$; 0,30118 mol Co; 7,75 g Co **13.** 14,01 l, tj. $14010 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, 66,24 g Na_2CO_3 **14.** 475,56 t 96%-ní H_2SO_4 **15.** 33,85 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **16.** 10,6 g dusíku **17.** 405407 kg NH_3 ; $12\text{NH}_3 + 21\text{O}_2 \rightarrow 8\text{HNO}_3 + 4\text{NO} + 14\text{H}_2\text{O}$ **18.** 13,75 g MnO_2 , 29,91 g Na_2SO_3 , 59,82 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ **19.** a) $V_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_3 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $p_2 = 1,2 \text{ MPa}$ b) $2\text{O}_2 + 2\text{H}_2 + 4\text{N}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ c) $p^* = 0,35 \text{ MPa}$, d) $x(\text{H}_2\text{O}) = 2/7$, $x(\text{O}_2) = 1/7$, $x(\text{N}_2) = 4/7$ **20.** 7,985 ml H_2SO_4 , 16,10 g KOH **21.** 22 g Mg, $8,6 \text{ dm}^3 \text{ N}_2$ **22.** 0,0899 mol H_2SO_4 , 5 ml H_2SO_4 **23.** 15,2 g PbSO_4 **24.** $17,22 \text{ dm}^3 \text{ PH}_3$; 119,2 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ **25.** 93,97 g hexahydrátu, 59,04 g bezvodé sloučeniny **26.** 34,45 g BaSO_4 , 4,25 g C **27.** 12,70 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 3,23 g S **28.** 56 litrů **29.** 364 g **30.** a) 18,0 g HgBr_2 b) zbude 1,0 g Br_2 c) 36g HgBr_2 **31.** 21,02 tun **32.** $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$; a) 3,3 g I_2 b) 18,5 g roztoku KIO_3 c) 19,5 ml CH_3COOH **33.** 7,46 l **34.** 29 ml; 21,75 g **35.** 25,5 g; 84,75 ml **36.** ethan C_2H_6 **37.** 32,3 g; 22,1 ml **38.** $2\text{MnO}_4^- + 5(\text{COOH})_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; $c(\text{KMnO}_4) = 1,622 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

6 Thermochemie.

Thermochemie se zabývá tepelnými efekty doprovázejícími chemické a fázové přeměny látek, jakož i přípravu a úpravy roztoků (rozpouštěcí a zředovací tepla). Množství předané energie (tepla), které soustava, v níž proces probíhá, vyměnila s okolím, se poměruje změnami stavové funkce enthalpie H (J) při **konstantním tlaku**. Nemůže-li navíc soustava konat (přijímat) jinou než objemovou práci (která se děje zvětšením či zmenšením jejího objemu proti nenulovému vnějšímu tlaku), je pak změna její enthalpie ΔH právě rovna teplu, které soustava **isobaricky** vyměnila s okolím a **isobaricky** vyměněné teplo ΔH je rovno změně stavové funkce se všemi důsledky z toho plynoucími. Nejzávažnějším z nich je skutečnost, že hodnota ΔH závisí pouze na počátečním a konečném stavu soustavy - tedy nezávisí na cestě, jakou soustava z počátečního do konečného stavu přešla. To je obecná vlastnost všech stavových funkcí. **Dohoda:** Symbolem ΔH rozumíme rozdíl $\Delta H = H_2 - H_1$, kde H_1 je počáteční hodnota enthalpie soustavy (před dějem či reakcí) a H_2 označuje její enthalpii ve stavu konečném (po ději či reakci). Tedy: Bude-li platit $\Delta H < 0$, v soustavě proběhl exotermický děj, neboť její enthalpie (kdysi nazývaná „tepelným obsahem“) klesla a okolí bylo předáno ΔH joule energie prostřednictvím tepla a naopak.

6.1 ISOBARICKÁ TEPLA CHEMICKÝCH REAKCÍ A FÁZOVÝCH PŘEMĚN.

Veličinu ΔH (J) je třeba vztáhnout na uskutečněný rozsah děje (reakce), jehož enthalpické zabarvení charakterizuje, aby její hodnota nezávisela na tom, kolik látky zreagovalo. Uskutečněný rozsah děje udává veličina ξ (mol), o které jsme hovořili v kapitole 1.3.1. S její pomocí nyní zavedeme rovnicí 59 změnu enthalpie ΔH , vztaženou na uskutečněný rozsah reakce ξ :

$$\Delta H \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} = \Delta H / \xi \quad 59$$

Hodnota ΔH nám říká, kolik tepla soustava vymění s okolím, uskuteční-li se v ní právě 1 mol určitých přesně definovaných událostí. Pro různá isobarická tepla se význam ξ často liší. Odchytky budou zjevné z definic používaných isobarických tepel a nepotřebují na tomto místě předběžného výkladu.

Hodnota ΔH je sice nezávislá na uskutečněném rozsahu děje, ale závisí ještě především na teplotě soustavy, stavu výchozích a konečných látek a poněkud i na tlaku. Proto se tepelná zabarvení dějů vyjadřují **standardními změnami** molární enthalpie ΔH_T^0 (J·mol⁻¹). Pravý horní index ⁰ říká, že se jedná o standardní změnu kdy jsou všechny látky na počátku i na konci děje ve standardních stavech, které jsou definovány takto:

- **plynná látka** - čistá látka ve stavu ideálního plynu při tlaku 101325 Pa a udané teplotě T ,
- **kapalná látka** - čistá látka ve stavu ideální kapaliny při tlaku 101325 Pa a udané teplotě T ,
- **tuhá látka** - čistá látka, nejstálější modifikace při tlaku 101325 Pa a udané teplotě T ,
- **roztok** - stav ideálního či ideálně zředěného roztoku při zvolené koncentraci rozpuštěné látky (zpravidla 1 mol·l⁻¹), tlaku 101325 Pa a udané teplotě T . V případě roztoků se používá i jiných, hypotetických, standardních stavů - např. stav čistého rozpouštědla, či čisté rozpuštěné látky při udané koncentraci roztoku a standardní teplotě a tlaku.

V symbolu ΔH_T^0 se teplota T vyznačuje jako pravý dolní index. Většina údajů o isobarických teplech se vztahuje k teplotě 25 °C (298,15 K). Ta je v thermochemii též často nazývána standardní teplotou, ačkoliv význam standardní teploty má každá teplota deklarovaná s hodnotou veličiny na teplotě závislé, jak je zřejmé z definic standardních stavů. S problematikou závislosti tepelných efektů na teplotě, kterou lze řešit s použitím

Kirchhoffovy rovnice, se seznámíte v kursu termodynamiky. Proto nebudeme v symbolu ΔH_T^0 hodnotu teploty vyznačovat, pouze explicitně uvedeme, k jaké teplotě se zadané a hledané hodnoty vztahují. Tedy: **Pro účely kapitoly Thermochemie bude každá uvažovaná enthalpická změna označená symbolem ΔH standardní změnou při deklarované teplotě T a platí $\Delta H_T^0 = \Delta H$.**

Definice isobarických tepel.

Ve všech následujících definicích budeme předpokládat, že se výchozí i konečné látky nacházejí ve standardních stavech při **stejně teplotě T** . Totéž bude platit i o teplech fázových přeměn, kdy se např. při teplotě T mění kapalina (ideální) na páru **stejně** teploty, která se chová jako ideální plyn.

Standardní reakční teplo ΔH_r ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž se uskutečnil 1 mol elementárních reakčních obrátů daných stechiometrickou rovnicí reakce (viz též kap. 1.3.1).

Standardní spalné teplo ΔH_{sp} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž se sloučil právě 1 mol uvažované látky s kyslíkem na nejstabilnější oxidy prvků v látce obsažených. Spalná tepla oxidů jsou nulová.

Standardní slučovací teplo ΔH_{sl} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž z nesloučených prvků vznikl právě 1 mol uvažované látky. Slučovací tepla volných prvků v přirozeném stavu jsou nulová. Pozor! Přirozeným stavem kyslíku jsou molekuly O_2 . Na vznik 1 molu atomárního kyslíku z nesloučeného kyslíku v přirozeném stavu je třeba rozštěpit půl molu vazeb $\text{O}-\text{O}$, což vyžaduje 249 kJ energie. „Slučovací“ teplo atomárního kyslíku tedy je $\Delta H_{\text{sl}}(\text{O}) = 249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Stejně tak nebude nulové slučovací teplo ozonu O_3 . Totéž platí o dalších prvcích tvořících v přirozeném stavu molekuly. Jde-li o disociaci molekul prvků, je termín „standardní slučovací teplo“ zjevně poněkud zavádějící. Jeho nahrazení českým ekvivalentem anglosaského termínu „standard enthalpy of formation“ (standardní teplo vzniku) by vhodně pokrylo všechny myslitelné případy.

Standardní molární výparné teplo $\Delta H_{\text{výp}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž se 1 mol kapalné látky přeměnil na 1 mol páry téže teploty.

Standardní molární kondenzační teplo ΔH_{kond} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž se 1 mol plynné látky přeměnil na 1 mol kapaliny téže teploty. Protože H je stavovou funkcí, platí: $\Delta H_{\text{výp}} = -\Delta H_{\text{kond}}$.

Standardní molární teplo tání $\Delta H_{\text{tání}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž táním 1 molu tuhé látky vznikl 1 mol kapaliny téže teploty.

Standardní molární teplo tuhnutí ΔH_{tuh} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž se 1 mol kapalné látky přeměnil na 1 mol tuhé látky téže teploty. Protože H je stavovou funkcí, platí: $\Delta H_{\text{tání}} = -\Delta H_{\text{tuh}}$.

Standardní molární sublimační teplo ΔH_{subl} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž se sublimací 1 mol tuhé látky přeměnil na 1 mol páry téže teploty. Protože H je stavovou funkcí, platí: $\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{tání}} + \Delta H_{\text{výp}}$.

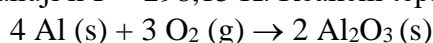
Standardní integrální molární rozpouštěcí teplo $\Delta H_{\text{rozp}(c)}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které vymění s okolím isobarická soustava, v níž se rozpustí 1 mol dané látky v takovém množství čistého rozpouštědla, aby vznikl roztok o koncentraci c specifikované v indexu symbolu $\Delta H_{\text{rozp}(c)}$.

Standardní molární rozpouštěcí teplo při nekonečném zředění $\Delta H_{\text{rozp}(\infty)}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je limitní hodnotou integrálního molárního rozpouštěcího tepla $\Delta H_{\text{rozp}(c)}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) pro výslednou

koncentraci roztoku blíží se neomezeně nule. Není-li v literatuře u údaje integrálního molárního rozpouštěcího tepla specifikována výsledná koncentrace roztoku, má se většinou na mysli, že jde právě o hodnotu $\Delta H_{\text{rozp}}(\infty)$, která je zpravidla dobře použitelná pro výpočty týkající se dostatečně zředěných roztoků. Stejně tak hodnota $\Delta H_{\text{rozp}}(\infty)$ obvykle dobře odpovídá vzniku blíže nespecifikovaného vodného roztoku uvažované látky (např. HCl), který se formálně vyjadřuje rovnicí $\text{HCl (g)} \rightarrow \text{HCl (aq)}$ (viz též kap. 3.1).

Standardní integrální molární zředovací teplo $\Delta H_{\text{zřed}}(c_1 \rightarrow c_2)$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) je teplo, které by isobarická soustava vyměnila s okolím, kdybychom roztok o koncentraci c_1 obsahující právě 1 mol uvažované rozpuštěné látky zředili čistým rozpouštědlem na koncentraci c_2 . Protože je H stavovou funkcí, zjevně platí: $\Delta H_{\text{zřed}}(c_1 \rightarrow c_2) = \Delta H_{\text{rozp}}(c_2) - \Delta H_{\text{rozp}}(c_1)$

Při interpretaci a aplikaci thermochemických dat je třeba důsledně vycházet z definic isobarických tepel, z nichž vyplývá i význam veličiny ξ (mol), na kterou normujeme rovnicí **59** celkovou změnu enthalpie ΔH . Důvody jsou zjevné z následujícího příkladu, kde se všechny uvedené hodnoty vztahují k $T = 298,15$ K. Reakční teplo reakce



činí $\Delta H_r = -3352 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dle definice odevzdá soustava okolí toto teplo tehdy, když v ní proběhne 1 mol elementárních reakčních obrátů daných stechiometrickou rovnicí zapsanou v **konvenční formě** (celočíslné stechiometrické koeficienty, viz též kap. 3.1) - tj. zreagují 4 moly hliníku za vzniku dvou molů oxidu hlinitého. Standardní spalné teplo hliníku $\Delta H_{\text{sp}}(\text{Al})$ má hodnotu $\Delta H_{\text{sp}}(\text{Al}) = -838 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, která je podle definice připsána spálení 1 molu hliníku: $\text{Al (s)} + 3/4 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$. Standardní slučovací teplo oxidu hlinitého $\Delta H_{\text{sl}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ činí $\Delta H_{\text{sl}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a z definice náleží vzniku jednoho molu oxidu hlinitého: $2 \text{ Al (s)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$. Tedy: $\Delta H_r = 4 \Delta H_{\text{sp}} = 2 \Delta H_{\text{sl}}$. Proto je při řešení thermochemických problémů nezbytné řádně zvážit, k jakým reakcím se vstupní údaje vztahují a napsat příslušné stechiometrické rovnice, v nichž je díky definicím isobarických tepel (s výjimkou tepla reakčního) užití racionálních stechiometrických koeficientů často nezbytné.

Již v kapitole 3.1 jsme se zmínili o potřebě vyznačení skupenství či stavu látek figurujících ve stechiometrické rovnici, z níž má vycházet thermochemický výpočet. Význam tohoto opatření je zjevný v jednom z řešených příkladů, a nebudeme se zde touto otázkou blíže zabývat.

6.2 THERMOCHEMICKÉ ZÁKONY.

První thermochemický zákon (Lavoisierův, Laplaceův): *Isobarické teplo určitého děje je až na znaménko rovno isobarickému teplu děje opačného.*

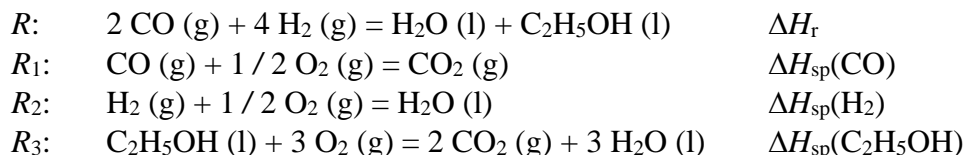
Z této obecnější formulace 1. zákona, jehož původní znění bylo poněkud jiné, například plyne: Pro reakční tepla reakcí $\text{A} \rightarrow \text{B}$ a $\text{B} \rightarrow \text{A}$ platí $\Delta H_r(\text{A} \rightarrow \text{B}) = -\Delta H_r(\text{B} \rightarrow \text{A})$ a pro molární tepla tání a tuhnutí $\Delta H_{\text{tání}} = -\Delta H_{\text{tuh}}$. Ostatní příklady jsou zřejmé z definic všech typů isobarických tepel. První zákon je vlastně specifickou formulací obecného zákona zachování energie.

Druhý thermochemický zákon (Hessův): *Isobarické reakční teplo dané reakce je rovno součtu reakčních tepel libovolné série dílčích reakcí a fázových přeměn, pokud ona série vychází ze stejných výchozích látek a končí vznikem týchž produktů jako reakce daná.*

Přitom je třeba mít na paměti, že např. vodní pára $\text{H}_2\text{O (g)}$ je z thermochemického hlediska jinou látkou (produktem) než kapalná voda $\text{H}_2\text{O (l)}$. Druhý zákon shrnuje důsledky zákona zachování energie a skutečnosti, že je enthalpie stavovou funkcí, jejíž změna závisí

pouze na počátečním a konečném stavu soustavy, nikoliv však na cestě, po jaké se přechod mezi stavy uskutečnil.

Druhý thermochemický zákon umožňuje vypočítat reakční teplo určité reakce, které může být obecně experimentálně obtížně měřitelné, ze známých reakčních tepel dílčích dějů. Uvažme například reakci syntézy ethanolu R , jejíž standardní reakční teplo ΔH_r chceme vypočítat ze známých standardních spalných tepel složek ΔH_{sp} , která odpovídají reakcím spalování R_1 až R_3 .



V kapitole 3.3 jsme ukázali obecný postup umožňující nalezení takových stechiometrických čísel ν_1 , ν_2 a ν_3 (existují-li), pro která platí: $R = \nu_1 \cdot R_1 + \nu_2 \cdot R_2 + \nu_3 \cdot R_3$. V daném případě jsme našli $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 4$ a $\nu_3 = -1$. Tato kombinace reakcí R_1 až R_3 splňuje požadavek postulovaný druhým zákonem - tj. „vychází ze stejných látek a končí stejnými produkty jako sledovaná reakce R “ a pro její standardní reakční teplo ΔH_r bude platit:

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \nu_1 \cdot \Delta H_{sp}(\text{CO}) + \nu_2 \cdot \Delta H_{sp}(\text{H}_2) + \nu_3 \cdot \Delta H_{sp}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \\ &= 2 \cdot \Delta H_{sp}(\text{CO}) + 4 \cdot \Delta H_{sp}(\text{H}_2) - \Delta H_{sp}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \end{aligned}$$

Metoda je zcela obecná a dovoluje jednoznačně posoudit, zda ze zadaných dílčích dějů, které mohou zahrnovat i fázové přeměny, lze požadovaný děj vůbec sestavit. Stejným způsobem můžeme postupovat při výpočtech změn libovolné stavové funkce (vnitřní energie, entropie aj.) z jejich dílčích změn v procesech, které skládají celkový úhrnný děj.

Spalná a slučovací tepla různých látek jsou relativně dobře experimentálně dostupná a tvoří většinu thermochemických dat. Proto jsou hojně využívána k výpočtu standardních reakčních tepel, a to zejména tehdy, je-li reakční teplo určitého procesu obtížně měřitelné, nebo nelze-li je měřit vůbec. Jistěže by bylo možno vést výpočet výše uvedeným způsobem. V případě spalných a slučovacích tepel však lze postupovat méně pracně.

Uvažme obecnou chemickou reakci $\sum a_i A_i \rightarrow \sum b_i B_i$, kde symbol A_i označuje i -tou výchozí látku, B_i i -tý reakční produkt a malá písmena jsou stechiometrické koeficienty jednotlivých složek. Máme-li vypočítat reakční teplo ΔH_r této reakce ze známých spalných tepel výchozích látek a produktů, vyjdeme z následujícího schématu:

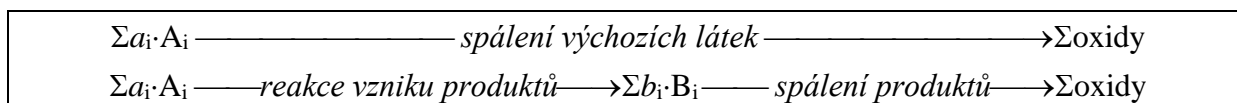
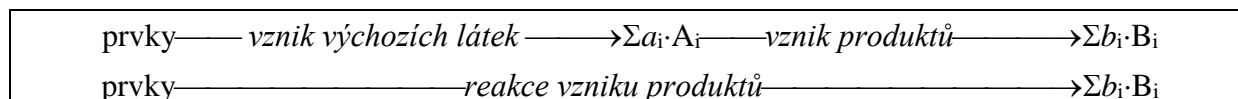


Schéma znázorňuje dva různé přechody ze stejného počátečního do stejného konečného stavu, neboť spálením výchozích látek vzniknou stejné oxidy, jako spálením produktů, které z výchozích látek vznikly. Změna enthalpie při spálení výchozích látek (první přechod) je dána součtem standardních spalných tepel výchozích látek $\sum a_i \cdot \Delta H_{sp}(A_i)$. Převédeme-li soustavu do konečného stavu druhým přechodem, uvolní se v prvním kroku hledané reakční teplo ΔH_r a ve druhém kroku spalná tepla produktů $\sum b_i \cdot \Delta H_{sp}(B_i)$. Tepla vyměněná při obou přechodech však musí být stejná a proto můžeme pro ΔH_r psát rovnici **60**:

$$\Delta H_r = \sum a_i \cdot \Delta H_{sp}(A_i) - \sum b_i \cdot \Delta H_{sp}(B_i) \quad \mathbf{60}$$

Tedy: Standardní reakční teplo je rovno součtu spalných tepel výchozích látek zmenšenému o součet spalných tepel produktů. Srovnajte tento závěr s výsledkem předchozího příkladu, kde jsme získali hledanou reakci R jako kombinaci reakcí spalování reakčních složek!

Nezapomínejte, že sčítáme spalná tepla vynásobená stechiometrickými koeficienty složek! Při výpočtu reakčního tepla ze slučovacích tepel vyjdeme z tohoto schématu:



Platí zde stejné úvahy, které jsme provedli v souvislosti s rovnicí **60**. Součet isobarických slučovacích tepel produktů se musí rovnat součtu isobarických slučovacích tepel výchozích látek a hledaného reakčního tepla ΔH_r , pro které platí rovnice **61**:

$$\Delta H_r = \sum b_i \cdot \Delta H_{sl}(B_i) - \sum a_i \cdot \Delta H_{sl}(A_i) \quad \mathbf{61}$$

Standardní reakční teplo je tedy rovno součtu slučovacích tepel produktů zmenšenému o součet slučovacích tepel výchozích látek.

6.3 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

Příklad 1

Kolik tepla ΔH se uvolní při reakci $V_k = 100,0$ ml vodného roztoku HCl o koncentraci $c_k = 0,500$ mol·l⁻¹ s $V_h = 300,0$ ml roztoku Ba(OH)₂ koncentrace $c_h = 0,250$ mol·l⁻¹? Reakci $2 \text{HCl}(\text{aq}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ náleží standardní reakční teplo $\Delta H_r = -118$ kJ·mol⁻¹.

Řešení:

Protože jsou zadána množství obou výchozích látek, je nejprve třeba rozhodnout, zda některá z nich není v přebytku. Z rovnice je zřejmé, že při stechiometrickém složení směsi musí mezi látkovým množstvím kyseliny n_k a hydroxidu n_h platit: $n_k/n_h = 2$. Ze zadání plyne: $n_k/n_h = V_k c_k / V_h c_h = 100,0 \cdot 0,500 / 300,0 \cdot 0,250 = 50 / 75 < 2$. Hydroxid barnatý je tedy v nadbytku a neutralizace bude probíhat do úplného spotřebování kyseliny. Ta určuje maximální uskutečnitelný rozsah reakce ξ (mol), pro který zjevně platí $\xi = n_k / 2$, neboť v jednom molu uskutečněných reakčních obrátů daných stechiometrickou rovnicí zaniknou dva moly chlorovodíku. Dle rovnice **59** pak pro hledané teplo ΔH dostáváme:

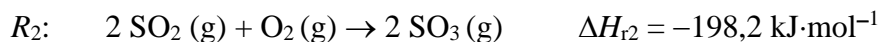
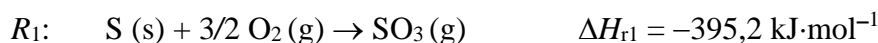
$$\Delta H = \Delta H_r \xi = \Delta H_r n_k / 2 = \Delta H_r V_k(l) c_k / 2 = \Delta H_r = -118 \cdot 0,100 \cdot 0,500 / 2 = \mathbf{-2,95 \text{ kJ}}$$

Při výpočtu nezapomeneme dosadit objem kyseliny v litrech!

Závěr: Reakcí se uvolní 2,95 kJ tepla.

Příklad 2

Vypočtete standardní slučovací teplo oxidu siřičitého $\Delta H_{sl}(\text{SO}_2)$ při $T = 298,15$ K, znáte-li standardní reakční tepla těchto reakcí R_1 a R_2 :



Všechny údaje se vztahují k teplotě $T = 298,15$ K.

Řešení:

Hledáme-li standardní slučovací teplo SO_2 , hledáme vlastně reakční teplo reakce $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$. Reakční teplo reakce R_1 je standardním spalným teplem tuhé síry, zatímco reakční teplo druhé reakce je dvojnásobkem spalného tepla oxidu siřičitého (spalují se dva moly SO_2). Tedy: $\Delta H_{sp}(\text{S}) = \Delta H_{r1}$ a $\Delta H_{sp}(\text{SO}_2) = \Delta H_{r2} / 2$. Známe tak spalné teplo výchozí látky a produktu (spalné teplo kyslíku je ovšem nulové) a dle rovnice **60** můžeme pro hledané reakční teplo psát:

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{SO}_2) = \Delta H_{\text{r1}} - (\Delta H_{\text{r2}} / 2) = -395,2 - (-198,2 / 2) = \mathbf{-296,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

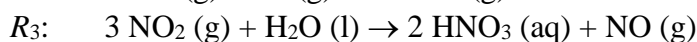
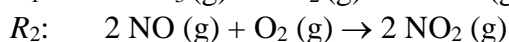
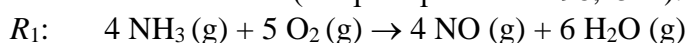
Závěr: Standardní slučovací teplo oxidu siřičitého při $T = 298,15 \text{ K}$ činí $-296,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Příklad 3

V příkladu 17 minulé kapitoly jste měli sestavit z dílčích reakcí úhrnnou rovnici Ostwaldova způsobu výroby kyseliny dusičné. Přitom jsme nerozlišovali, zda se určitá složka nachází v jediném či více skupenstvích, neboť to bylo pro stechiometrický výpočet zbytečné. Pokud jste postupovali správně, získali jste tuto úhrnnou rovnici:



a) Napište nyní úhrnnou stechiometrickou rovnici s rozlišením fází a vypočítejte standardní reakční teplo procesu ΔH_{r} , víte-li, že jeho dílčí kroky jsou dány reakcemi R_1 až R_3 , jedinými látkami vystupujícími z procesu jsou $\text{HNO}_3(\text{aq})$, $\text{NO}(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a znáte-li následující thermochemická data (vše při teplotě $T = 298,15 \text{ K}$):



$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{NH}_3(\text{g})) = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{NO}(\text{g})) = 90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{NO}_2(\text{g})) = 34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{aq})) = -207 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

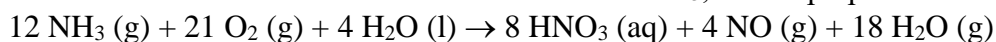
$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b) Dále vypočítejte standardní molární rozpouštěcí teplo HNO_3 při nekonečném zředění $\Delta H_{\text{rozp}(\infty)}(\text{HNO}_3)$, jestliže víte, že $\Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{l})) = -174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?

Řešení:

a) Sestavíme nejprve úhrnnou rovnici děje. Ze zadání plyne: oxid dusnatý vznikající oxidací amoniaku v kroku R_1 se v kroku R_2 **kvantitativně** (úplně) mění na oxid dusičitý, který v kroku R_3 disproportionací poskytuje zředěný roztok HNO_3 a oxid dusnatý. Mají-li být respektovány tyto podmínky a chceme-li mít dle konvence ve výsledné rovnici pouze celočíselné stechiometrické koeficienty, je zjevné, že těmto podmínkám vyhovuje výsledná rovnice R daná kombinací dílčích kroků $R = 3\cdot R_1 + 6\cdot R_2 + 4\cdot R_3$, kterou přepíšeme takto:



Při výpočtu reakčního tepla ΔH_{r} vyjdeme z odvozené celkové rovnice. Pokud bychom sloučili kapalnou vodu na levé straně rovnice s vodní párou na straně pravé, dostaneme jednodušší rovnici uvedenou výše. Ta je zcela korektní pro provedení **celkové látkové bilance** a stechiometrické výpočty. Nelze ji však použít pro bilanci tepelnou, neboť převedení vody z jedné fáze do druhé je spojeno s výměnou výparného resp. kondenzačního tepla. Protože jsou zadána slučovací tepla všech reakčních složek, získáme reakční teplo aplikací rovnice **61** na úhrnnou rovnici děje:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{r}} &= 8\cdot\Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{aq})) + 4\cdot\Delta H_{\text{sl}}(\text{NO}(\text{g})) + 18\cdot\Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 12\cdot\Delta H_{\text{sl}}(\text{NH}_3(\text{g})) - \\ &- 4\cdot\Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -8\cdot 207 + 4\cdot 90 - 18\cdot 242 + 12\cdot 46 + 4\cdot 286 = \mathbf{-3956 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Stejný výsledek získáme, vypočteme-li dle rovnice **61** reakční tepla jednotlivých dílčích kroků a úhrnné reakční teplo stanovíme ze vztahu pro úhrnnou stechiometrickou rovnici R takto: $\Delta H_{\text{r}} = 3\cdot\Delta H_{\text{r1}} + 6\cdot\Delta H_{\text{r2}} + 4\cdot\Delta H_{\text{r3}}$. Pokud bychom předpokládali, že je veškerá voda je v soustavě přítomna jako pára, což by bylo ve sporu se třetím reakčním krokem R_3 , a provedli výpočet ze zjednodušené rovnice



hodnota reakčního tepla by činila $-4132 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Celkový děj by pak byl o $176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ více exotermický, což je právě čtyřnásobek molárního výparného tepla vody, které činí $\Delta H_{\text{vyp}}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Porovnejte obě stechiometrické rovnice a posuďte, proč tomu tak je. Zároveň je odtud zřejmé, proč je rozlišování skupenství látek při thermochemických výpočtech nezbytné.

b) Dle zadání má slučovací teplo kyseliny dusičné, která vzniká jako „nekonečně zředěný“ roztok $\text{HNO}_3(\text{aq})$, hodnotu $\Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{aq})) = -207 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Rozložíme vznik tohoto roztoku na dva kroky. V prvním kroku vzniká čistá kyselina v kapalné formě, čemuž dle zadání odpovídá slučovací teplo $\Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{l})) = -174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. V druhém kroku je čistá kyselina ředěna vodou za uvolnění hledaného rozpouštěcího tepla při nekonečném zředění $\Delta H_{\text{rozp}(\infty)}(\text{HNO}_3)$. Dle druhého thermochemického zákona pak zjevně musí platit:

$$\Delta H_{\text{rozp}(\infty)}(\text{HNO}_3) = \Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{aq})) - \Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{l})) = -207 - (-174) = -33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Závěr: Reakční děj je v úhrnu exotermní a náleží mu standardní reakční teplo $-3956 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Standardní molární rozpouštěcí teplo HNO_3 při nekonečném zředění činí $-33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Výsledky se vztahují k teplotě $298,15 \text{ K}$.

Příklad 4

Vypočtete teplo ΔH , které se uvolní, zředíme-li při teplotě $T = 298,15 \text{ K}$ a tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$ roztok dvou molů chlorovodíku ve dvaceti molech vody dalšími osmdesáti moly vody. Integrálnímu molární rozpouštěcímu teplu HCl pro přípravu roztoku o molárním poměru $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1:10$ (prvý roztok) náleží hodnota $\Delta H_{\text{rozp}(1/10)} = -69,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, analogická hodnota pro druhý roztok je $\Delta H_{\text{rozp}(1/50)} = -73,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Řešení:

Hledáme vlastně molární integrální zředovací teplo $\Delta H_{\text{zřed}}(1/10 \rightarrow 1/50)$, které odpovídá zředění vodného roztoku HCl z molárního poměru $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ na poměr $1 : 50$. Z definice $\Delta H_{\text{zřed}}(c_1 \rightarrow c_2)$ v kap. 6.1 je zřejmé, že platí $\Delta H_{\text{zřed}}(c_1 \rightarrow c_2) = \Delta H_{\text{rozp}}(c_2) - \Delta H_{\text{rozp}}(c_1)$. Ke stejnému závěru dojdeme, představíme-li si, že roztok o konečné koncentraci c_2 byl připraven buď v jednom kroku, nebo ve dvou krocích přípravou roztoku o koncentraci c_1 a jeho následným doředěním vodou. V souladu s druhým thermochemickým zákonem můžeme pro hledané zředovací teplo psát: $\Delta H_{\text{rozp}}(c_2) = \Delta H_{\text{rozp}}(c_1) + \Delta H_{\text{zřed}}(c_1 \rightarrow c_2)$. Pro hodnotu molárního zředovacího tepla $\Delta H_{\text{zřed}}(1/10 \rightarrow 1/50)$ tedy platí:

$$\Delta H_{\text{zřed}}(1/10 \rightarrow 1/50) = \Delta H_{\text{rozp}}(1/50) - \Delta H_{\text{rozp}}(1/10)$$

Pro skutečněný rozsah zředování zjevně platí $\xi = 2 \text{ mol}$, neboť soustava dle zadání obsahuje 2 moly HCl . Dle rovnice 59 pak pro hledané teplo ΔH dostáváme:

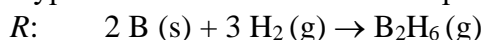
$$\Delta H = \Delta H_{\text{zřed}}(1/10 \rightarrow 1/50) \cdot \xi = (\Delta H_{\text{rozp}}(1/50) - \Delta H_{\text{rozp}}(1/10)) \cdot \xi = [-73,3 - (-69,5)] \cdot 2 = -7,6 \text{ kJ}$$

Za uvedených podmínek tedy soustava odevzdá do okolí $7,6 \text{ kJ}$ energie formou tepla.

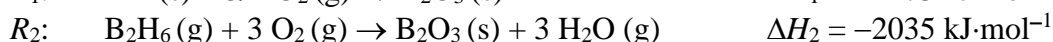
Závěr: Ředění daného roztoku HCl je exotermickým dějem ($\Delta H < 0$), při němž roztok odevzdá do okolí $7,6 \text{ kJ}$ tepla.

Příklad 5

Vypočtete standardní slučovací teplo diboranu ΔH_{sl} vznikajícího touto reakcí R :



K výpočtu použijte standardních reakčních tepel následujících dějů R_1 až R_4 :





Všechny údaje se vztahují k teplotě 298,15 K.

Řešení:

Ze zadání je zjevné, že hodnota ΔH_1 odpovídá dvojnásobku spalného tepla boru, hodnoty ΔH_2 a ΔH_3 jsou spalnými tepley diboranu a vodíku a ΔH_4 je molární výparné teplo vody. Známe tedy spalná tepla všech složek a pro výpočet reakčního tepla reakce R , které je totožné se slučovací teplo diboranu ΔH_{sl} , se nabízí použít rovnice **60**. Jediná obtíž spočívá v tom, že v reakci R_2 vzniká vodní pára $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, zatímco v reakci R_3 figuruje kapalná voda $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Odtud plyne, že pouze z rovnic spalování R_1 až R_3 nelze žádanou reakci R , ve které voda nevystupuje, sestavit. Při jakékoliv jejich kombinaci budou totiž ve výsledku figurovat členy s $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, které se navzájem nemohou anulovat, neboť jde o thermochemicky „různé látky“. Proto též nelze na daná spalná tepla aplikovat rovnici **60**. Sečteme-li však rovnice R_3 a R_4 dostaneme rovnici R_5 , které odpovídá reakční teplo $\Delta H_5 = \Delta H_3 + \Delta H_4$ - tj. spalné teplo vodíku odpovídající vzniku vodní páry. To je samozřejmě menší o výparné molární teplo vody ΔH_4 , které se spotřebovalo na převedení 1 molu vznikající vody do plynné fáze. Ze vztahu $R_5 = R_3 + R_4$ dostaneme $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a odtud plyne:

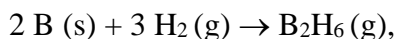
$$\Delta H_5 = \Delta H_3 + \Delta H_4 = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Tak jsme našli reakční teplo spalování vodíku ΔH_5 , kdy reakcí R_5 vzniká, stejně jako v reakci R_2 vodní pára $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Vycházejí z rovnice **60** a hodnot ΔH_1 , ΔH_2 a ΔH_5 pak můžeme pro hledané slučovací teplo diboranu podle rovnice reakce R psát:

$$\Delta H_{\text{sl}} = \Delta H_1 + 3\cdot\Delta H_5 - \Delta H_2 = -1273 + 3\cdot(-242) - (-2035) = \mathbf{36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Povšimněte si, že analogická kombinace rovnic příslušných reakcí $R_1 + 3\cdot R_5 - R_2$ poskytne žádanou reakci:



To je zároveň kontrola správnosti řešení. Ke stejnému výsledku samozřejmě dojdeme, ponecháme-li v systému zadanou reakci R_3 a nahradíme-li reakce R_2 a R_4 reakcí R_5 :

$$R_5 = R_2 - 3\cdot R_4$$

Ověřte to a uvažte, proč tomu tak je.

Nejste-li si v podobných případech jisti a nemůžete-li ze zadání „odezřít“ cestu dovolující využití rovnic **60** resp. **61**, zbývá vždy poslední možnost: Postupem popsáním v kapitolách 3.3 a 6.2 nalézt takovou sadu čísel ν_1 , ν_2 , ν_3 a ν_4 , aby platilo:

$$R = \nu_1\cdot R_1 + \nu_2\cdot R_2 + \nu_3\cdot R_3 + \nu_4\cdot R_4$$

Hledané slučovací teplo diboranu ΔH_{sl} pak bude dáno následující rovnicí:

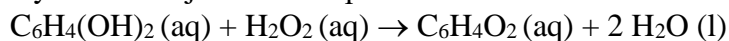
$$\Delta H_{\text{sl}} = \nu_1\cdot\Delta H_1 + \nu_2\cdot\Delta H_2 + \nu_3\cdot\Delta H_3 + \nu_4\cdot\Delta H_4,$$

Její geneze je zřejmá z diskuse druhého thermochemického zákona v kapitole 6.2. Budete-li postupovat tímto způsobem najdete následující hodnoty koeficientů: $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = 3$ a $\nu_4 = 3$. Ověřte správnost řešení!

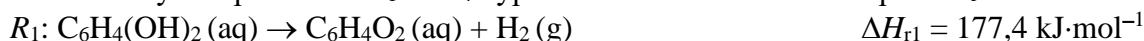
Závěr: Standardní slučovací teplo diboranu činí $36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ - jde tedy o endotermický děj.

Příklad 6

Hydrochinon je oxidován peroxidem vodíku za vzniku chinonu a vody v následující reakci R :



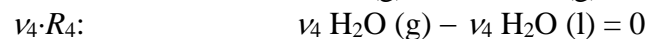
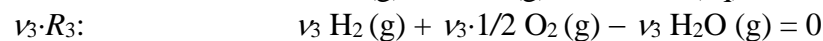
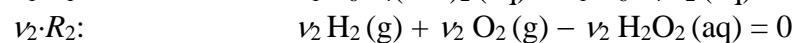
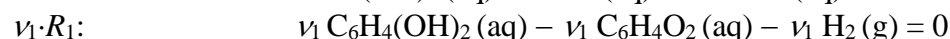
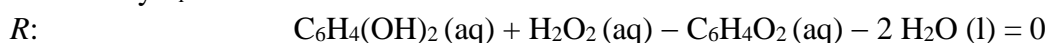
Z izobarických tepel reakcí R_1 až R_4 vypočtete standardní reakční teplo ΔH_r reakce R :



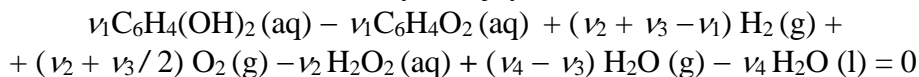


Řešení:

Mohli bychom deduktivním způsobem hledat takovou lineární kombinaci dílčích reakcí R_1 až R_4 , která by ve výsledku byla identická s reakcí R . Hledané reakční teplo ΔH_r by pak bylo dáno stejnou lineární kombinací reakčních tepel ΔH_{r1} až ΔH_{r4} . Využijeme raději metody popsané v kapitolách 3.3 a 6.2 umožňující nalézt takovou sadu čísel (existuje-li!) ν_1 až ν_4 , která dovoluje vyjádřit rovnici reakce R takto: $R = \nu_1 \cdot R_1 + \nu_2 \cdot R_2 + \nu_3 \cdot R_3 + \nu_4 \cdot R_4$. K tomu přepíšeme rovnice R až R_4 v anulovaném tvaru a rovnice R_1 až R_4 vynásobíme příslušnými koeficienty ν_i .



Rovnice $\nu_1 \cdot R_1$ až $\nu_4 \cdot R_4$ sečteme, koeficienty u stejných látek sloučíme a dostaneme:



Porovnáme nyní obecné stechiometrické koeficienty u jednotlivých látek s koeficienty týchž látek v rovnici R , čímž získáme rovnice umožňující stanovení čísel ν_1 až ν_4 . Látky $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ v rovnici R nefigurují. Odtud okamžitě plyne:

$$\nu_2 + \nu_3 - \nu_1 = 0 \qquad \nu_2 + \nu_3 / 2 = 0 \qquad \nu_4 - \nu_3 = 0$$

Porovnání koeficientů u hydrochinonu či chinonu vede ke stejnému závěru: $\nu_1 = 1$. Z bilance peroxidu vodíku máme $-\nu_2 = 1$ a z bilance kapalné vody $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ plyne $-\nu_4 = -2$. Z poslední z předchozích tří rovnic snadno uzavřeme, že $\nu_3 = 2$. Tedy: $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = 2$ a $\nu_4 = 2$.

Pro hledané reakční teplo tak můžeme psát:

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \nu_1 \cdot \Delta H_{r1} + \nu_2 \cdot \Delta H_{r2} + \nu_3 \cdot \Delta H_{r3} + \nu_4 \cdot \Delta H_{r4} = \\ &= 177,4 - (-191,2) + 2 \cdot (-241,8) + 2 \cdot (-43,8) = \mathbf{-202,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Přesvědčte se, že nalezená čísla ν_1 až ν_4 vyhovují podmínce $R = \nu_1 \cdot R_1 + \nu_2 \cdot R_2 + \nu_3 \cdot R_3 + \nu_4 \cdot R_4$. Je to nejspolehlivější zkouška správnosti řešení!

Závěr: Redukce hydrochinonu peroxidem vodíku je exotermní reakcí, které náleží standardní reakční teplo $-202,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6.4 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ

Není-li v příkladech výslovně uvedeno jinak, všechna data se vztahují ke standardnímu tlaku 101325 Pa a teplotě $T = 298,15 \text{ K}$.

- Standardní reakční teplo děje $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ činí $\Delta H_r = -484 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vypočtete, kolik tepla se uvolní, sloučí-li se s kyslíkem právě 1 gram vodíku.
- Standardní reakční teplo děje $\text{Na}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g})$ je $-319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Určete standardní reakční tepla následujících reakcí:
 - $2 \text{Na}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NaCl}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
 - $4 \text{Na}(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NaCl}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$
 - $\text{NaCl}(\text{s}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$

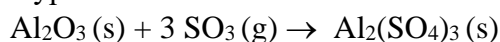
3. Znáte standardní reakční tepla těchto reakcí:
 $S(s) + 3/2 O_2(g) \rightarrow SO_3(g) \quad \Delta H_{r1} = -395,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 SO_3(g) \quad \Delta H_{r2} = -198,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Vypočtěte standardní reakční teplo ΔH_r spalování síry na oxid siřičitý, které probíhá dle následující rovnice: $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$.
4. Znáte standardní reakční tepla těchto reakcí:
 $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_{r1} = -393,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_{r2} = -283,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Vypočtěte standardní reakční teplo ΔH_r spalování uhlíku na oxid uhelnatý, které probíhá dle této rovnice: $C(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO(g)$.
5. Standardní spalné teplo methanu při vzniku kapalné vody činí $-891 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Předpokládejme, že jsme v přebytku kyslíku spálili: a) 1,00 g methanu, b) takové množství methanu, jehož objem je při teplotě $T = 298,15 \text{ K}$ a tlaku $p = 0,0987 \text{ MPa}$ právě $V = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$. Vypočtěte, kolik tepla ΔH odevzdá reakční soustava v obou případech do okolí.
6. Znáte standardní reakční tepla následujících reakcí:
 $N_2(g) + 2 O_2(g) \rightarrow 2 NO_2(g) \quad \Delta H_{r1} = 67,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $N_2(g) + 2 O_2(g) \rightarrow N_2O_4(g) \quad \Delta H_{r2} = 9,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Vypočtěte standardní reakční teplo ΔH_r dimerizace oxidu dusičitého probíhající dle rovnice $2 NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$. Je reakce endotermická či exotermická?
7. Z následujících dat vypočtěte standardní reakční teplo reakce $NO(g) + O(g) \rightarrow NO_2(g)$:
 $2 O_3(g) \rightarrow 3 O_2(g) \quad \Delta H_{r1} = -427 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $O_2(g) \rightarrow 2 O(g) \quad \Delta H_{r2} = 495 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H_{r3} = -199 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
8. Ze standardních slučovacích tepel reakčních složek vypočtěte standardní reakční teplo následujícího procesu, kterým se vyrábí tzv. titanová běloba TiO_2 .
 $TiCl_4(g) + 2 H_2O(g) \rightarrow TiO_2(s) + 4 HCl(g)$
 $\Delta H_{s1}(TiCl_4(g)) = -763 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{s1}(H_2O(g)) = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta H_{s1}(TiO_2(s)) = -945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{s1}(HCl(g)) = -92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9. Z následujících dat vypočtěte standardní slučovací teplo oxidu dusičného ΔH_{s1} .
 $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H_{r1} = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightarrow 2 HNO_3(l) \quad \Delta H_{r2} = -76,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $1/2 N_2(g) + 3/2 O_2(g) + 1/2 H_2(g) \rightarrow HNO_3(l) \quad \Delta H_{r3} = -174,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
10. Ze standardních reakčních tepel dále uvedených procesů vypočtěte standardní reakční teplo vzniku hydroxylových radikálů OH touto reakcí: $H(g) + O(g) \rightarrow OH(g)$.
 $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 OH(g) \quad \Delta H_{r1} = 77,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $O_2(g) \rightarrow 2 O(g) \quad \Delta H_{r2} = 495 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $H_2(g) \rightarrow 2 H(g) \quad \Delta H_{r3} = 435,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
11. Ze slučovacích tepel vody $\Delta H_{s1}(H_2O(g)) = -241,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a oxidu wolframového $\Delta H_{s1}(WO_3(s)) = -840,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vypočtěte standardní reakční teplo následující reakce:
 $3 H_2(g) + WO_3(s) \rightarrow W(s) + 3 H_2O(g)$
12. Ze slučovacích tepel oxidu železnatého $\Delta H_{s1}(FeO(s)) = -268,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a oxidu železitého $\Delta H_{s1}(Fe_2O_3(s)) = -822,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vypočtěte reakční teplo této reakce:
 $2 FeO(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$

13. Znáte slučovací tepla oxidu hlinitého, oxidu sírového a síranu hlinitého:

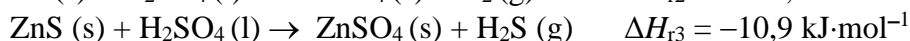
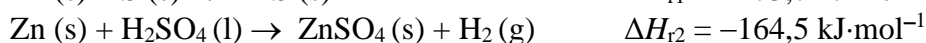
$$\Delta H_{sl}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = -1670,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \Delta H_{sl}(\text{SO}_3(\text{g})) = -399,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{sl}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})] = -3437,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Vypočítejte z těchto dat standardní reakční teplo následující reakce:



14. Znáte standardní reakční tepla následujících reakcí:



Vypočítejte standardní slučovací teplo sulfanu ΔH_{sl} a rozhodněte, zda jde o exotermní či endotermní děj.

15. Oxid železitý je vodíkem redukován na železo. Ze slučovacích tepel Fe_2O_3 a H_2O vypočítejte teplo ΔH , které vymění soustava s okolím při vyredukování 10 gramů železa. O jaký děj se jedná? Všechny údaje se vztahují k teplotě 298,15 K.

$$\Delta H_{sl}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -822,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \Delta H_{sl}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

16. Spalování amoniaku za vyšších teplot vede ke vzniku oxidu dusičitého dle následující rovnice: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Vypočítejte standardní reakční teplo děje ΔH_r znáte-li standardní slučovací tepla těchto látek: $\Delta H_{sl}(\text{NH}_3(\text{g})) = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

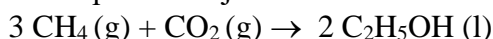
$$\Delta H_{sl}(\text{NO}_2(\text{g})) = 34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ a } \Delta H_{sl}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

17. Spalováním kapalného methanolu $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ a oktanu $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ vznikají oxid uhličitý $\text{CO}_2(\text{g})$ a voda $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Ze slučovacích tepel reakčních složek vypočítejte standardní spalná tepla obou uhlovodíků. Určete, jaké množství tepla se uvolní spálením 1 gramu každého z nich ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$). Který z nich má větší výhřevnost?

$$\Delta H_{sl}(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) = -239,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \Delta H_{sl}(\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})) = -269,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{sl}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \Delta H_{sl}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

18. Vypočítejte standardní reakční teplo náležející této reakci:



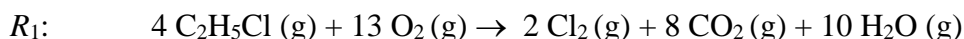
Rozhodněte, zda jde o endotermický či exotermický proces. Při výpočtu vyjděte z následujících hodnot slučovacích a spalných tepel:

$$\Delta H_{sl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -276,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \Delta H_{sl}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

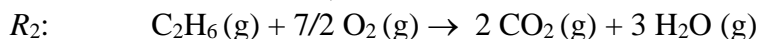
$$\Delta H_{sl}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -285,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \Delta H_{sp}(\text{CO}(\text{g})) = -284,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{sp}(\text{CH}_4(\text{g})) = -887,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

19. Známe standardní reakční tepla následujících reakcí R_1 , R_2 , slučovací teplo vody a chlorovodíku.



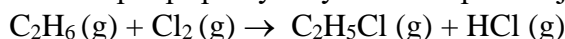
$$\Delta H_{r1} = -5147,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{r2} = -1427,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{sl}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad \Delta H_{sl}(\text{HCl}(\text{g})) = -87,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

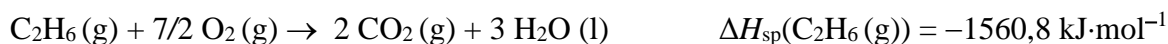
Vypočítejte standardní reakční teplo přípravy ethylchloridu probíhající podle této rovnice:



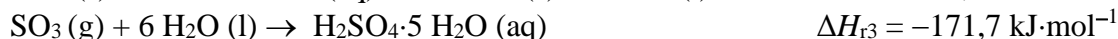
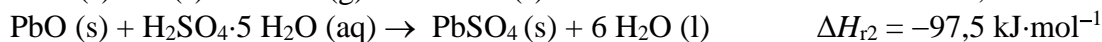
20. Z níže uvedených thermochemických dat vypočítejte standardní reakční teplo hydrogenace ethenu probíhající dle této rovnice: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$.

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \qquad \Delta H_{sp}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = -1412,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

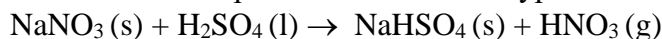
$$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \qquad \Delta H_{sl}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



21. Vypočítejte standardní slučovací teplo plynného oxidu sírového ze standardních reakčních tepel těchto reakcí:



22. Ze slučovacích tepel reakčních složek vypočítejte standardní reakční teplo této reakce:



$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{NaNO}_3(\text{s})) = -465,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})) = -807,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{NaHSO}_4(\text{s})) = -1119,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{g})) = -144,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

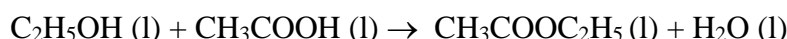
23. Při spálení 1 g naftalenu (C_{10}H_8) v kalorimetrické bombě se při 25 °C uvolní 40,28 kJ tepla. Voda vzniklá spálením naftalenu je za těchto podmínek v kapalně fázi. Vypočítejte standardní molární slučovací teplo naftalenu, znáte-li slučovací tepla produktů jeho spalování: $\Delta H_{\text{sl}}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $\Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

24. Standardní reakční teplo hydrogenace plynného propenu na propan je $-123,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a standardní spalné teplo propanu je $-2221,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vypočítejte standardní spalné teplo a standardní slučovací teplo propenu, znáte-li navíc tyto údaje:

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Všechny údaje se vztahují k teplotě 298,15 K.

25. Ze spalných tepel reakčních složek vypočítejte standardní reakční teplo esterifikační reakce ethanolu s kyselinou octovou:



$$\Delta H_{\text{sp}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -1367,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sp}}(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})) = -870,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

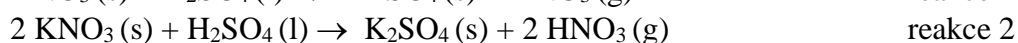
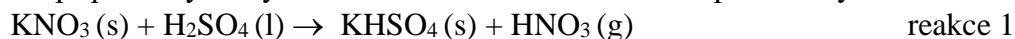
$$\Delta H_{\text{sp}}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l})) = -2254,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

26. Magnetovec se redukuje na železo a) vodíkem, b) kyslíčkem uhelnatým. Vypočítejte reakční tepla obou dějů, která odpovídají vyredukování 1 gramu železa a rozhodněte o jejich charakteru (exotermický, endotermický). Přitom vycházejte z následujících standardních slučovacích tepel reakčních složek:

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})) = -1117,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{CO}(\text{g})) = -110,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

27. Při přípravě kyseliny dusičné z ledku mohou současně probíhat tyto reakce:



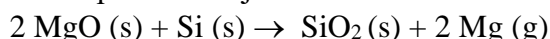
Ze slučovacích tepel reakčních složek vypočítejte, kolik tepla se uvolní nebo spotřebuje při výrobě 1 kg kyseliny dusičné, předpokládáme-li, že jí 80 % vzniká reakcí 1.

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{KNO}_3(\text{s})) = -500,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})) = -807,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{HNO}_3(\text{g})) = -144,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{KHSO}_4(\text{s})) = -147,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})) = -1426,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

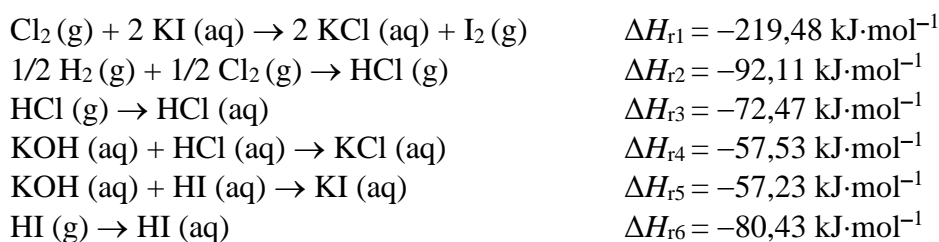
28. Ze standardního molárního výparného tepla hořčíku a slučovacích tepel reaktantů vypočítejte standardní reakční teplo následující reakce:



$$\Delta H_{\text{sl}}(\text{MgO}(\text{s})) = -611,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{sl}}(\text{SiO}_2(\text{s})) = -85,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{výp}}(\text{Mg}(\text{s})) = 151,22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

29. Z níže uvedených reakčních, slučovacích a rozpouštěcích tepel vypočítejte standardní slučovací teplo plynného jodovodíku.



- 30.** Standardní reakční teplo reakce $2 \text{ClF}_3(\text{g}) + 2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{HF}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ činí $-1196 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Standardní slučovací teplo plynného amoniaku je $-46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a též veličině pro plynný fluorovodík náleží hodnota $-271 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vypočtěte z těchto údajů hodnotu standardního slučovacího tepla pro $\text{ClF}_3(\text{g})$.

6.5 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 6. KAPITOLE.

- 1.** 121 kJ **2.** a) $-638 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, b) $-1276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, c) $319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **3.** $\Delta H_{\text{r}} = -296,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
4. $\Delta H_{\text{r}} = -110,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **5.** a) $\Delta H = -55,6 \text{ kJ}$ b) $\Delta H = -35,5 \text{ J}$ **6.** $\Delta H_{\text{r}} = -58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 proces je exotermický. **7.** $\Delta H_{\text{r}} = -233 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **8.** $-66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **9.** $14,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
10. $-427 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **11.** $\Delta H = 114,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **12.** $\Delta H = -286,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **13.** $\Delta H_{\text{r}} = -567,5$
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **14.** $\Delta H_{\text{sl}} = -20,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, reakce je exotermická, neboť $\Delta H_{\text{sl}} < 0$. **15.** $\Delta H = 8,63 \text{ kJ}$,
 děj je endotermický, neboť $\Delta H_{\text{r}} > 0$. **16.** $-1396 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **17.** Methanol: $\Delta H_{\text{sp}} = -727,0$
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $22,7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$. Oktan: $\Delta H_{\text{sp}} = -5450,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $47,7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$. Oktan je výhřevnější.
18. $\Delta H_{\text{r}} = 74,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, reakce je endoergická. **19.** $\Delta H_{\text{r}} = -87,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **20.** $-137,3$
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **21.** $-423,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **22.** $9,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **23.** $74,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **24.** $\Delta H_{\text{sp}} = -2059,28$
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{sl}} = 19,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **25.** $16,1 \text{ kJ}$ **26.** a) $894,1 \text{ J}$, děj je endotermický b) $-89,5 \text{ J}$, děj
 je exotermický **27.** Je třeba dodat $362,8 \text{ kJ}$ tepla. **28.** $1440,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **29.** $\Delta H_{\text{sl}}(\text{HI}(\text{g}))$
 $= 25,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ **30.** $\Delta H_{\text{sl}}(\text{ClF}_3(\text{g})) = -169 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

7 Chemické rovnováhy.

Tato kapitola se zabývá chemickými rovnováhami kromě disociačních rovnováh v roztocích elektrolytů. Ačkoliv jsou základní principy obou skupin těchto dějů stejné, jejich popisy se vyznačují řadou formálních odlišností. V zájmu srozumitelnosti a přehlednosti textu je účelné tuto problematiku rozdělit. O rovnováhách v roztocích elektrolytů proto pojednáme zvlášť v kapitole 8.

7.1 ZÁKLADNÍ POJMY A VZTAHY.

Nechť v soustavě probíhá například reakce $A + B \leftrightarrow C$. Budou-li v ní po dosažení chemické rovnováhy, kdy látková množství reakčních složek nabývají časově neproměnných hodnot, stále přítomna určitá množství výchozích látek, označíme takovou reakci jako rovnovážnou (též zvratnou). Přísně vzato, za rovnovážnou je nutno považovat každou reakci, neboť každá reakce končí ustavením chemické rovnováhy. Jsou-li však rovnovážná množství výchozích látek tak nízká, že je nelze spolehlivě (reprodukovatelně) určit, prohlásíme o takové reakci, že probíhá kvantitativně ve směru zleva doprava ($A + B \rightarrow C$), t.j. rovnováha je posunuta zcela vpravo. Naopak, nelze-li množství produktu C spolehlivě detegovat, řekneme, že reakce za daných podmínek neprobíhá, resp. rovnováha je posunuta zcela vlevo ($A + B \leftarrow C$).

Mějme obecnou zvratnou reakci $\sum x_i X_i \leftrightarrow \sum y_i Y_i$, kde symbol X_i označuje i -tou výchozí látku, Y_i je i -tý reakční produkt a malá písmena (x_i , y_i) představují stechiometrické koeficienty reakčních složek. Ve stavu rovnováhy musí mít rovnovážné thermodynamické aktivity a jednotlivých složek takové hodnoty, aby vyhovovaly rovnici **62**, kde K_a je thermodynamická rovnovážná konstanta reakce.

$$K_a = \prod_i [a(Y_i)]^{y_i} / \prod_i [a(X_i)]^{x_i} \quad \mathbf{62}$$

Rovnici **62** znáte pod názvem Guldbergův-Waageův zákon, či zákon o působení aktivní hmoty. Pokud jde o rovnovážnou thermodynamickou aktivitu a , pamatujte si prozatím pouze, že je přímo úměrná rovnovážnému látkovému množství uvažované složky či její libovolně vyjádřené rovnovážné koncentraci. Bude-li kterákoliv složka za daných podmínek ve standardním stavu (viz kap. 6.1), bude její aktivita rovna jedné. **Nezapomínejte:** V rovnici **62** figurují vždy **hodnoty rovnovážných thermodynamických aktivit!**

Pro rovnovážnou thermodynamickou konstantu platí rovnice **63**, kde ΔG_T^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) značí standardní změnu Gibbsovy funkce G (volné enthalpie) soustavy, ve které při dané teplotě T dosáhl uskutečněný rozsah reakce hodnoty právě $\xi = 1$ mol - tedy, uskutečnil se jeden mol elementárních reakčních obrátů daných stechiometrickou rovnicí ve směru zleva doprava. O vztahu mezi veličinami G (J) a G ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔG (J) a ΔG ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), jakož i jejich standardních hodnotách (ΔG_T^0), platí v plné míře vše, co jsme řekli v kapitole 6.1 o enthalpických veličinách H a H (viz rovnice **59** a související text). Hodnota ΔG_T^0 je charakteristickým parametrem dané reakce, která závisí pouze na teplotě. Stavová funkce G vám bude exaktně zavedena v přednáškách z thermodynamiky. Zde uvedeme pouze tyto skutečnosti:

a) Z rovnice **63** lze odvodit tzv. reakční izobaru **64** vyjadřující explicitně závislost K_a na teplotě pro izobarický systém.

$$K_a = \exp[-\Delta G_T^0 / R \cdot T] \quad \mathbf{63}$$

$$\left[\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad \mathbf{64}$$

Standardní změna enthalpie ΔH_T^0 v rovnici **64** je standardní isobarické reakční teplo odpovídající průběhu reakce $\sum x_i X_i \leftrightarrow \sum y_i Y_i$ při teplotě T ve směru zleva doprava, které jsme definovali v kapitole 6.1. Z rovnice **64** je vidět, že rovnovážná konstanta exotermické reakce ($\Delta H_T^0 < 0$) s rostoucí teplotou klesá a pro endotermickou reakci roste.

b) Protože je volná enthalpie stavovou funkcí, platí pro ΔG_T^0 totéž, co pro ΔH_T^0 děje, který lze složit z dějů dílčích (viz kapitoly 3.3 a 6.2). Bude-li žádoucí reakce R dána kombinací dílčích dějů R_i ve smyslu rovnice **65**, kde r_i jsou jejich stechiometrická čísla, bude pro standardní změnu Gibbsovy funkce ΔG_T^0 této reakce platit rovnice **66**, ve které $(\Delta G_T^0)_i$ označuje standardní změnu volné enthalpie v i -tém dílčím kroku.

$$R = \sum r_i \cdot R_i \quad \mathbf{65} \qquad \Delta G_T^0 = \sum r_i \cdot (\Delta G_T^0)_i \quad \mathbf{66}$$

Odtud okamžitě vyplývá vztah mezi rovnovážnou konstantou K_a reakce R a thermodynamickými rovnovážnými konstantami dílčích dějů K_i :

$$K_a = \prod_i K_i^{r_i}$$

Formální dílčí děje mohou být i shodné. Například reakci $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, které náleží rovnovážná konstanta K_a lze chápat jako součet dvou reakcí $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$, jejichž rovnovážná konstanta budiž K_{a1} . Vzhledem k rovnicím **63** až **66** pak zjevně platí: $K_a = (K_{a1})^2$. Stejným způsobem, jakým jsme ze slučovacích tepel výchozích látek a produktů vypočítali standardní reakční teplo (rovnice **61**), můžeme vypočíst pro reakci $\sum x_i X_i \leftrightarrow \sum y_i Y_i$ standardní změnu Gibbsovy funkce z jejích standardních změn při vzniku jednotlivých reakčních složek $(\Delta G_T^0)_{sl}$:

$$\Delta G_T^0 = \sum y_i \cdot (\Delta G_T^0)_{sl}(Y_i) - \sum x_i \cdot (\Delta G_T^0)_{sl}(X_i)$$

Hodnoty $(\Delta G_T^0)_{sl}$ pro nesloučené prvky v přirozeném stavu jsou, podobně jako standardní slučovací tepla $(\Delta H_T^0)_{sl}$, rovny nule. Z vlastností stavových funkcí plyne, že hodnota ΔG_T^0 pro reakci $\sum x_i X_i \leftrightarrow \sum y_i Y_i$ je, až na znaménko, rovna téže veličině, která náleží obrácené (protisměrné) reakci $\sum y_i Y_i \leftrightarrow \sum x_i X_i$. Mezi rovnovážnou konstantou přímé K_a a reverzní reakce $(K_a)_{rev}$ proto platí vztah $K_a = 1 / (K_a)_{rev}$.

Zavedme ještě jeden důležitý parametr uvažované reakce zvaný **změna molového čísla Δn** , který je definován následovně: $\Delta n = \sum y_i - \sum x_i$. Tedy: Platí-li $\Delta n > 0$, látkové množství v soustavě v důsledku průběhu reakce ve směru zleva doprava roste a naopak.

7.2 VYJÁDRĚNÍ ROVNOVÁŽNÉ KONSTANTY.

Aktivity reakčních složek se vyjadřují pomocí různých relativních koncentračních údajů. Jejich použití se řídí vhodností daného údaje pro řešení problému a zejména tím, v jaké fázi (skupenství) se uvažovaná složka nachází. Na příkladu obecné rovnovážné reakce $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ ukážeme nejdůležitější způsoby vyjádření její rovnovážné konstanty pomocí experimentálně dostupných veličin.

Plynná fáze:

Pro thermodynamickou aktivitu i -té složky a_i ve směsi plynů platí:

$$a_i = v_i \cdot P_i / P_0 = v_i \cdot [P_i]$$

Symbolem v_i je označen tzv. fugacitní koeficient i -té složky za daných podmínek, P_i je její parciální tlak ve směsi, P_0 značí standardní tlak 101325 Pa a symbolu $[P_i]$ jsme použili k označení **relativního parciálního tlaku** složky P_i/P_0 . Fugacitní koeficienty, kterými korigujeme případnou neidealitu chování složek, mohou nabývat hodnot větších i menších než jedna v závislosti na teplotě a tlaku. **Chová-li se složka ideálně, platí $v_i = 1$.** Aktivita ideálně se chovající složky je tedy rovna jejímu relativnímu parciálnímu tlaku $[P_i]$. Je-li uvažovaná složka v plynné fázi při tlaku P_0 sama (jde např. o vznikající plynný produkt, zatímco zbývající reakční složky jsou v roztoku) a přitom se chová ideálně, je vlastně ve standardním stavu (viz definice standardních stavů v kapitole 6.1) a její aktivita je rovna jedné, neboť $P_i = P_0$. Veličina $[P_i]$ se často vyjadřuje pomocí molárního zlomku i -té složky či pomocí její molární (látkové) koncentrace. Pro parciální tlak i -té složky platí $P_i = P_s \cdot x_i$ (viz rovnice 48, kapitola 4.5) a pro aktivitu i -té složky a_i okamžitě dostáváme

$$a_i = v_i \cdot [P_i] = v_i \cdot x_i \cdot P_s / P_0 = v_i \cdot x_i \cdot [P_s]$$

Zde P_s značí rovnovážný tlak soustavy, $[P_s] = P_s / P_0$ je jeho relativní hodnota a x_i je rovnovážný molární zlomek složky. Z rovnic 49 a 50 v kapitole 4.5 snadno vyjádříme aktivitu i -té složky pomocí její relativní molární koncentrace $[c_i] = c_i / c_0$, kde $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je dohodou zvolená standardní koncentrace:

$$a_i = v_i \cdot [P_i] = v_i \cdot [c_i] \cdot 10^3 \cdot R \cdot T \cdot c_0 / P_0$$

Relativní molární koncentrace složky se zpravidla označuje vzorcem látky v hranaté závorce. Tedy: $[HCl] = c_{HCl} / c_0$. Dále lze pro thermodynamickou aktivitu i -té složky psát:

$$a_i = v_i \cdot [P_i] = v_i \cdot [P_s] \cdot n_i / n_s$$

Symbolem n_i je označeno rovnovážné látkové množství i -té složky a $n_s = \sum n_i$ je celkové rovnovážné látkové množství v soustavě. Rovněž zde zavedeme relativní látkové množství $[n_i] = n_i / n_0$ a $[n_s] = n_s / n_0$, kde $n_0 = 1 \text{ mol}$.

Tím je thermodynamická aktivita vyjádřena pomocí čtyř různých experimentálně dostupných veličin (P_i , c_i , n_i a x_i). Napíšeme rovnici 62 pro obecnou reakci $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ a dosazením za aktivity získáme pro K_a vztahy 67 až 70.

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{v_C^c \cdot v_D^d}{v_A^a \cdot v_B^b} \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b} = K_v \cdot \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot P_0^{-\Delta n} \quad 67$$

$$K_a = K_v \cdot \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P_s^{\Delta n} \cdot P_0^{-\Delta n} = K_v \cdot K_x \cdot [P_s]^{\Delta n} \quad 68$$

$$K_a = K_v \cdot \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \left(\frac{10^3 \cdot R \cdot T \cdot c_0}{P_0} \right)^{\Delta n} = K_v \cdot \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \cdot \left(\frac{10^3 \cdot R \cdot T}{P_0} \right)^{\Delta n} \quad 69$$

$$K_a = K_v \cdot \frac{[n_C]^c \cdot [n_D]^d}{[n_A]^a \cdot [n_B]^b} \cdot \left(\frac{[P_s]}{[n_s]} \right)^{\Delta n} = K_v \cdot \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot \left(\frac{[P_s]}{n_s} \right)^{\Delta n} \quad 70$$

Z těchto rovnic je rovněž zřejmý význam někdy tak zvaných „nepravých“ rovnovážných konstant (K_v , K_x a další) a jejich souvislost s rovnovážnou thermodynamickou konstantou K_a . Tu je třeba mít na mysli, jestliže jsou pro řešení problému zadány konstanty K založené na **relativních** hodnotách příslušných veličin, či konstanty K vyjádřené pomocí jejich

rovnovážných **absolutních** hodnot. Všechny těchto konstant se často používá. Podle charakteru problému může být velmi výhodné konvertovat např. konstantu K_c na K_a a naopak, nebo převést např. konstantu K_c na konstantu K_p .

Kapalná fáze, roztoky:

Pro aktivitu i -té složky roztoku či homogenní směsi kapalných látek platí $a_i = \gamma_i \cdot x_i$, kde γ_i je **aktivitní** koeficient i -té složky za daných podmínek a x_i je její molární zlomek. Jestliže se i -tá složka chová ideálně, platí $\gamma_i = 1$. Standardní stavy jsou shodné se stavy definovanými v kapitole 6.1 (viz standardní stav kapalně látky). Do rovnice **62** modifikované pro zde sledovanou reakci $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ dosadíme za aktivity jednotlivých složek a pro rovnovážnou konstantu K_a dostaneme rovnici **71**, kde K_γ je definováno stejně jako „fugacitní“ konstanta K_v v rovnici **67**.

$$K_a = K_\gamma \cdot \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = K_\gamma \cdot {}^l K_x \quad \mathbf{71}$$

Chovají-li se všechny složky ideálně, platí $K_\gamma = 1$ a $K_a = {}^l K_x$. Vyjádříme-li molární zlomky pomocí rovnovážných látkových množství složek, dostáváme vztah **72**, který je analogem rovnice **70**.

$$K_a = K_v \cdot \frac{[n_C]^c \cdot [n_D]^d}{[n_A]^a \cdot [n_B]^b} \cdot [n_s]^{-\Delta n} = K_v \cdot \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot n_s^{-\Delta n} \quad \mathbf{72}$$

Při výpočtech chemických rovnováh v roztocích by ovšem bylo daleko praktičtější vycházet z hodnot „koncentračních“ rovnovážných konstant K_c a K_c analogických těm, které jsou pro plynnou fázi definovány rovnicí **69**. Známe-li totiž molární koncentrace složek roztoku, je snadné oddělit odměřením objemu roztoku jejich definovaná látkové množství. Jsou-li však známy pouze jejich molární zlomky, můžeme je buď pracně převést na molarity (musíme znát hustotu reakční směsi), nebo snadněji na hmotnostní zlomky a vypočtené množství roztoku pracně odvážit. Převod ${}^l K_x \rightarrow K_c$ je v případě kapalně fáze daleko komplikovanější než převod $K_x \rightarrow K_c$ ve fázi plynné. Proto byly předefinovány standardní stavy a definovány jiné, často nazývané „koncentrační“, aktivity ${}^c a$ takto:

$${}^c a_i = {}^c \gamma_i \cdot c_i / c_0 = {}^c \gamma_i \cdot [c_i]$$

Zde je c_i rovnovážná molární koncentrace i -té složky, c_0 je zvolená standardní látková koncentrace a ${}^c \gamma_i$ je koncentrační aktivitní koeficient, který nabývá hodnoty 1 pro složku chovající se ideálně. Nový standardní stav složky je definován jako její stav v ideálním či ideálně zředěném roztoku při tlaku P_0 , udané teplotě a její standardní koncentraci c_0 - tedy nikoliv „stav čisté složky“ (viz kapitola 6.1), jako v případě konstanty K_a definované rovnicí **72**. Nejčastěji se volí $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Této volby se přidržíme i zde, nebude-li uvedeno jinak. Hodnoty relativní koncentrace $[c_i]$ a absolutní koncentrace c_i ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) si potom jsou číselně rovny. Pro rovnovážnou „koncentrační“ thermodynamickou konstantu ${}^c K_a$ platí rovnice **73** analogická rovnici **63**, ve které je díky volbě jiných standardních stavů $\Delta {}^c G_T^0$ různé od ΔG_T^0 v rovnici **63**.

$${}^c K_a = \exp[-\Delta {}^c G_T^0 / R \cdot T] \quad \mathbf{73}$$

Ze stejného důvodu se liší i aktivitní koeficienty ${}^c \gamma_i$ od koeficientů γ_i implicitně obsažených v rovnicích **71** a **72**. Dosazením „koncentračních“ aktivit do rovnice **62** dostaneme pro rovnovážnou konstantu ${}^c K_a$ sledované reakce rovnici **74**.

$${}^c K_a = \frac{({}^c \gamma_C)^c \cdot ({}^c \gamma_D)^d}{({}^c \gamma_A)^a \cdot ({}^c \gamma_B)^b} \cdot \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = {}^c K_\gamma \cdot \underbrace{\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}}_{{}^c K_c} \cdot c_0^{-\Delta n} \quad 74$$

Chová-li se soustava ideálně, jsou aktivní koeficienty jednotkové a platí ${}^c K_a = {}^c K_c$. Číselné hodnoty ${}^c K_c$ a ${}^c K_c$ si jsou vždy rovny, neboť $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Konstantě ${}^c K_c$ náleží obecně rozměr $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^{\Delta n}$, konstanta ${}^c K_c$ je, stejně jako konstanta ${}^c K_a$, vždy bezrozměrná. Pouze pro reakce s nulovou změnou molového čísla ($\Delta n = 0$) platí identita ${}^c K_c = {}^c K_c$. Souvislost mezi hodnotou ${}^c K_a$ a rovnovážnými látkovými množstvími složek je dána rovnicí 75, kde $V_s(\text{l})$ je rovnovážný objem soustavy v litrech a $n_0 = 1 \text{ mol}$.

$${}^c K_a = {}^c K_\gamma \cdot \underbrace{\frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}}_{{}^c K_n} \cdot V_s(\text{l})^{-\Delta n} \cdot c_0^{-\Delta n} = {}^c K_\gamma \cdot \underbrace{\frac{[n_C]^c \cdot [n_D]^d}{[n_A]^a \cdot [n_B]^b}}_{{}^c K_n} \cdot n_0^{\Delta n} \cdot V_s(\text{l})^{-\Delta n} \cdot c_0^{-\Delta n} \quad 75$$

Při praktických výpočtech rovnováh v roztocích se v naprosté většině případů vychází z hodnoty ${}^c K_a$ a s ní souvisejících konstant ${}^c K_c$ resp. ${}^c K_c$.

Heterogenní soustavy:

Nechť sledovaná obecná reakce probíhá v heterogenní soustavě dle rovnice $a \text{ A (g)} + b \text{ B (l,s)} \leftrightarrow c \text{ C (g)} + d \text{ D (l,s)}$, kde látky B a D jsou v kapalném či tuhém stavu. Pro rovnovážnou konstantu reakce pak dle rovnice 62 platí vztah 76.

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad 76$$

Jsou-li však látky B a D v soustavě přítomny jako **samostatné fáze**, jsou vlastně čistými látkami při aktuální teplotě T a tlaku P . Pokud by byl tlak roven standardnímu tlaku 101325 Pa , budou obě látky zároveň ve standardním stavu a jejich thermodynamické aktivity budou rovny jedné. Aktivita tuhých a kapalných látek se však s tlakem příliš nemění a lze jí připsat hodnotu 1 až do značně vysokých tlaků. Nelze-li při vysokých tlacích již tuto aproximaci přijmout, je nutno provést korekci rovnovážných aktivit látek B a D na základě jejich stavového chování, což přesahuje rámec tohoto textu. Pokud je aproximace přijatelná, výraz pro K_a se redukuje k tvaru 77 a figurují v něm pouze aktivity plyných reakčních složek. Ty lze vyjádřit všemi způsoby popsanými pro případ plyné fáze.

$$K_a = (a_C)^c / (a_A)^a \quad 77$$

Pro thermodynamickou rovnovážnou konstantu reakce roztaveného cínu s vodní párou K_a probíhající podle rovnice $\text{Sn (l)} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{SnO (s)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$ tak můžeme psát:

$$K_a = [P(\text{H}_2)]^2 / [P(\text{H}_2\text{O})]^2 = P(\text{H}_2)^2 / P(\text{H}_2\text{O})^2$$

Přitom jsme ovšem předpokládali ideální chování vodíku i vodní páry ($K_\gamma = 1$).

7.3 VÝPOČET ROVNOVÁŽNÉHO SLOŽENÍ SOUSTAVY.

Z rovnic 67 až 75 není obtížné vypočítat rovnovážnou konstantu, známe-li rovnovážné složení reakční směsi, hodnoty aktivních či fugacitních koeficientů a případně též rovnovážný tlak soustavy (rovnice 68). Praktický úkol je však zpravidla opačný: Vypočítat z hodnoty rovnovážné konstanty K_a , nebo jejich výše uvedených variant (K_P , K_x atd.) a z počátečního složení reakční směsi její složení rovnovážné. Základem řešení těchto problémů je provedení řádné látkové bilance.

Při látkové bilanci se množství jednotlivých látek vztahují k množství tzv. **klíčové složky** prostřednictvím jejího **rovnovážného stupně přeměny α** , který definujeme jako

relativní část původně přítomného množství klíčové složky, jež se do dosažení rovnováhy přeměnila. Tedy: Je-li $\alpha = 0,3$ pak se do dosažení rovnováhy spotřebovalo právě 30 % klíčové složky a její rovnovážné množství činí 70 % množství počátečního. Pro výpočet je nejvýhodnější volit jako klíčovou složku tu látku, která je stechiometricky deficitní (viz. kapitola 5.1, rovnice 52 - 54). Předejdeme tak chybám plynoucím ze snadného přehlédnutí skutečnosti, že pro složku, která je např. ve stoprocentním stechiometrickém nadbytku, se hodnota α může blížit maximálně hodnotě 0,5, nikoliv však hodnotě 1 (100 %). Vlastní bilanci provádíme nejčastěji v termínech veličiny látkové množství n , neboť jeho hodnota nezávisí na ničem jiném, než na množství uvažované látky v soustavě. To nelze obecně říci o ostatních veličinách, kterých jsme používali k vyjadřování rovnovážné konstanty K_a . Provedení bilance je zjevné z následujícího příkladu.

Mějme soustavu, ve které probíhá reakce $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$. Klíčovou složkou budiž látka A, které náleží rovnovážný stupeň přeměny α_A . Nejsou-li počáteční množství produktů reakce nulová, bude mít bilance tento tvar:

<u>Počáteční látková množství (mol)</u>	<u>Rovnovážná látková množství (mol)</u>
$(n_A)_0$	$n_A = (n_A)_0 \cdot (1 - \alpha_A) \leftarrow$ Plyne z definice α_A .
$(n_B)_0$	$n_B = (n_B)_0 - b \cdot (n_A)_0 \cdot \alpha_A / a \leftarrow$ Plyne ze
$(n_C)_0$	$n_C = (n_C)_0 + c \cdot (n_A)_0 \cdot \alpha_A / a \leftarrow$ stechiometrické
$(n_D)_0$	$n_D = (n_D)_0 + d \cdot (n_A)_0 \cdot \alpha_A / a \leftarrow$ rovnice.

Celkové rovnovážné látkové množství v soustavě bude $n_s = n_A + n_B + n_C + n_D$ a rovnovážný molární zlomek i -té složky činí $x_i = n_i / n_s$. Bude-li počáteční a rovnovážný objem soustavy V_s stejný, můžeme všechny bilanční rovnice vydělit objemem a látkovou bilanci vyjádřit molárními koncentracemi reakčních složek. Látkové bilance v termínech koncentrací se často užívá pro kapalně soustavy. Podobně lze při konstantním objemu provést bilanci plynné soustavy pomocí parciálních tlaků složek, neboť $P_i = n_i RT / V_s$, kde RT / V_s je konstanta. Další krok spočívá v zavedení látkové bilance do podmínky rovnováhy - tj. do vztahu pro thermodynamickou rovnovážnou konstantu K_a , která je vyjádřena prostřednictvím výrazů pro K_P , K_x , K_c atp. Zde se nabízí více možností. Známe-li např. hodnotu K_n , dosadíme bilanční výrazy přímo do vztahu pro K_n . Je-li zadána hodnota K_P , můžeme ji buď na konstantu K_n přepočítat a postupovat jako v předchozím případě, nebo provést látkovou bilanci v termínech rovnovážných parciálních tlaků, které dosadíme do výrazu pro K_P . Výsledkem bude vždy rovnice obsahující konstanty soustavy (počáteční látková množství, parciální tlaky či počáteční koncentrace složek, případně též rovnovážné parametry soustavy P_s , V_s a n_s) a jedinou neznámou - rovnovážný stupeň přeměny klíčové složky α_A , který odtud vypočteme. Z bilančních rovnic pak lze vypočíst rovnovážná látková množství jednotlivých složek, nebo hodnoty jiných veličin (koncentrace, parciální tlaky) používaných k vyjádření rovnovážných konstant. K výpočtu zvolíme postup, který je v daném případě nejméně pracný.

7.4 SMĚR PRŮBĚHU REAKCE, OVLIVNĚNÍ ROVNOVÁHY.

7.4.1 URČENÍ SMĚRU PRŮBĚHU REAKCE.

Zavedme do soustavy při konstantní teplotě T určitá množství látek A, B, C a D. Vzniká otázka, v jakém směru bude reakce $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ probíhat, pakliže vůbec. Předpokládejme, že známe hodnotu rovnovážné konstanty K_a při této teplotě. Dle způsobu zadání počátečního složení soustavy a typu konstanty vybereme z rovnic 67 až 72, 74, 75 a 77 tu, která uvažované soustavě odpovídá a zároveň je pro výpočet nejvýhodnější. Každá z nich

obsahuje výraz odpovídající některé „nepravé“ rovnovážné konstantě (např. K_n , cK_c atd.). Do tohoto výrazu dosadíme údaje odpovídající zadanému **počátečnímu složení** reakční směsi a pravou stranu rovnice vyčíslíme. Pokud v příslušné rovnici figuruje rovnovážný tlak soustavy P_s (např. rovnice **68**), rovnovážný objem soustavy V_s (rovnice **75**), či celkové rovnovážné látkové množství n_s (rovnice **70** a **72**), dosadíme místo nich **počáteční hodnoty** těchto veličin (ty, které jim náležely v okamžiku uvedení reakčních složek do kontaktu) P_{s1} , V_{s1} či n_{s1} . Bude-li hodnota pravé strany rovnice (někdy označovaná též jako „reakční kvocient“) větší než K_a , reakce začne probíhat zprava doleva, část produktů se přemění na výchozí látky, hodnota pravé strany klesne na hodnotu K_a a tehdy se ustaví rovnováha. V opačném případě bude rovnováhy dosaženo vznikem dalšího podílu produktů. Při rovnosti pravé strany rovnice a K_a budou počáteční množství složek totožná s rovnovážnými množstvími a složení soustavy se nezmění. Objasníme na následujícím příkladě:

Uvažujme reakci $a A (g) + b B (g) \leftrightarrow c C (g) + d D (g)$. Předpokládejme, že pro určitou teplotu T známe například hodnotu její „nepravé“ rovnovážné konstanty K_n , která je dle rovnice **70** dána následovně:

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}$$

Nechť **počáteční** látková množství složek byla n_{A1} , n_{B1} , n_{C1} a n_{D1} a počátečnímu tlaku a látkovému množství soustavy náležely hodnoty P_{s1} a n_{s1} . Z rovnice **70** pak plyne, že pro průběh reakce zleva doprava musí platit následující nerovnost, kde K_{v1} označuje „fugacitní konstantu“ v počátečním stavu soustavy.

$$K_a = K_v \cdot K_n \cdot \left(\frac{[P_s]}{n_s} \right)^{\Delta n} > K_{v1} \cdot \frac{n_{C1}^c \cdot n_{D1}^d}{n_{A1}^a \cdot n_{B1}^b} \cdot \left(\frac{[P_{s1}]}{n_{s1}} \right)^{\Delta n}$$

V opačném případě bude reakce probíhat zprava doleva, v případě rovnosti je již počáteční složení soustavy rovnovážné a nebude se měnit. Z tohoto příkladu a rovnic **67** až **78** zároveň vidíme, jak omezený význam mají při $\Delta n \neq 0$ údaje o hodnotách „nepravých“ konstant K_n (K_n), K_x a cK_n (cK_n), nejsou-li doprovázeny odpovídajícími rovnovážnými hodnotami parametrů soustavy P_s , V_s , n_s , (resp. daty, ze kterých bychom je mohli určit), a na nichž jejich hodnota závisí. Kdybychom neznali hodnotu výrazu $[P_s]^{\Delta n} / n_s^{\Delta n}$, k němuž se deklarovaná hodnota K_n vztahuje, nemohli bychom vyčíslit levou stranu výše uvedené nerovnosti a rozhodnout o směru průběhu reakce. Pro $\Delta n = 0$ se situace samozřejmě podstatně zjednoduší.

7.4.2 OVLIVNĚNÍ ROVNOVÁHY A STUPNĚ PŘEMĚNY REAKČNÍCH SLOŽEK.

Změna teploty má vždy za následek změnu hodnoty rovnovážné konstanty K_a dle rovnic **63** a **64**. Je-li reakce $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ v přímém směru (zleva doprava) exotermická, hodnota K_a s rostoucí teplotou klesá. Zvýšení teploty rovnovážné soustavy tedy vyvolá postup reakce v reverzním směru (zprava doleva), kterým se obnoví rovnováha při vyšší teplotě. Té budou odpovídat vyšší rovnovážná množství výchozích látek a nižší výtěžky produktů. Snížení teploty bude mít opačný efekt. V případě reakce, která je v přímém směru endotermní, bude vliv teploty ve všech ohledech opačný.

Vliv změny tlaku (při konstantní teplotě) na rovnováhu plyné směsi je zřejmý z rovnice **67**. Zvýšíme-li tlak (snížíme-li objem) dvakrát, vzroste parciální tlak každé složky rovněž dvakrát. Hodnota výrazu pro K_P (rov. **67**) se ovšem změní faktorem $2^{(c+d-a-b)} = 2^{\Delta n}$. Je-li Δn kladné, jeho hodnota vzroste a pravá strana rovnice **67** bude mít vyšší hodnotu než K_a . Reakce začne probíhat zprava doleva (hodnota výrazu pro K_P klesat), dokud pravá strana

rovnice nenabude hodnoty, která při dané teplotě T náleží konstantě K_a . V soustavě klesne množství produktů a sníží se stupeň přeměny výchozích látek. Je-li Δn záporné, bude vliv tlaku opačný. Je-li Δn rovno nule, změna tlaku stav rovnováhy neovlivní. Zvýšíme-li tlak přidávkem reakčních složek, bude výsledek záviset též na složení přidané směsi a o směru průběhu reakce je nutno rozhodnout tak, jak jsme ukázali na obecném případě výše. Rovnováhy v kapalných soustavách změny tlaku v běžných rozsazích neovlivní.

Přídavek inertní složky do plynné reakční směsi **konstantního objemu** sice zvýší tlak soustavy, ale neovlivní rovnováhu ani v případech, kdy $\Delta n \neq 0$. Vzroste-li v soustavě celkové látkové množství dvakrát, dvakrát vzroste i tlak a dvakrát klesnou molární zlomky reakčních složek. Jejich parciální tlaky a hodnota výrazu pro K_P (rov. 67) se proto nezmění. Přídavek inertního plynu při **konstantním tlaku soustavy** zvýší její objem. Důsledky tohoto kroku jsou zcela shodné s dále vysvětlenými efekty, které vyvolá přídavek inertní složky do kapalně reakční směsi. Primárně se zvýší celkové látkové množství soustavy n_s a vzroste její objem V_s . Zvýšením objemu přidávkem inertní složky na dvojnásobek klesnou koncentrace reakčních složek na polovinu a hodnota výrazu pro cK_c v rovnici 74 se změní faktorem $2^{(a+b-c-d)} = 2^{-\Delta n}$. Jestliže je Δn kladné, hodnota výrazu pro cK_c klesne a pravá strana rovnice 74 bude mít nižší hodnotu než cK_a . Reakce začne probíhat zleva doprava (hodnota výrazu pro cK_c růst), dokud pravá strana rovnice 74 nenabude hodnoty cK_a . V soustavě vzroste množství produktů a zvýší se stupeň přeměny výchozích látek. Je-li Δn záporné, bude efekt přidavku inertní látky opačný a pro $\Delta n = 0$ žádný.

Přímý zásah do složení reakční směsi je zcela zvláštním způsobem ovlivnění rovnováhy. Odebereme-li z rovnovážné směsi například část jediného produktu, hodnoty výrazů pro K_P resp. cK_c klesnou a reakce bude znovu postupovat zleva doprava, až do ustavení nové rovnováhy. Tím bude dosaženo celkově vyššího stupně přeměny a využití výchozích látek. Přídavek produktu do soustavy by vyvolal efekt opačný.

Obecný **Le Chatelierův princip akce a reakce** praví: *Soustava nikdy samovolně nevystoupí ze stavu rovnováhy (jakékoliv, tedy i chemické). Z rovnováhy může být vychýlena pouze vnějším zásahem (akcí). Potom v ní samovolně začnou probíhat děje (reakce), které směřují k potlačení účinku akce - tj. k obnovení rovnováhy.*

Uvažte, jak s tímto principem souvisí skutečnosti diskutované v této kapitole a pokuste se je na základě uvedených rovnic odůvodnit.

7.5 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

Příklad 1

Při teplotě $t = 427 \text{ }^\circ\text{C}$ náleží reakcím $R_1 - R_3$ tyto hodnoty rovnovážných thermodynamických konstant K_a :

Reakce	Rovnovážná konstanta K_a
$R_1: \text{Na}_2\text{O (s)} \leftrightarrow 2 \text{Na (l)} + 1/2 \text{O}_2 \text{(g)}$	$K_1 = 2 \cdot 10^{-25}$
$R_2: \text{NaO (g)} \leftrightarrow \text{Na (l)} + 1/2 \text{O}_2 \text{(g)}$	$K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$
$R_3: \text{Na}_2\text{O}_2 \text{(s)} \leftrightarrow 2 \text{Na (l)} + \text{O}_2 \text{(g)}$	$K_3 = 5 \cdot 10^{-29}$

Vypočítejte z těchto dat rovnovážné konstanty reakcí A až C.

Reakce	Rovnovážná konstanta K_a
A: $\text{Na}_2\text{O (s)} + 1/2 \text{O}_2 \text{(g)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \text{(s)}$	K_A
B: $\text{NaO (g)} + \text{Na}_2\text{O (s)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \text{(s)} + \text{Na (l)}$	K_B
C: $2 \text{NaO (g)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \text{(s)}$	K_C

Řešení:

Připomeneme-li si zásady formalismu chemických rovnic a práce s nimi (kapitola 3.3), není obtížné vyjádřit stechiometrickou rovnici kterékoliv z reakcí A až C jako lineární kombinaci rovnic reakcí R_1 až R_3 :

$$A = R_1 - R_3$$

$$B = R_1 + R_2 - R_3$$

$$C = 2 \cdot R_2 - R_3$$

S ohledem na rovnice **63** a **66** můžeme pak pro hledané rovnovážné konstanty psát:

$$K_A = K_1 / K_3 = 2 \cdot 10^{-25} / 5 \cdot 10^{-29} = \mathbf{4 \cdot 10^3}$$

$$K_B = K_1 \cdot K_2 / K_3 = 2 \cdot 10^{-25} \cdot 2 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-29} = \mathbf{8 \cdot 10^{-2}}$$

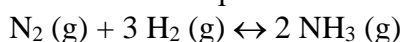
$$K_C = (K_2)^2 / K_3 = (2 \cdot 10^{-5})^2 / 5 \cdot 10^{-29} = \mathbf{8 \cdot 10^{18}}$$

Závěr: Reakcím A, B a C náleží tyto hodnoty thermodynamických rovnovážných konstant:

$$K_A = 4 \cdot 10^3, K_B = 8 \cdot 10^{-2} \text{ a } K_C = 8 \cdot 10^{18}.$$

Příklad 2

Katalytická syntéza amoniaku Habera a Bosche probíhá dle této rovnice:



Analýzou reakční směsi, která dosáhla rovnováhy při teplotě 127 °C, byly nalezeny následující rovnovážné koncentrace reakčních složek: $c(\text{N}_2) = 8,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $c(\text{NH}_3) = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vypočítejte hodnoty konstant K_c , K_a a standardní změnu volné enthalpie ΔG^0 , které při uvedené teplotě reakci náleží. Předpokládejte ideální chování reakčních složek.

Řešení:

a) Konstantu K_c lze vyčíslit z následujícího vztahu, který je zřejmý z rovnice **69**:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{[c(\text{NH}_3)/c_0]^2}{[c(\text{N}_2)/c_0] \cdot [c(\text{H}_2)/c_0]^3} = \frac{(3,4 \cdot 10^{-2})^2}{8,1 \cdot 10^{-1} \cdot (3,4 \cdot 10^{-3})^3} = \mathbf{3,6 \cdot 10^4}$$

b) Ze známé hodnoty K_c vypočteme dle rovnice **69** thermodynamickou rovnovážnou konstantu K_a ($c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Protože se reakční směs chová ideálně, jsou fugacitní koeficienty složek jednotkové a K_v v rovnici **69** je rovno jedné. Přitom dle stechiometrické rovnice pro změnu molového čísla platí $\Delta n = 2 - 3 - 1 = -2$.

$$K_a = K_c \left(\frac{10^3 \cdot R \cdot T \cdot c_0}{P_0} \right)^{\Delta n} = 3,6 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{10^3 \cdot 8,314 \cdot (273,15 + 127) \cdot 1}{101325} \right)^{-2} = \mathbf{33}$$

c) Z rovnice **63** a hodnoty thermodynamické rovnovážné konstanty vypočteme ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_a = -8,314 \cdot (273,15 + 127) \cdot \ln 33 = \mathbf{-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Závěr: Při teplotě 127 °C náleží rovnovážným konstantám Haberova procesu hodnoty $K_c = 3,6 \cdot 10^4$, $K_a = 33$ a standardní změna Gibbsovy funkce činí $\Delta G^0 = -12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Příklad 3

Do reaktoru stálého objemu byla při teplotě $T = 308,15 \text{ K}$ zavedena směs chloridu nitrosylu, oxidu dusnatého a chloru. Počáteční koncentrace všech tří látek byly stejné a činily $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Koncentrační rovnovážná konstanta reakce $2 \text{NOCl}(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ má při udané teplotě hodnotu $K_c = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Zjistěte, v jakém směru za těchto podmínek bude reakce probíhat, pakliže vůbec. Pokud ano, vypočítejte rovnovážné molární koncentrace složek. Předpokládejte ideální chování všech látek.

Řešení:

a) Rovnovážná konstanta reakce K_c je vázána s rovnovážnou thermodynamickou konstantou K_a rovnicí **69**. Protože pro uvažovanou reakci $\Delta n = 1$ a soustava se chová v počátečním i rovnovážném stavu ideálně ($K_v = 1$), můžeme podmínku pro její průběh ve směru zleva doprava formulovat na základě rovnice **69** takto:

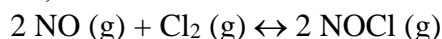
$$K_a = K_c \cdot \frac{10^3 \cdot R \cdot T}{P_0} > \frac{{}^0c(\text{NO})^2 \cdot {}^0c(\text{Cl}_2)}{{}^0c(\text{NOCl})^2} \cdot \frac{10^3 \cdot R \cdot T}{P_0}$$

Vydělíme obě strany nerovnosti konstantou $10^{-3} \cdot R \cdot T / P_0$ a testovaná podmínka přechází k následujícímu tvaru:

$$K_c > \frac{{}^0c(\text{NO})^2 \cdot {}^0c(\text{Cl}_2)}{{}^0c(\text{NOCl})^2}$$

Dle zadání je ${}^0c(\text{NO}) = {}^0c(\text{Cl}_2) = {}^0c(\text{NOCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a pro hodnotu pravé strany nerovnosti Q platí $Q = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Potom ovšem $Q > K_c = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a uvažovaná reakce bude probíhat zprava doleva za tvorby chloridu nitrosylu.

b) Při výpočtu rovnovážného složení soustavy postupujeme standardním způsobem s tím, že budeme uvažovat reverzní reakci, které náleží rovnovážná konstanta ${}^*K_c = 1 / K_c$.



Látkovou bilanci provedeme v termínech molarit (objem soustavy je konstantní) a rovnovážného stupně přeměny klíčové složky α . Za tu zvolíme oxid dusnatý, který je podle zadání stechiometricky deficitní vůči chloru. Výrazy pro rovnovážné koncentrace látek dosadíme do vztahu pro konstantu *K_c a vypočteme α . Tento postup je zcela oprávněný, neboť z rovnice **69** je vidět, že konstanty K_P resp. K_P závisí pouze na teplotě, nikoliv však na rovnovážném tlaku či rovnovážném látkovém množství v soustavě. Pro rovnovážné koncentrace složek můžeme psát následující vztahy.

$$c(\text{NO}) = {}^0c \cdot (1 - \alpha) \qquad c(\text{Cl}_2) = {}^0c \cdot (1 - \alpha / 2) \qquad c(\text{NOCl}) = {}^0c \cdot (1 + \alpha)$$

Dosazením bilančních vztahů do výrazu ${}^*K_c = [c(\text{NOCl})]^2 / [c(\text{NO})]^2 \cdot c(\text{Cl}_2)$ a následující úpravou dostaneme: $\alpha^2 \cdot {}^0c \cdot {}^*K_c / 2 - \alpha \cdot (3 \cdot {}^0c \cdot {}^*K_c / 2 + 1) + {}^0c \cdot {}^*K_c - 1 = 0$.

Dosadíme ${}^*K_c = 1 / K_c = 6,3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}^0c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dělíme číslem 10^4 a získáme rovnici $3,15 \cdot \alpha^2 - 9,5 \cdot \alpha + 6,3 = 0$, kterou vyřešíme:

$$\alpha_{1,2} = \frac{9,5 \pm \sqrt{9,5^2 - 4 \cdot 3,15 \cdot 6,3}}{2 \cdot 3,15} \quad \Rightarrow \quad \alpha_1 = 2,0 \qquad \alpha_2 = 0,98$$

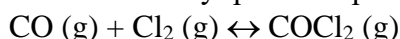
První kořen nemá fyzikální smysl, neboť $\alpha_1 > 1$. Rovnovážný stupeň přeměny oxidu dusnatého tedy činí $\alpha = 0,98$.

c) Výpočet rovnovážných koncentrací všech složek z bilančních rovnic při známém α je elementární záležitostí. Zde provedme pouze následující přibližný odhad. Prakticky všechn oxid dusnatý (98 %) se přeměnil na chlorid nitrosylu, přičemž chlor byl na počátku reakce ve dvojnásobném stechiometrickém přebytku. Rovnovážná koncentrace chloru proto bude činit $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Reakcí vznikl chlorid nitrosylu v koncentraci, která je rovna počáteční koncentraci oxidu dusnatého, přičemž počáteční koncentrace NOCl byla $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. V rovnováze proto bude jeho koncentrace dvojnásobná ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Závěr: Za daného složení reakční směsi nebude chlorid nitrosylu disociovat a reakcí NO a Cl_2 budou vznikat jeho další podíly až do téměř úplného spotřebování NO. Rovnovážná koncentrace chloru bude přibližně $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, koncentrace NOCl pak $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Příklad 4

Do reaktoru stálého objemu V byla při teplotě T zavedena ekvimolární směs oxidu uhelnatého a chloru, jejíž počáteční celkový tlak činil $P_1 = 101325$ Pa. Při této teplotě vznikl dle následující reakce fosgen, který v soustavě nebyl původně přítomen:



Za uvedených podmínek náleží reakci thermodynamická rovnovážná konstanta $K_a = 4,0$. Vypočtete rovnovážné molární zlomky jednotlivých složek a rovnovážný tlak směsi P za předpokladu, že se všechny složky chovají ideálně.

Řešení:

a) Počáteční látková množství oxidu uhelnatého $^0n_{\text{ox.}}$ a chloru $^0n_{\text{chl.}}$ jsou stejná a počáteční množství fosgenu nulové. Pro změnu molového čísla platí $\Delta n = -1$. Protože se směs chová ideálně, fugacitní koeficienty i výraz K_v jsou rovny jedné a v rovnicích se neobjeví. Vzhledem k charakteru zadání bude nejvýhodnější založit řešení na rovnicích **68** nebo **70**. Využijeme první možnost a z rovnice **68** najdeme rovnovážný stupeň přeměny zvolené klíčové složky.

b) Klíčovou složkou budiž oxid uhelnatý, kterému náleží rovnovážný stupeň přeměny α . Vyjádříme nyní rovnovážná látková množství výchozích látek $n_{\text{ox.}}$, $n_{\text{chl.}}$, fosgenu $n_{\text{fos.}}$ a celkové rovnovážné látkové množství směsi n_s pomocí $^0n_{\text{ox.}}$ a α :

$$n_{\text{ox.}} = n_{\text{chl.}} = ^0n_{\text{ox.}} \cdot (1 - \alpha) \quad n_{\text{fos.}} = ^0n_{\text{ox.}} \cdot \alpha \quad n_s = 2 n_{\text{ox.}} + n_{\text{fos.}} = ^0n_{\text{ox.}} \cdot (2 - \alpha)$$

Pro rovnovážné molární zlomky jednotlivých složek tak dostáváme:

$$x_{\text{ox.}} = x_{\text{chl.}} = n_{\text{ox.}} / n_s = (1 - \alpha) / (2 - \alpha) \quad x_{\text{fos.}} = n_{\text{fos.}} / n_s = \alpha / (2 - \alpha)$$

c) Abychom mohli z rovnice **68** vypočítat rovnovážný stupeň přeměny, musíme ještě vyjádřit rovnovážný relativní tlak soustavy $[P]$ pomocí počátečního tlaku P_1 a stupně přeměny oxidu uhelnatého α . Protože jsou teplota i objem soustavy konstantní, bude poměr počátečního a rovnovážného tlaku roven poměru počátečního a rovnovážného látkového množství. Počáteční tlak je roven standardnímu tlaku $P_0 = 101325$ Pa a pro relativní hodnotu rovnovážného tlaku soustavy $[P]$ proto můžeme psát:

$$[P] = P / P_0 = P / P_1 = n_s / 2 \cdot ^0n_{\text{ox.}} = (2 - \alpha) / 2$$

d) Výrazy pro rovnovážné molární zlomky a $[P]$ dosadíme do rovnice **68**, kterou jsme přepsali pro zde sledovanou reakci. Dostaneme tak následující kvadratickou rovnici:

$$K_a = \frac{x_{\text{fos.}}}{x_{\text{ox.}}^2} \cdot [P_s]^{-1} = \frac{2 \cdot \alpha}{(1 - \alpha)^2} \quad \Rightarrow \quad K_a \cdot \alpha^2 - 2 \cdot (K_a + 1) \cdot \alpha + K_a = 0$$

Tu řešíme vzhledem ke stupni přeměny CO a hodnotu α vyčíslíme:

$$\alpha_{1,2} = \frac{2 \cdot (K_a + 1) \pm \sqrt{8 \cdot K_a + 4}}{2 \cdot K_a} = \frac{2 \cdot 4,0 + 2 \pm \sqrt{8 \cdot 4,0 + 4}}{8,0} \quad \alpha_1 = 2,0 \quad \alpha_2 = 0,50$$

První kořen nemá fyzikální smysl, neboť $\alpha_1 > 1$ a lze tedy uzavřít: $\alpha = 0,50$.

e) Z bilančních rovnic vypočteme rovnovážné molární zlomky reakčních složek:

$$x_{\text{ox.}} = x_{\text{chl.}} = (1 - \alpha) / (2 - \alpha) = (1 - 0,50) / (2 - 0,50) = 1/3 \\ x_{\text{fos.}} = \alpha / (2 - \alpha) = 0,50 / 1,5 = 1/3$$

f) Nakonec vypočteme rovnovážný tlak soustavy, pro který platí:

$$P = P_0 \cdot [P] = P_0 \cdot n_s / 2 \cdot ^0n_{\text{ox.}} = P_0 \cdot (2 - \alpha) / 2 = 101325 \cdot 1,5 / 2 = 7,6 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 76 \text{ kPa}$$

Závěr: Všem složkám náleží stejný rovnovážný molární zlomek 1/3. Rovnovážený tlak soustavy bude 76 kPa.

Příklad 5

V reaktoru objemu V probíhá při teplotě $t = 300\text{ °C}$ disociace chloridu fosforečného: $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Na počátku reakce byl v soustavě pouze chlorid fosforečný v množství 0n mol a rovnovážný stupeň disociace činil za daných podmínek $\alpha_1 = 0,7$. Kolik molů chloru Cl_2 n_{Cl_2} je třeba do soustavy přidat, aby stupeň disociace PCl_5 klesl na hodnotu $\alpha_2 = 0,5$? Předpokládejte ideální chování reakčních složek.

Řešení:

a) Látková bilance:

$$\begin{aligned} \text{Rovnovážné množství } \text{PCl}_5 \text{ při stupni disociace } \alpha_1: & n_1(\text{PCl}_5) = {}^0n \cdot (1 - \alpha_1) \\ \text{Rovnovážná množství produktů při stupni disociace } \alpha_1: & n_1(\text{PCl}_3) = n_1(\text{Cl}_2) = {}^0n \cdot \alpha_1 \\ \text{Rovnovážné množství } \text{PCl}_5 \text{ při stupni disociace } \alpha_2: & n_2(\text{PCl}_5) = {}^0n \cdot (1 - \alpha_2) \\ \text{Rovnovážné množství } \text{PCl}_3 \text{ při stupni disociace } \alpha_2: & n_2(\text{PCl}_3) = {}^0n \cdot \alpha_2 \\ \text{Rovnovážné množství chloru při stupni disociace } \alpha_2: & n_2(\text{Cl}_2) = {}^0n \cdot \alpha_2 + n_{\text{Cl}_2} \end{aligned}$$

b) Na základě výrazu pro „vhodnou“ rovnovážnou konstantu nyní porovnáme stupeň disociace ve dvou jinak identických soustavách, které se liší pouze tím, že v jedné z nich je počáteční množství produktu Cl_2 nenulové. Odtud získáme podmínku, ze které stanovíme látkové množství chloru, jaké je třeba přidat, aby bylo právě dosaženo žádaného stupně disociace α_2 . Z rovnic **67** až **70** je zjevné, že pro daný účel nejlépe vyhovuje „koncentrační“ konstanta K_c definovaná rovnicí **69**. Její hodnota musí být nezbytně stejná pro oba uvažované systémy, neboť na ni navazující člen je závislý pouze na teplotě (ta je v obou soustavách stejná) a neobsahuje žádné další parametry jako rovnovážný tlak či celkové látkové množství soustavy. V každé soustavě tak můžeme vyjádřit molární koncentraci libovolné složky vydělením jejího látkového množství objemem soustavy v litrech $V(\text{l})$, který je pro obě soustavy rovněž stejný. Protože je hodnota K_a v obou soustavách stejná, musí být za těchto okolností stejné i hodnoty K_c . Pomocí bilančních rovnic vyjádříme rovnovážnou konstantu K_c jako funkci parametrů první (K_{c1}) a druhé (K_{c2}) soustavy, přičemž jsme si vědomi, že musí platit $K_{c1} = K_{c2}$.

$$\begin{aligned} K_{c1} &= \frac{n_1(\text{PCl}_3) \cdot n_1(\text{Cl}_2)}{n_1(\text{PCl}_5) \cdot V(\text{l})} = \frac{{}^0n \cdot \alpha_1^2}{V(\text{l}) \cdot (1 - \alpha_1)} \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \\ K_{c2} &= \frac{n_2(\text{PCl}_3) \cdot n_2(\text{Cl}_2)}{n_2(\text{PCl}_5) \cdot V(\text{l})} = \frac{\alpha_2({}^0n \cdot \alpha_2 + n_{\text{Cl}_2})}{V(\text{l}) \cdot (1 - \alpha_2)} \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \end{aligned}$$

c) Z rovnosti $K_{c1} = K_{c2}$ vyjádříme a vycíslíme neznámou n_{Cl_2} .

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{{}^0n \cdot [\alpha_1^2 \cdot (1 - \alpha_2) - \alpha_2^2 \cdot (1 - \alpha_1)]}{\alpha_2 \cdot (1 - \alpha_1)} = \frac{{}^0n \cdot [0,70^2 \cdot 0,50 - 0,50^2 \cdot 0,30]}{0,50 \cdot 0,30} = \mathbf{1,13 \cdot {}^0n} \quad (\text{mol})$$

Závěr: Má-li stupeň disociace PCl_5 při teplotě 300 °C činit $0,5$, je třeba na každý mol původně čistého PCl_5 přidat do soustavy $1,13$ molu chloru Cl_2 .

Příklad 6

Sulfurylchlorid podléhá při teplotě $T = 298,15\text{ K}$ a tlaku $P = 101325\text{ Pa}$ disociaci podle následující rovnice: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Na počátku reakce nebyly v plynu přítomny žádné produkty a rovnovážný stupeň disociace SO_2Cl_2 činil $\alpha = 0,20$. Vypočítejte rovnovážné konstanty K_P a K_c . Dále vypočítejte, jaká by byla hodnota rovnovážného stupně disociace, kdyby byla reakce vedena za jinak stejných podmínek při dvakrát vyšším tlaku. Předpokládejte ideální chování reakční směsi.

Řešení:

a) Pro změnu molového čísla platí $\Delta n = 1$. Počáteční látkové množství sulfurylchloridu budiž $^0n_{\text{SCL}}$. Počáteční látková množství chloru $^0n_{\text{chl}}$ a oxidu siřičitého $^0n_{\text{sox}}$ jsou dle zadání nulová. Vyjádříme rovnovážná látková množství složek a rovnovážné látkové množství soustavy n_s pomocí $^0n_{\text{SCL}}$ a rovnovážného stupně disociace α :

$$n_{\text{SCL}} = ^0n_{\text{SCL}} \cdot (1 - \alpha) \quad n_{\text{sox.}} = n_{\text{chl.}} = ^0n_{\text{SCL}} \cdot \alpha \quad n_s = n_{\text{SCL}} + 2 \cdot n_{\text{chl.}} = ^0n_{\text{SCL}} \cdot (1 + \alpha)$$

Odtud snadno vyjádříme rovnovážné parciální tlaky reakčních složek pomocí jejich molárních zlomků x_i a rovnovážného tlaku směsi P , neboť $P_i = x_i \cdot P = P \cdot n_i / n_s$:

$$P_{\text{SCL}} = P \cdot (1 - \alpha) / (1 + \alpha) \quad P_{\text{sox.}} = P_{\text{chl.}} = P \cdot \alpha / (1 + \alpha)$$

b) Relativní parciální tlak i -té složky $[P_i]$ je dán vztahem $[P_i] = P_i / P_0$. Nezbyvá, než vyjádřit tuto veličinu pro každou složku, dosadit do výrazu pro rovnovážnou konstantu K_P (viz rovnice 67) a vyčíslit její hodnotu.

$$K_P = \frac{[P_{\text{sox.}}] \cdot [P_{\text{chl.}}]}{[P_{\text{SCL}}]} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot \frac{P}{P_0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot [P] = \frac{0,20^2}{(1 - 0,20^2)} \cdot \frac{101325}{101325} = \mathbf{0,042}$$

c) Z téhož vztahu vypočteme rovnovážný stupeň přeměny při stejné teplotě a dvakrát vyšším rovnovážném tlaku $P = 2 \cdot 101325 \text{ Pa}$ - tj. při hodnotě relativního rovnovážného tlaku $[P] = 2$. Za K_P dosadíme vypočtenou hodnotu 0,042, neboť dle zadání se směs chová ideálně, výraz K_P v rovnici 67 je roven jedné, platí $K_a = K_P$ a hodnota thermodynamické konstanty K_a závisí pouze na teplotě, která je stejná.

$$\alpha_{1,2} = \frac{\pm \sqrt{K_P \cdot (K_P + [P])}}{K_P + [P]} = \frac{\pm \sqrt{0,042 \cdot (0,042 + 2)}}{0,042 + 2} \quad \alpha_1 = \mathbf{0,14}$$

Smysl má samozřejmě pouze kladný kořen $\alpha_1 = 0,14$.

d) Porovnáním rovnic 67 a 69 získáme následující vztah mezi K_P a K_c , z něhož konstantu K_c vypočítáme:

$$K_c = K_P \cdot (10^3 \cdot R \cdot T \cdot c_0 / P_0)^{-\Delta n} = 0,042 \cdot (10^3 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \cdot 1 / 101325)^{-1} = \mathbf{0,0017}$$

Závěr: Rovnovážným konstantám disociace sulfurylchloridu náleží při teplotě 298,15 K hodnoty $K_a = 0,042$ a $K_c = 0,0017$. Zvýšením tlaku na dvojnásobek klesne rovnovážný stupeň disociace na hodnotu 0,14.

Příklad 7

Při tlaku $P_1 = 101325 \text{ Pa}$ je v rovnovážné směsi plynů přítomno $n_{\text{N}_2} = 25,00 \text{ mol}$ dusíku N_2 , $n_{\text{H}_2} = 75,00 \text{ mol}$ vodíku H_2 a $n_{\text{NH}_3} = 0,25 \text{ mol}$ amoniaku NH_3 . Vypočtete látkové množství amoniaku $*n_{\text{NH}_3}$, které bude v rovnováze se stejnými látkovými množstvími vodíku a dusíku při stejné teplotě pod tlakem $P_2 = 5,066 \text{ MPa}$. Jde o Haberovu syntézu amoniaku $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$, kterou jsme se zabývali v prvním z řešených příkladů. Při řešení předpokládejte ideální chování všech složek.

Řešení:

a) Zadání úlohy obsahuje úplné rovnovážné složení soustavy při tlaku P_1 a neznámé teplotě T . Je proto možné vypočítat rovnovážnou konstantu reakce K_a , která musí mít stejnou hodnotu i v soustavě pod tlakem P_2 , neboť teplota této soustavy je dle zadání stejná. Ze vztahu pro K_a pak vypočteme hodnotu hledané neznámé $*n_{\text{NH}_3}$.

b) Při výpočtu K_a bude nejhodnější vyjít z rovnice 70, která váže hodnotu K_a s rovnovážnými látkovými množstvími reakčních složek a explicitně též s rovnovážným tlakem soustavy. Vliv tlaku na složení směsi lze očekávat, neboť pro změnu molového čísla platí $\Delta n = -2$. Látková bilance v soustavě při tlaku $P_1 = 101325 \text{ Pa}$ je následující:

$$n_{\text{N}_2} = 25,00 \text{ mol} \qquad n_{\text{H}_2} = 75,00 \text{ mol} \qquad n_{\text{NH}_3} = 0,25 \text{ mol}$$

Pro celkové látkové množství soustavy n_s odtud plyne:

$$n_s = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} = 25,00 + 75,00 + 0,25 = 100,25 \text{ mol}$$

Tyto hodnoty dosadíme do rovnice **70** modifikované pro zde sledovanou reakci a vyčíslíme K_a . Přitom jsme si vědomi, že pro relativní tlak soustavy v našem případě platí $[P_1] = P_1/P_0 = 1$ a změna molového čísla činí $\Delta n = -2$.

$$K_a = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{[P_1]}{n_s}\right)^{\Delta n} = \frac{0,25^2}{25,00 \cdot 75,00^3} \cdot \left(\frac{1,00}{100,25}\right)^{-2} = 5,96 \cdot 10^{-5}$$

c) V soustavě pod tlakem $P_2 = 5,066 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ jsou rovnovážná látková množství dusíku a vodíku dle zadání stejná, jako v předchozím případě. Symbolem $*n_{\text{NH}_3}$ označíme neznámé látkové množství amoniaku a pro celkové látkové množství soustavy $*n_s$ můžeme psát:

$$*n_s = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + *n_{\text{NH}_3} = 100,00 + *n_{\text{NH}_3}$$

Do rovnice **70** dosadíme tyto veličiny, konstantu K_a a relativní rovnovážný tlak soustavy, pro který platí:

$$[P_2] = P_2/P_0 = 5,066 \cdot 10^6 / 101325 = 50,00$$

Po úpravě získáme kvadratickou rovnici pro neznámou $*n_{\text{NH}_3}$, kterou vyřešíme. Automaticky vybíráme kladný kořen, neboť záporný kořen nemá fyzikální smysl.

$$n_{\text{NH}_3}^2 + 100,00 n_{\text{NH}_3} - 1250 = 0 \quad \Rightarrow \quad n_{\text{NH}_3} = \frac{-100,00 + \sqrt{10^4 + 5,00 \cdot 10^3}}{2} = 11,24 \text{ mol}$$

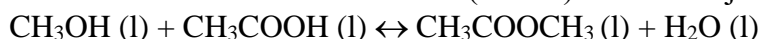
Závěr: Rovnovážné množství amoniaku v soustavě pod vyšším tlakem činí 11,24 mol.

Příklad 8

K jednomu molu methanolu byl za teploty 25°C přidán jeden mol kyseliny octové. Rovnovážná konstanta esterifikační reakce má při této teplotě hodnotu ${}^cK_c = 6,50$. Jaký bude rovnovážný stupeň přeměny α výchozích látek a jaká bude hmotnost rovnovážného množství m_{est} methylesteru kyseliny octové? Předpokládejte ideální chování všech reakčních složek.

Řešení:

a) Reakce probíhá s nulovou změnou molového čísla ($\Delta n = 0$) dle následující rovnice:



Zadaná konstanta cK_c je proto totožná s rovnovážnou konstantou cK_n (srovnej rovnice **74** a **75**). Provedeme látkovou bilanci v termínech látkového množství, dosadíme do výrazu pro cK_n , vypočteme rovnovážný stupeň přeměny methanolu α a látkové množství methylesteru n_{est} , z něhož vynásobením molární hmotností získáme hmotnost rovnovážného množství tohoto produktu.

b) Počáteční látková množství methanolu a kyseliny octové jsou stejná: ${}^0n_{\text{met.}} = {}^0n_{\text{HAc.}} = 1 \text{ mol}$. Odtud a ze stechiometrie reakce plyne, že rovnovážný stupeň přeměny obou látek α , jakož i jejich rovnovážná látková množství ($n_{\text{met.}}$ a $n_{\text{HAc.}}$) budou stejná. Ze stechiometrie reakce dále plyne, že stejná budou i látková množství esteru n_{est} a vody n_v . Pro látkovou bilanci tedy platí:

$$n_{\text{met.}} = n_{\text{HAc.}} = {}^0n_{\text{met.}} \cdot (1 - \alpha) \qquad n_{\text{est.}} = n_v = {}^0n_{\text{met.}} \cdot \alpha$$

Dosazením do výrazu pro cK_n (viz rov. **75**) a následující úpravou získáme kvadratickou rovnici pro neznámou α .

$${}^cK_n = (n_{\text{est.}} \cdot n_v) / (n_{\text{met.}} \cdot n_{\text{HAc.}}) = \alpha^2 / (1 - \alpha)^2 \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 ({}^cK_n - 1) - 2 \cdot {}^cK_n \cdot \alpha + {}^cK_n = 0$$

Dosadíme $K_n = 6,50$ a rovnici řešíme s následujícím výsledkem: $\alpha_1 = 1,6$ a $\alpha_2 = 0,72$. První kořen nemá smysl, neboť rovnovážný stupeň přeměny nemůže být větší než jedna. Hodnota rovnovážného stupně přeměny methanolu a kyseliny octové tedy je $\alpha = 0,720$.

c) Molární hmotnost methylesteru je $M = 74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pro hmotnost rovnovážného množství esteru $m_{\text{est.}}$ tak dostaneme:

$$m_{\text{est.}} = n_{\text{est.}} \cdot M = n_{\text{met.}} \cdot \alpha \cdot M = 1 \cdot 0,720 \cdot 74,1 = \mathbf{53,4 \text{ g}}$$

Závěr: Stupni přeměny methanolu a kyseliny octové náleží hodnota 0,720 a hmotnost vzniklého esteru činí 53,4 g.

Příklad 9

Ve stechiometrické směsi methanu a oxidu uhličitého probíhá za stálého tlaku $P_s = 101325 \text{ Pa}$ a teploty $T = 1000 \text{ K}$ následující reakce: $\text{CH}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{CO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g})$.

Thermodynamické rovnovážné konstantě reakce náleží při této teplotě hodnota $K_a = 20,3$ a v reakční směsi nejsou na počátku reakce přítomny žádné reakční produkty. Předpokládejte ideální chování směsi a vypočítejte rovnovážné molární zlomky všech složek. Jak se změní rovnovážný stupeň přeměny methanu, bude-li za jinak stejných podmínek počáteční množství oxidu uhličitého dvakrát vyšší než množství stechiometrické?

Řešení:

a) Reakci náleží změna molového čísla $\Delta n = 2$ a je vedena za konstantního tlaku P_s , který je roven standardnímu tlaku $P_0 = 101325 \text{ Pa}$, zatímco o objemu soustavy nevíme nic. Zformulujeme proto látkovou bilanci v termínech látkových množství a napíšeme pro K_a rovnici **70**, která bude obsahovat jedinou neznámou - rovnovážný stupeň přeměny klíčové složky α . Za klíčovou složku zvolíme methan. Jakmile z této rovnice vypočteme α , můžeme z bilančních rovnic vypočítat rovnovážné látkové množství každé složky, celkové látkové množství v rovnovážné směsi a odtud molární zlomky složek, což je požadováno. Počáteční látková množství methanu a oxidu uhličitého, která jsou dle zadání stejná (směs je stechiometrická), označíme $n_{\text{met.}}$ a n_{CO_2} . Počáteční množství produktů jsou nulová. Rovnovážná látková množství methanu, CO_2 , CO a H_2 označíme $n_{\text{met.}}$, n_{CO_2} , n_{CO} a n_{H_2} .

b) Provedeme látkovou bilanci:

$$n_{\text{met.}} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{met.}} \cdot (1 - \alpha) \qquad n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2} = 2 \cdot n_{\text{met.}} \cdot \alpha$$

Celkové látkové množství v soustavě: $n_s = n_{\text{met.}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} = 2 \cdot n_{\text{met.}} \cdot (1 + \alpha)$

Bilanční výrazy dosadíme do rovnice **70** modifikované pro zde sledovanou reakci. Použijeme druhou variantu její pravé strany, v níž figuruje konstanta K_n vyjádřená pomocí absolutních látkových množství n . Máme přitom na paměti, že $[P_s] = P_s / P_0 = 1$, neboť v našem případě $P_s = P_0$, a $\Delta n = 2$:

$$K_a = K_n \cdot \left(\frac{[P_s]}{n_s} \right)^{\Delta n} = \frac{n_{\text{CO}}^2 \cdot n_{\text{H}_2}^2}{n_{\text{met.}} \cdot n_{\text{CO}_2}} \cdot n_s^{-\Delta n} = \frac{4 \cdot \alpha^4}{(1 - \alpha^2)^2}$$

Dosadíme $K_a = 20,3$, rovnici upravíme a vypočítáme stupeň přeměny α :

$$\alpha^4 = 5,08 \cdot (1 - \alpha^2)^2 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \left[\sqrt{5,08} / (1 + \sqrt{5,08}) \right]^{1/2} = \mathbf{0,832}$$

Pro látková množství reakčních složek z bilančních rovnic dostáváme:

$$n_{\text{met.}} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{met.}} \cdot (1 - \alpha) = 0,168 \cdot n_{\text{met.}} \qquad n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2} = 2 \cdot n_{\text{met.}} \cdot \alpha = 1,664 \cdot n_{\text{met.}}$$

$$n_s = 2 \cdot n_{\text{met.}} \cdot (1 + \alpha) = 3,664 \cdot n_{\text{met.}}$$

Odtud vypočítáme rovnovážné molární zlomky všech složek:

$$x(\text{CH}_4) = x(\text{CO}_2) = n_{\text{met.}} / n_s = 0,168 \cdot n_{\text{met.}} / 3,664 \cdot n_{\text{met.}} = \mathbf{0,0460}$$

$$x(\text{CO}) = x(\text{H}_2) = n_{\text{CO}} / n_s = 1,664 \cdot n_{\text{met.}} / 3,664 \cdot n_{\text{met.}} = \mathbf{0,454}$$

c) Stejným způsobem budeme postupovat při hledání rovnovážného stupně přeměny methanu α v druhé reakční směsi. Tam platí ${}^0n_{\text{CO}_2} = 2 \cdot {}^0n_{\text{met}}$. a bilanční rovnice pro oxid uhličitý se změní takto:

$$n_{\text{CO}_2} = {}^0n_{\text{CO}_2} - {}^0n_{\text{met}} \cdot \alpha = 2 \cdot {}^0n_{\text{met}} - {}^0n_{\text{met}} \cdot \alpha = {}^0n_{\text{met}} \cdot (2 - \alpha)$$

Rovnice pro látková množství methanu a reakčních produktů zůstávají stejné:

$$n_{\text{met}} = {}^0n_{\text{met}} \cdot (1 - \alpha) \qquad n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2} = 2 \cdot {}^0n_{\text{met}} \cdot \alpha$$

Pro celkové látkové množství směsi tedy platí:

$$n_s = n_{\text{met}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} = {}^0n_{\text{met}} \cdot (3 + 2 \cdot \alpha)$$

Opět dosadíme do rovnice **70** výrazy pro látková množství, $[P_s] = 1$, $\Delta n = 2$ a $K_a = 20,3$. Jednoduchou úpravou dostaneme:

$$\frac{20,3}{16} = \frac{\alpha^4}{(1-\alpha) \cdot (2-\alpha) \cdot (3+2 \cdot \alpha)^2}$$

Jak vidno, jde o rovnici čtvrtého stupně, kterou nelze vzhledem k α analyticky řešit. Ačkoliv jsou dnes ve většině kalkulátorů instalovány různé programy pro numerické řešení těchto rovnic, není na škodu seznámit se s „ručním provedením“ iterační metody. Tam po krocích měníme odhadnutou hodnotu neznámé (α) a sledujeme chod rozdílu levé a pravé strany rovnice (L–P). Zvolíme-li správnou hodnotu α , mělo by samozřejmě platit L–P = 0. Toho však obvykle nedosáhneme a ani nemá smysl se o to pokoušet. Jestliže se rozdíl L–P během našich operací stále blíží nule a přitom je α určeno na tolik platných čísel kolik jich má vzhledem k zadaným hodnotám smysl, stačí určit o jedno číslo víc, výpočet ukončit a výsledek zaokrouhlit. V tomto případě zjevně nemá smysl hledat hodnotu α na víc než tři platná čísla. Využijeme výsledku z předchozí části příkladu a vyjdeme z hodnoty $\alpha = 0,8$, kterou budeme zvyšovat. Učiníme tak proto, že při vyšší počáteční koncentraci CO_2 by měla i hodnota α být vyšší (Le Chatelierův princip). Nemůžeme-li podobný odhad před výpočtem provést, je nutno chod rozdílu L–P s růstem (poklesem) α empiricky vyzkoušet, přičemž si jsme vědomi, že fyzikální smysl má pouze α z intervalu (0 ; 1). Postup výpočtu je zřejmý z následující tabulky.

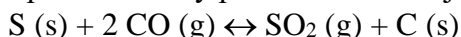
Krok	α	L–P	Krok	α	L–P
1	0,8	1,19	6	0,971	0,0490
2	0,9	1,010	7	0,972	$5,57 \cdot 10^{-5}$
3	0,98	-0,569	8	0,9725	-0,0258
4	0,97	0,0947	9	0,9724	-0,0254
5	0,973	-0,0526			

Z prvních dvou kroků je zřejmé, že s rostoucím α rozdíl L–P klesá. Ze 3. až 5. kroku je vidět, že rozdíl mění znaménko v intervalu hodnot α 0,97 až 0,973. Pokud bychom chtěli určit hodnotu α pouze na dvě platné číslice, mohli bychom již uzavřít $\alpha = 0,97$, neboť správná hodnota evidentně leží mezi 0,97 a 0,973, což po zaokrouhlení činí v každém případě 0,97. Pokračujeme však v iteraci a v devátém kroku zjistíme, že pro správnou hodnotu platí $0,972 < \alpha < 0,9724$, což dovoluje uzavřít $\alpha = \mathbf{0,972}$.

Závěr: Rovnovážné molární zlomky složek v původně stechiometrické reakční směsi činí $x(\text{CH}_4) = x(\text{CO}_2) = 0,0460$ a $x(\text{CO}) = x(\text{H}_2) = 0,454$ při rovnovážném stupni přeměny methanu $\alpha = 0,832$. Bude-li ve směsi na počátku stoprocentní nadbytek oxidu uhličitého, hodnota α vzroste na 0,972.

Příklad 10

Do nádoby obsahující pouze tuhý síru byl zkomprimován oxid uhelnatý pod tlakem ${}^0P_{\text{CO}} = 0,202 \text{ MPa}$ a při stálé teplotě soustavy probíhala následující reakce:



Po ustavení rovnováhy byly v soustavě přítomny tuhá síra i tuhý uhlík a rovnovážný tlak soustavy činil $P_s = 0,104 \text{ MPa}$. Za předpokladu ideálního chování složek vypočtete rovnovážný stupeň přeměny oxidu uhelnatého α . Dále najděte hodnoty rovnovážných konstant K_a , K_P a K_P , které reakci za uvažované teploty náleží. Objem tuhé fáze považujte za konstantní.

Řešení:

a) Z látkové bilance nejprve najdeme rovnovážný stupeň přeměny oxidu uhelnatého α . S ohledem na stechiometrii reakce lze pro rovnovážné parciální tlaky obou plynů psát:

$$P(\text{CO}) = {}^0P_{\text{CO}} \cdot (1 - \alpha) \qquad P(\text{SO}_2) = {}^0P_{\text{CO}} \cdot \alpha / 2$$

Zároveň ovšem musí platit rovnost $P(\text{CO}) + P(\text{SO}_2) = P_s$, ze které pro α plyne:

$$\alpha = 2 \cdot ({}^0P_{\text{CO}} - P_s) / {}^0P_{\text{CO}} = 2 \cdot (0,202 - 0,104) / 0,202 = \mathbf{0,970}$$

Tím je první část úlohy vyřešena.

b) Protože se všechny složky (tedy i tuhé) chovají ideálně, jsou síra i uhlík ve standardních stavech a jejich thermodynamické aktivity se rovnají jedné. Rovnovážnou konstantu reakce lze proto vyjádřit jako rovnovážnou konstantu hypotetického děje $2 \text{CO (g)} \leftrightarrow \text{SO}_2 \text{ (g)}$ (viz komentář k rovnicím **76** a **77** v kap. 7.2). Pro konstantu K_P tak podle rovnice 67 máme:

$$K_P = P(\text{SO}_2) / [P(\text{CO})]^2 = \alpha / [2 \cdot {}^0P_{\text{CO}} \cdot (1 - \alpha)^2] = \\ = 0,970 / [2 \cdot 2,02 \cdot 10^5 \cdot (1 - 0,970)^2] = \mathbf{2,67 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}}$$

Hledaná konstanta K_P je s konstantou K_P dle rovnice **67** vázána vztahem $K_P = K_P \cdot (P_0)^{-\Delta n}$, kde $P_0 = 101325 \text{ Pa}$ je standardní tlak. Dále je z rovnice **67** zjevné, že v ideální soustavě, kdy platí $K_v = 1$, současně platí i $K_a = K_P$. Protože v uvažované reakci je změna molového čísla $\Delta n = -1$, můžeme pro zbývající hledané konstanty psát:

$$K_a = K_P = K_P \cdot (P_0)^{-\Delta n} = 2,67 \cdot 10^{-3} \cdot 101325 = \mathbf{271}$$

Závěr: Rovnovážný stupeň přeměny oxidu uhelnatého činí 0,970 a rovnovážné konstanty mají hodnoty $K_a = K_P = 271$ a $K_P = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$.

Příklad 11

Známe standardní změny Gibbsovy funkce $(\Delta G^0)_{\text{sl}}$ při vzniku těchto látek:

Látka:	CO (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)	H ₂ O (l)
$(\Delta G^0)_{\text{sl}} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$:	-137,36	-394,65	-228,75	-237,35

Všechny údaje se vztahují k teplotě $T = 298,15 \text{ K}$. Úkolem je vypočítat:

- 1) Rovnovážnou konstantu K_a reakce $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ při $T = 298,15 \text{ K}$.
- 2) Rovnovážný tlak vodních par při $T = 298,15 \text{ K}$.
- 3) Rovnovážný parciální tlak každé složky, jestliže směs CO, CO₂ a H₂, ve které byl parciální tlak každé složky roven standardnímu tlaku $P_0 = 101325 \text{ Pa}$, byla uvedena do kontaktu se stechiometrickým nadbytkem kapalné vody při $T = 298,15 \text{ K}$.

Objem plynné fáze považujte za konstantní a její chování za ideální.

Řešení:

a) S ohledem na ideální chování reakční směsi musí pro rovnovážnou konstantu reakce $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ platit: $K_a = K_P$. Vypočítáme ji podle rovnice **63**,

k čemuž je třeba znát hodnotu ΔG^0 , která při dané teplotě reakci odpovídá. Jak je vysvětleno v kapitole 7.1, pro ΔG^0 zde uvažované reakce musí platit:

$$\Delta G^0 = (\Delta G^0)_{\text{sl}}(\text{CO}_2(\text{g})) - (\Delta G^0)_{\text{sl}}(\text{CO}(\text{g})) - (\Delta G^0)_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = \\ = -394,65 + 137,36 + 228,75 = \mathbf{-28,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Z rovnice **63** pak dostáváme:

$$K_a = \exp[-\Delta G^0 / RT] = \exp[2,854 \cdot 10^4 / (8,314 \cdot 298,15)] = \mathbf{1,001 \cdot 10^5}$$

b) Tlak nasycených vodních par P_k odpovídá situaci, kdy je při dané teplotě ustavena fázová rovnováha mezi kapalnou vodou a její párou (látková množství vody v obou fázích se nemění). Na ustavení rovnováhy lze pohlížet jako na dosažení rovnováhy v reakci $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, které nechť náleží rovnovážná konstanta K_{a1} . Hodnotu ΔG^0 tohoto děje vypočítáme z molárních změn Gibbsovy funkce při vzniku páry a kapalně vody takto:

$$\Delta G^0 = (\Delta G^0)_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - (\Delta G^0)_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -228,75 + 237,35 = \mathbf{8,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Pro rovnovážnou konstantu K_{a1} pak z rovnice **63** máme:

$$K_{a1} = \exp[-\Delta G^0 / RT] = \exp[-8600 / 8,314 \cdot 298,15] = \mathbf{3,114 \cdot 10^{-2}}$$

Dle zásad popisu rovnováh heterogenních soustav vyložených v kapitole 7.2 bude thermodynamická aktivita kapalně vody, která je vlastně ve standardním stavu, rovna jedné. Vodní pára se chová ideálně, a tedy $K_{a1} = K_{P1}$. Pro K_{a1} pak můžeme psát:

$$K_{a1} = K_{P1} = [P(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] = P(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) / P_0$$

Rovnovážná konstanta K_a je tedy rovna relativnímu rovnovážnému tlaku vodní páry $[P(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))]$, z čehož pro tlak sytých vodních par P_k plyne:

$$P_k = P(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = [P(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] \cdot P_0 = K_{a1} \cdot P_0 = 3,114 \cdot 10^{-2} \cdot 101325 = \mathbf{3,155 \text{ kPa}}$$

c) Zbývá vypočítat rovnovážné parciální tlaky složek, jestliže ekvimolární směs CO , CO_2 a H_2 , byla uvedena do kontaktu s nadbytkem kapalně vody při $T = 298,15 \text{ K}$. Z výkladu v kapitole 4.5 následujícím rovnicí **50** je zřejmé, že při konstantní teplotě bude mít parciální tlak vodních par v uvažované soustavě konstantní hodnotu rovnou tlaku nasycené vodní páry P_k , bez ohledu na přítomnost ostatních složek v plynné směsi. Výraz pro rovnovážnou konstantu $K_a = K_P$ (rov. **67**) reakce $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, která je jedinou chemickou reakcí v soustavě probíhající, přepíšeme následovně:

$$K_a \cdot [P(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] = K_P \cdot [P_k] = [P(\text{CO}_2)] \cdot [P(\text{H}_2)] / [P(\text{CO})]$$

Standardním způsobem vypočteme z této podmínky rovnováhy složení plynné fáze. Látkovou bilanci provedeme v termínech relativních parciálních tlaků, neboť objem plynné fáze je dle předpokladu konstantní a tedy $RT/V = \text{const}$. Na počátku reakce dle zadání platí ${}^0P(\text{CO}) = {}^0P(\text{CO}_2) = {}^0P(\text{H}_2) = P_0 = 101325 \text{ Pa}$, odkud pro počáteční parciální relativní tlaky složek máme $[{}^0P(\text{CO})] = [{}^0P(\text{CO}_2)] = [{}^0P(\text{H}_2)] = 1$. Za klíčovou složku zvolíme CO , které náleží rovnovážný stupeň přeměny α . Vyjádříme relativní rovnovážné parciální tlaky složek, dosadíme do výrazu pro K_P , rovnici upravíme a řešíme vzhledem k α .

$$\begin{aligned} [P(\text{CO})] &= [{}^0P(\text{CO})] \cdot (1-\alpha) = 1-\alpha & [P(\text{H}_2)] &= [P(\text{CO}_2)] = 1+\alpha \\ \alpha^2 + \alpha(2 + K_P \cdot [P_k]) + 1 - K_P \cdot [P_k] &= 0 \\ \alpha_{1,2} &= \frac{-(2 + K_P \cdot [P_k]) \pm \sqrt{K_P^2 \cdot [P_k]^2 + 8 \cdot K_P \cdot [P_k]}}{2} = \\ &= \frac{-(2 + 1,001 \cdot 10^5 \cdot 3,114 \cdot 10^{-2}) \pm \sqrt{(1,001 \cdot 10^5 \cdot 3,114 \cdot 10^{-2})^2 + 8 \cdot 1,001 \cdot 10^5 \cdot 3,114 \cdot 10^{-2}}}{2} \end{aligned}$$

$$\alpha_1 = \mathbf{0,9987}$$

$$\alpha_2 < 0$$

Kořen α_2 zjevně nemá fyzikální smysl a tedy volíme $\alpha = \alpha_1 = \mathbf{0,9987}$. Z bilančních rovnic vypočteme parciální tlaky reakčních složek. Hodnotu $P(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$ již známe z druhého bodu řešení.

$$P(\text{CO}) = P_0 \cdot (1-\alpha) = 101325 \cdot (1-0,9987) = \mathbf{131,7 \text{ Pa}}$$

$$P(\text{CO}_2) = P(\text{H}_2) = P_0 \cdot (1+\alpha) = 101325 \cdot (1+0,9987) = \mathbf{202,5 \text{ kPa}} \quad P(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = \mathbf{3,155 \text{ kPa}}$$

Závěr: Reakci $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ náleží při teplotě 298,15 K rovnovážná konstanta $K_a = K_P = 1,001 \cdot 10^5$. Tlak sytých vodních par při téže teplotě činí $P(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 3,155 \text{ kPa}$. Rovnovážné parciální tlaky CO, CO₂ a H₂ v přítomnosti kapalné vody při teplotě 298,15 K jsou $P(\text{CO}) = 131,7 \text{ Pa}$ a $P(\text{CO}_2) = P(\text{H}_2) = 202,5 \text{ kPa}$.

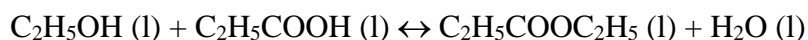
7.6 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

- Při určité teplotě má rovnovážná konstanta reakce $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ SO}_3(\text{g})$ hodnotu $K_c = 278$. Jaké jsou při stejné teplotě hodnoty K_c pro následující reakce?
 - $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{g})$
 - $2 \text{ SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
 - $\text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{g})$
 - $4 \text{ SO}_2(\text{g}) + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 4 \text{ SO}_3(\text{g})$
- Katalytické syntéze amoniaku probíhající dle rovnice $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ NH}_3(\text{g})$ náleží při $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ rovnovážná konstanta $K_c = 6,0 \cdot 10^{-2}$. V jakém směru, pakliže vůbec, bude za této teploty reakce probíhat ve směsích plynů následujícího počátečního složení?

Směs A: $c(\text{NH}_3) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{N}_2) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $c(\text{H}_2) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
 Směs B: $c(\text{NH}_3) = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{N}_2) = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $c(\text{H}_2) = 3,54 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
 Směs C: $c(\text{NH}_3) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{N}_2) = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $c(\text{H}_2) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
 Předpokládejte ideální chování plynné fáze.
- Reakci $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ HF}(\text{g})$ náleží při jisté teplotě T rovnovážná konstanta $K_P = 1,15 \cdot 10^2$. Do evakuované nádoby objemu 1,500 l byla při této teplotě T zavedena každá reakční složka v množství 3,000 mol. Rozhodněte, v jakém směru bude reakce postupovat a vypočítejte molární koncentrace jednotlivých složek po dosažení rovnováhy.
- V reaktoru objemu $V = 0,010 \text{ m}^3$ probíhá tato reakce: $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Na počátku byl v soustavě pouze chlorid fosforečný v množství 2,00 mol, v rovnováze pak jeho množství činilo 0,50 mol. Za předpokladu ideálního chování směsi a konstantní reakční teploty T vypočítejte rovnovážné konstanty K_a a K_c , které za těchto podmínek reakci náleží. Nemůžete-li některou z nich vypočítat, zdůvodněte proč.
- Reakce $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ SO}_3(\text{g})$ dosáhla rovnováhy při teplotě $T = 1000 \text{ K}$ a tlaku $P = 2,356 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Molárním zlomkům složek rovnovážné směsi náležely tyto hodnoty: $x(\text{SO}_2) = 0,310$, $x(\text{O}_2) = 0,250$ a $x(\text{SO}_3) = 0,440$. Za předpokladu ideálního chování směsi vypočítejte hodnoty rovnovážných konstant K_a , K_P , K_P a ΔG^0 při $T = 1000 \text{ K}$.
- Do reaktoru bylo zavedeno 15,0 mmol látky A a 18,0 mmol látky B. Při teplotě $T = 600 \text{ K}$ pak probíhala tato reakce: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ C}(\text{g}) + 3 \text{ D}(\text{g})$. Rovnovážné směsi náležel tlak $P_s = 1,447,10^5 \text{ Pa}$ a obsahovala právě 10,0 mmol látky C. Za předpokladu ideálního chování směsi vypočítejte hodnoty rovnovážných konstant K_a , K_P a ΔG^0 při $T = 600 \text{ K}$.
- Dva moly PCl_5 jsou zahřívány v nádobě o objemu 2,0 l a probíhá jeho disociace na PCl_3 a Cl_2 . Po dosažení rovnováhy měl stupeň disociace PCl_5 hodnotu 0,40. Vypočítejte rovnovážné konstanty K_c a K_c při teplotě, za které reakce probíhala.
- Do reaktoru byl při teplotě 444 °C zaveden jodovodík a vodík. Jodovodík za těchto podmínek podléhá disociaci $2 \text{ HI}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ a po dosažení rovnováhy činil stupeň jeho přeměny 0,220. Dále víme, že relativní rovnovážné parciální tlaky produktů disociace měly hodnoty $[P(\text{I}_2)] = 1,00$ a $[P(\text{H}_2)] = 10,0$. Za předpokladu ideálního chování

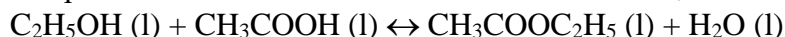
směsi najdete hodnoty rovnovážných konstant K_a a K_P . Dále vypočtete rovnovážný tlak soustavy P_s a porovnejte jej s tlakem počátečním.

9. Rovnovážnému stupni přeměny ethanu v reakci $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ náležela při teplotě 1000 K hodnota $\alpha = 0,485$, přičemž rovnovážný tlak soustavy byl roven standardnímu tlaku $P_0 = 101325 \text{ Pa}$. Do reakce byl zaváděn čistý ethan a reakční směs se chovala ideálně. Vypočtete hodnotu rovnovážné konstanty K_a při $T = 1000 \text{ K}$ a molární zlomky složek v rovnovážné směsi.
10. Rovnovážná konstanta reakce $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ má za jisté teploty hodnotu $K_P = 6,53$. Jaké jsou rovnovážné konstanty K_P a K_P reakce $2 \text{ SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ při téže teplotě. Je rovnovážná konstanta K_P totožná s thermodynamickou rovnovážnou konstantou K_a ? Předpokládejte ideální chování plynu.
11. Při teplotě 444 °C probíhá syntéza jodovodíku: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ HI}(\text{g})$. Kolik molů vodíku H_2 je nutno vzít na jeden mol jodu I_2 , aby rovnovážný stupeň přeměny jodu činil 0,900? Rovnovážná konstanta reakce má při této teplotě hodnotu $K_a = 50,0$. Předpokládejte ideální chování reakční směsi.
12. Standardní změna volné enthalpie reakce $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ má při teplotě $T = 1000 \text{ K}$ hodnotu $\Delta G_{1000}^0 = 25,22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vypočítejte, jaký bude při této teplotě rovnovážný tlak oxidu uhličitého P nad směsí tuhých reakčních složek.
13. Při 380 °C bylo smícháno 3,1 molu vodíku a 2,8 molu par jodu. Analýzou rovnovážné směsi bylo zjištěno, že množství volného jodu pokleslo na 0,45 molu. Vypočítejte rovnovážné konstanty K_c a K_c reakce $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ HI}$ při teplotě 380 °C za předpokladu, že se reakční směs chová ideálně.
14. Disociaci chloru dle rovnice $\text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ Cl}(\text{g})$ náleží při $T = 1000 \text{ K}$ rovnovážná konstanta $K_P = 2,45 \cdot 10^{-7}$. Rovnovážný tlak soustavy byl roven standardnímu tlaku $P_0 = 101325 \text{ Pa}$. Jaký byl za těchto podmínek rovnovážný stupeň disociace chloru α ? Předpokládejte ideální chování plynu.
15. Reakci $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ SO}_3(\text{g})$ náleží při teplotě $t = 800 \text{ °C}$ hodnota rovnovážné konstanty $K_c = 961$. Kolik gramů SO_3 bude v reaktoru o objemu 1 l při této teplotě v rovnováze s jedním molem SO_2 a jednou polovinou molu O_2 ?
16. V uzavřené nádobě je při teplotě 25 °C krystalický jod a vodík. Mezi parami jodu a vodíkem probíhá reakce $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{ HI}$, které za této teploty náleží rovnovážná konstanta $K_P = 808,0$. Po ustavení rovnováhy bylo v nádobě stále přítomno určité množství krystalického jodu. Vypočtete rovnovážné parciální tlaky vodíku a jodovodíku víte-li, že tlak nasycených par jodu při dané teplotě činí 41,1 Pa a rovnovážný tlak soustavy byl $P_s = 101325 \text{ Pa}$. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.
17. V reaktoru probíhá při teplotě T následující reakce: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \leftrightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$. Její rovnovážná konstanta má za těchto podmínek hodnotu $K_a = 1,00$. Na počátku reakce nebyly ve směsi přítomny produkty. Za předpokladu ideálního chování směsi odvoďte závislost rovnovážného stupně přeměny α látky A na relativních počátečních koncentracích výchozích látek $[\text{A}]_0$ a $[\text{B}]_0$. Dále vypočítejte hodnotu α pro $[\text{A}]_0 = 2,00$ a tyto počáteční relativní koncentrace B: $[\text{B}]_0 = 2,00$, $[\text{B}]_0 = 10,0$ a $[\text{B}]_0 = 20,0$.
18. Reakce ethanolu s kyselinou propionovou za vzniku ethylesteru a vody probíhá dle následující rovnice:



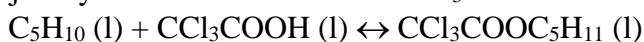
Vypočtete kolik molů ethanolu n_{et} musíme při teplotě 50 °C vzít do reakce s jedním molem kyseliny propionové, aby do rovnováhy vzniklo právě 0,45 mol jejího ethylesteru. Rovnovážná konstanta esterifikační reakce má při této teplotě hodnotu ${}^cK_c = 7,36$. Předpokládejte ideální chování všech zúčastněných látek.

19. Při teplotě 25 °C byly v nádobce smíseny 4,0 g kyseliny octové s 5,0 g ethanolu obsahujícím vodu v množství odpovídajícím hmotnostnímu zlomku $w = 0,050$ a 7,0 g ethylesteru kyseliny octové. Esterifikaci ethanolu kyselinou octovou vyjadřuje následující rovnice a při této teplotě reakci náleží rovnovážná konstanta $K_x = 7,3$.



Rozhodněte, ve kterém směru bude v uvažované soustavě reakce probíhat a vypočítejte rovnovážné molární zlomky reakčních složek. Předpokládejte ideální chování všech zúčastněných látek. Vyjděte z rovnic 71, 72 a s výhodou při výpočtu využijte nulové změny molového čísla v této reakci.

20. Amylen C_5H_{10} reaguje s kyselinou trichloroocetovou CCl_3COOH dle následující rovnice:



Při teplotě 100 °C a tlaku 101325 Pa zreagovalo 2,15 mol amylenů a 1,00 mol kyseliny trichloroocetové za vzniku 0,762 mol esteru trichloroocetanu amylnatého $\text{CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$. Za předpokladu ideálního chování reakční směsi vypočtete rovnovážnou konstantu reakce K_x . Dále vypočtete rovnovážné látkové množství esteru, které vznikne, bude-li za jinak stejných podmínek reagovat 7,13 mol amylenů a 1,00 mol kyseliny trichloroocetové.

21. Do reaktoru konstantního objemu byl pod tlakem 1013250 Pa při teplotě 1000 K zaveden čistý ethylen. Vypočtete rovnovážnou konstantu K_a reakce $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$, které při této teplotě náleží standardní změna Gibbsovy funkce $\Delta G^0 = 51,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dále najdete parciální tlaky jednotlivých složek po ustavení rovnováhy a celkový rovnovážný tlak soustavy P_s . Předpokládejte, že se soustava chová ideálně.

22. Při teplotě 35 °C náleží rovnovážné konstantě K_c reakce $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ hodnota $K_c = 0,318 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jaký rovnovážný tlak P_s bude v nádobě o objemu 5 litrů, která na počátku reakce obsahovala 10 g N_2O_4 ? Jaký bude rovnovážný stupeň disociace N_2O_4 α ?

23. Reakce $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ probíhá v reaktoru stálého objemu při teplotě 850 °C, kdy jí náleží rovnovážná konstanta $K_a = 1,00$. Počáteční relativní molarity složek měly hodnoty $[\text{CO}_2]_0 = 1,00$, $[\text{H}_2]_0 = 5,00$ a $[\text{CO}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,00$. Jaký bude rovnovážný stupeň přeměny oxidu uhličitého α , chovají-li se všechny složky ideálně? Jaký musí být při nepřítomnosti produktů ve výchozí směsi molární poměr $[\text{CO}_2]_0 / [\text{H}_2]_0$, aby hodnota α činila právě 0,900?

24. V reaktoru stálého objemu probíhala při teplotě 304 °C syntéza methanolu z oxidu uhelnatého a vodíku. Rovnováze reakce $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$ odpovídal relativní rovnovážný tlak soustavy $[P_s] = 200$, rovnovážná konstanta má při dané teplotě hodnotu $K_a = 5,57 \cdot 10^{-4}$. Jaký bude rovnovážný stupeň přeměny oxidu uhelnatého α , chová-li se reakční směs ideálně a nebyl-li na počátku reakce v soustavě přítomen žádný methanol?

25. Vypočítejte stupeň disociace oxidu sírového α při teplotě 727 °C a rovnovážném tlaku soustavy 151,99 kPa, náleží-li reakci $2 \text{SO}_3 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ při uvažované teplotě rovnovážná konstanta $K_P = 0,290$. Předpokládejte ideální chování všech složek. Návod: Proveďte bilanci látkových množství a dosadte do výrazu pro K_n nebo K_n (rovnice 70). Protože se systém chová ideálně, zároveň platí $K_a = K_P$, což poskytne rovnici pro hledanou neznámou.

26. Dimer oxidu dusičitého disociuje za atmosférického tlaku na NO_2 . Rovnovážný stupeň disociace měl při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu 0,50 a při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$ dosáhl hodnoty 0,79. Za předpokladu ideálního chování reakční směsi vypočítejte hodnoty rovnovážných konstant K_a , K_P a K_P pro obě teploty.
27. Koncentrační rovnovážná konstanta reakce $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ má při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $K_c = 0,0082\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Nádoba objemu 0,5 l byla při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$ naplněna chlorem pod tlakem 101325 Pa, k chloru byl přidán 1 g PCl_5 , soustava zahřata na $200\text{ }^\circ\text{C}$ a vyčkáno ustavení rovnováhy. Za předpokladu ideálního chování reakčních složek vypočítejte rovnovážný tlak soustavy P_s a rovnovážný stupeň disociace PCl_5 α .
28. Rovnovážná konstanta reakce $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{ O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ má při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $K_P = 0,359\text{ torr}^{-1/2}$ (1 torr = 133,322 Pa). Za předpokladu ideálního chování směsi vypočítejte rovnovážné molární zlomky složek, jestliže je do reaktoru přiváděn čistý oxid siřový při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku ${}^oP = 710\text{ torr}$. Poznámka: Přečtěte si komentář k rovnicím 65 a 66 v kap. 7.1. Dále nezapomínejte, že tlak oP je počátečním, nikoliv rovnovážným tlakem soustavy.
29. Rovnovážná směs kyslíku a ozonu má při teplotě $175\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 17,1 kPa hustotu $0,168\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vypočítejte rovnovážnou konstantu K_P reakce $3\text{ O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{ O}_3(\text{g})$ při této teplotě chová-li se plynná fáze ideálně.
30. Izotopové výměně probíhající v plynné fázi mezi deuterovodíkem HD a vodou podle rovnice $\text{HD}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{HDO}(\text{g})$ náleží při $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ rovnovážná konstanta $K_P = 2,6$. Molární zlomek HD v přírodním vodíku činí 0,000298. Směs vstupující do reaktoru obsahovala pouze vodní páru a přírodní vodík, přičemž parciální tlaky obou složek byly stejné a jejich součet byl roven standardnímu tlaku $P_0 = 101325\text{ Pa}$. Kolik procent z původního množství HD zůstane v reakční směsi po ustavení rovnováhy při výše uvedené teplotě? Jestliže takto upravený přírodní vodík bude z rovnovážné směsi oddělen a znovu zaveden za jinak stejných podmínek do uvažované reakce, kolik procent HD přítomného v přírodním vodíku zůstane v reakční směsi po ustavení opětovné rovnováhy? Předpokládejte ideální chování všech složek.
31. Rovnovážná konstanta reakce $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ má při $t = 90\text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $K_P = 6,8\cdot 10^{-2}$. Do nádoby o objemu 1,0 l bylo při této teplotě zavedeno 0,15 mol vodíku a 1,0 mol síry. Vypočítejte rovnovážný parciální tlak sulfanu $P(\text{H}_2\text{S})$. Předpokládejte ideální chování plynných složek a objem tuhé fáze proti objemu reakční nádoby zanedbejte.
32. Oxid železnatý je redukován za normálního tlaku a teploty $T = 1273,15\text{ K}$ směsí oxidu uhelnatého a dusíku, ve které mají molární zlomky složek tyto hodnoty: $x(\text{CO}) = 0,80$ a $x(\text{N}_2) = 0,20$. Rovnovážná konstanta reakce při této teplotě je $K_a = 0,4030$. Kolik gramů železa lze vyredukovat ze stechiometrického nadbytku FeO , je-li do reakce vzato takové množství redukční směsi, kterému za normálních podmínek ($0\text{ }^\circ\text{C}$, 101325 Pa) náleží objem $1,00\text{ m}^3$? Předpokládejte ideální chování plynné směsi.
33. Tuhý chlorid amonný disociuje dle této rovnice: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$. Při teplotě 520 K činil rovnovážný tlak plynných produktů $5,07\cdot 10^3\text{ Pa}$. Tenze par tuhého (nedisociovaného) chloridu amonného je za této teploty zanedbatelná. Vypočítejte rovnovážné konstanty K_P , K_P a K_a pro $T = 520\text{ K}$, chovají-li se všechny složky ideálně.
34. Tuhý fluorid plutoničitý je fluorem oxidován na plynný fluorid plutoniový podle této rovnice: $\text{PuF}_4(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{PuF}_6(\text{g})$. Při $300\text{ }^\circ\text{C}$ je rovnovážná konstanta reakce $K_P = 26,6\cdot 10^{-4}$. Vypočítejte molární zlomky složek v rovnovážné plynné směsi, vstupuje-

li za této teploty do reakce čistý fluor. Kolik molů fluoru je třeba do reakce vzít, aby při 300 °C vznikl právě 1 g PuF₆? Předpokládejte ideální chování zúčastněných plynů.

- 35.** Dehydrataci trihydrátu síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} (\text{s}) \leftrightarrow \text{CuSO}_4 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ náleží při teplotě 25 °C rovnovážná konstanta $K_P = 1,04 \text{ kPa}^3$. Kolik molů vodní páry je minimálně třeba přidat za této teploty do dvoulitrové nádoby obsahující 0,01 mol bezvodé soli, aby vznikl její trihydrát $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$? Jaké jsou hodnoty rovnovážných konstant K_a a K_P ? Při řešení předpokládejte ideální chování vodní páry a zanedbejte objem tuhé fáze proti objemu soustavy.
- 36.** Tepelný rozklad síranu železnatého $2 \text{FeSO}_4 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{SO}_3 (\text{g})$ byl sledován při teplotě 930 K přímým měřením tlaku plynných produktů. Jestliže na počátku reakce nebyly v soustavě žádné produkty přítomny, potom jejich rovnovážný tlak činil 91,2 kPa. V jiném experimentu byl do reakční baňky zaveden oxid siřičitý, jemuž při $T = 930 \text{ K}$ náležel tlak 60,8 kPa. Poté byl přidán síran železnatý, vyčkáno ustavení rovnováhy a změřen rovnovážný tlak plynů *P nad směsí $\text{FeSO}_4 (\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})$. Vypočítejte hodnoty rovnovážných konstant reakce K_P , K_P , K_a při teplotě 930 K a rovnovážný tlak *P soustavy s nadbytkem SO_2 . Předpokládejte ideální chování plynných složek a zanedbejte objem tuhé fáze proti objemu soustavy.

7.7 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 7. KAPITOLE.

- 1.** a) $K_c = 16,7$; b) $K_c = 3,60 \cdot 10^{-3}$; c) $K_c = 6,00 \cdot 10^{-2}$; d) $K_c = 7,73 \cdot 10^4$ **2.** A: Reakce bude probíhat zprava doleva. B: Stav rovnováhy, reakce nebude probíhat v žádném směru. C: Reakce bude probíhat zleva doprava. **3.** Zleva doprava, $c(\text{H}_2) = c(\text{F}_2) = 0,472 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{HF}) = 5,056 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. **4.** [$K_c = 0,45$, K_a nelze vypočíst, neboť změna molového čísla je nenulová a neznáme teplotu, při které se rovnováha ustavila. **5.** $K_a = K_P = 3,47$, $K_P = 3,42 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$, $\Delta G^0 = -10,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **6.** $K_a = K_P = 0,0685$, $\Delta G^0 = 13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- 7.** $K_c = 0,267$, $K_c = 0,267 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **8.** $K_a = K_P = 1,99 \cdot 10^{-2}$, $P_s = 3,39 \text{ MPa}$, což je zároveň hodnota počátečního tlaku, neboť reakce probíhá s nulovou změnou molového čísla.
- 9.** $K_a = 0,308$, $x(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,341$, $x(\text{C}_2\text{H}_4) = x(\text{H}_2) = 0,327$ **10.** $K_P = 2380 \text{ Pa}$, $K_P = 0,0235$, $K_P = K_a$, neboť uvažovaná směs plynů se chová ideálně. **11.** 1,55 mol vodíku na jeden mol jodu. **12.** $P = 4,88 \text{ kPa}$ **13.** $K_c = K_c = 65,5$ **14.** $\alpha = 2,48 \cdot 10^{-4}$ **15.** 1755 g SO_3
- 16.** $P(\text{H}_2) = 57580 \text{ Pa}$, $P(\text{HI}) = 43704 \text{ Pa}$ **17.** $\alpha = [\text{B}]_0 / ([\text{A}]_0 + [\text{B}]_0)$, $\alpha = 0,500$ pro $[\text{B}]_0 = 2,00$, $\alpha = 0,833$ pro $[\text{B}]_0 = 10,0$ a $\alpha = 0,909$ pro $[\text{B}]_0 = 20,0$ **18.** $^0n_{\text{et}} = 0,5 \text{ mol}$
- 19.** Reakce bude probíhat zleva doprava. $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,21$; $x(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,07$; $x(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0,48$; $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,24$. **20.** $K_x = 5,508$; 0,825 mol esteru.
- 21.** $K_a = 2,000 \cdot 10^{-3}$, $P(\text{H}_2) = P(\text{C}_2\text{H}_2) = 14,23 \text{ kPa}$, $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 999,0 \text{ kPa}$, $P_s = 1027,5 \text{ kPa}$.
- 22.** $P_s = 101,2 \text{ kPa}$, $\alpha = 0,817$ **23.** $\alpha = 0,833$, $[\text{CO}_2]_0 / [\text{H}_2]_0 = 1/9$ **24.** $\alpha = 0,731$
- 25.** $\alpha = 0,496$ **26.** Pro 60 °C: $K_a = K_P = 1,333$, $K_P = 135,1 \text{ kPa}$. Pro 100 °C: $K_a = K_P = 6,641$,

$K_P = 672,9 \text{ kPa}$. **27.** $P_s = 2,19 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $\alpha = 0,151$. **28.** $x(\text{SO}_3) = 0,682$, $x(\text{SO}_2) = 0,212$
a $x(\text{O}_2) = 0,106$ **29.** $K_P = 1,34 \text{ Pa}^{-1}$ **30.** 27,5 % HD po první rovnováze a 7,4 % po druhé
rovnováze. **31.** $P(\text{H}_2\text{S}) = 29 \text{ kPa}$ **32.** 143,2 g Fe **33.** $K_P = 6,43 \cdot 10^6 \text{ Pa}^2$, $K_P = K_a = 6,26 \cdot 10^{-4}$
34. $x(\text{F}_2) = 0,997$, $x(\text{PuF}_6) = 0,00265$, do práce vezmeme 1,07 mol F_2 . **35.** $3,082 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 H_2O , $K_P = K_a = 1,00 \cdot 10^{-6}$ **36.** $K_P = 2,08 \cdot 10^9 \text{ Pa}^2$, $K_P = K_a = 0,203$, $^*P = 109,6 \text{ kPa}$

8 Rovnováhy v roztocích elektrolytů.

8.1 ZÁKLADNÍ POJMY, AUTOIONISACE VODY.

Elektrolyty jsou látky, jejichž roztoky či taveniny vykazují elektrickou vodivost způsobenou přítomností iontů vznikajících jejich elektrolytickou disociací (ionisací). V tavenině je disociace vyvolána termickým rozrušením iontové krystalové mřížky, v roztocích je výsledkem interakce molekul elektrolytu s polárními molekulami rozpouštědla. Zde se budeme zabývat výhradně vodnými roztoky elektrolytů. Jejich chování ovšem vykazuje řadu společných rysů i s roztoky v nevodných, zvláště protických (odštěpitelné protony obsahujících) rozpouštědlech.

Rovnovážným stupněm disociace α rozumíme relativní část celkového množství elektrolytu, která je po dosažení rovnováhy disociována. Tedy: Je-li např. celková (tzv. analytická) koncentrace elektrolytu $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, potom při $\alpha = 0,5$ bude rovnovážná koncentrace nedisociovaného elektrolytu činit $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Hodnota α závisí na druhu elektrolytu, jeho celkové koncentraci a na teplotě. Náleží-li jistému elektrolytu za jinak stejných podmínek vyšší hodnota α než elektrolytu jinému, prohlásíme o něm, že je silnější. Dle konvence označujeme elektrolyty vykazující při laboratorní teplotě a koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hodnotu $\alpha > 0,5$ jako silné, platí-li $10^{-4} < \alpha < 0,5$ jde o elektrolyty slabé a při $\alpha < 10^{-4}$ se látka za elektrolyt nepovažuje. Výjimku zde však činí voda. Za okamžik poznáte, že ač disociována v nejméně o pět řádů nižším stupni než 10^{-4} je za elektrolyt považována a jako s elektrolytem se s ní počítá. Důvod je jednoduchý: Voda je nejběžnějším rozpouštědlem a srovnáváme-li vlastnosti různých elektrolytů, srovnáváme téměř vždy vlastnosti jejich **vodných** roztoků. Zejména při nízkých koncentracích elektrolytů se potom v měřitelném rozsahu projevuje superpozice elektrolytických (disociačních) vlastností sledované látky a vody. Proto je elektrolytická disociace vody s experimentálně dostupnou mírou přesnosti brána v úvahu.

Rovnováhy v roztocích elektrolytů se prakticky výlučně popisují pomocí rovnovážných konstant typu cK_a (viz rovnice 74). V zájmu zjednodušení beztak náročné notace budeme v celé kapitole 8 pod symbolem K rozumět konstantu typu cK_a . Chová-li se roztok ideálně, aktivitní koeficienty všech složek (iontů) jsou rovny jedné a konstanta cK_a přechází na konstantu cK_c , která je vyjádřena prostřednictvím rovnovážných relativních molarit složek (viz rovnice 74). V celé kapitole 8 budeme automaticky předpokládat, že aktivitní koeficienty všech složek jsou rovny jedné ($\gamma_i = 1$). Tím se všechny vztahy výrazně zjednoduší, neboť koncentrační aktivita iontu X, pro kterou platí $a(X) = \gamma_X \cdot [X]$, bude přímo rovna číselné hodnotě jeho rovnovážné molarity: $a(X) = [X]$. Je-li užití aktivit místo molarit a zavedení aktivitních koeficientů do vztahů nezbytné, charakter rovnic se změní pouze kvantitativně, nikoliv kvalitativně. Takové opatření je nutné, odchýlí-li se aktivitní koeficienty významně od hodnoty jedna. Velikost této odchylky závisí především na tzv. iontové síle roztoku I definované následujícím vztahem, v němž c_i ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) je molarita i -tého iontu a z_i počet elementárních nábojů, které onen iont nese:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

Přitom sčítáme ionty s náboji obou znamének! Tak například pro 10^{-4} molární roztok $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dostaneme:

$$I = (10^{-4} \cdot 2^2 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2) / 2 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Aktivitní koeficienty iontů s klesající iontovou silou rostou a při $I \rightarrow 0$ se blíží maximální hodnotě $\gamma \rightarrow 1$. To je např. zřejmé z rozšířené Debyeovy - Hückelovy či Daviesovy rovnice,

kterých se k výpočtům aktivitních koeficientů běžně používá a naleznete je i v chemických tabulkách [5]. S těmito výpočty se blíže seznámíte v kursu elektrochemie. Uvedený přehled základních faktů slouží pouze k tomu, abyste byli schopni rozhodnout, zda lze k řešení daného problému užít jednoduchých vztahů, které byly získány nahrazením aktivit relativními molaritami. Snadno tak učiníte na základě tohoto obecného pravidla: Relativní molarity iontů je třeba nahradit aktivitami tehdy, přesahuje-li iontová síla roztoku hodnotu cca $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Voda, jako rozpouštědlo, na které jsme se zde omezili, je sama o sobě elektrolytem, který je vždy (i v čistém stavu) částečně disociován (autoionisován) ve smyslu rovnice **78**.



Dle předpokladu jsou aktivitní koeficienty γ všech složek reakce **78** rovny jedné a aktivita a každé z nich je rovna číselné hodnotě její molarity - např. $a(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Podle rovnice 74 potom můžeme pro rovnovážnou konstantu K disociační reakce **78** psát rovnici **79**, kterou upravíme do tvaru **80**.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \mathbf{79} \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \mathbf{80}$$

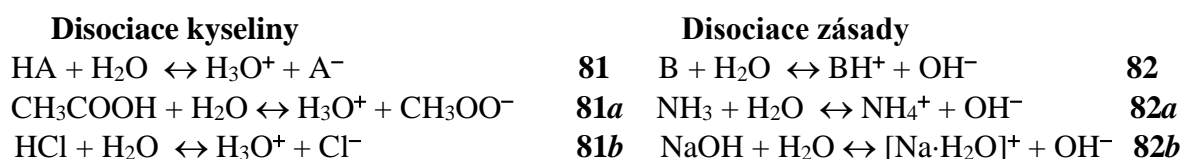
Tento formalismus již znáte z minulé kapitoly. Jediný rozdíl spočívá v tom, že každý rozlišitelný druh iontů účastníci se elektrochemického děje je nutno považovat za samostatnou reakční složku, která pak odpovídajícím způsobem figuruje ve všech rovnovážných vztazích. Přejít od rovnice **79** k rovnici **80** je oprávněn takto: Rovnovážné koncentrace iontů OH^- a H_3O^+ v čisté vodě musí být stejné a z měření je známo, že při $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ činí $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Můžeme tedy psát $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$. Snadno zjistíte, že počáteční koncentrace (tj. analytická, resp. taková, jaká by náležela molekulám H_2O v čisté vodě, kdyby byl rovnovážný stupeň její disociace nulový) činí $55,55 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($[\text{H}_2\text{O}]_0 = 55,55$), tj. o osm řádů více, než je její úbytek způsobený autoionizací ($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Můžeme tedy rovnovážnou koncentraci nedisociované vody považovat za konstantní a člen $[\text{H}_2\text{O}]^2$ zahrnout do rovnovážné konstanty ve smyslu rovnice **80**. Tím získáme novou rovnovážnou „pseudokonstantu“ K_v zvanou iontový součin (produkt) vody, kterému při $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ náleží hodnota $K_v = 1,01 \cdot 10^{-14}$.

Rovnice **80** má tedy význam podmínky rovnováhy, která **musí být splněna v každém vodném roztoku bez ohledu na přítomnost dalších rozpuštěných látek**. Protože se molarity iontů často vyjadřují pomocí operátoru $p \equiv -\log$ (například $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, aj.), můžeme pro $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ přepsat rovnici **80** v této praktické formě: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Platí-li pro jakýkoliv roztok totéž co pro čistou vodu (tj. $\text{pH} = \text{pOH} = 7$), považujeme takový roztok za neutrální. Roztok, jemuž náleží $\text{pH} < 7$ (koncentrace oxoniových iontů H_3O^+ je vyšší než v čisté vodě) označujeme jako kyselý, při $\text{pH} > 7$ (koncentrace hydroxidových iontů OH^- je vyšší než v čisté vodě) hovoříme o roztoku zásaditém (basickém). Platí-li $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1$ (velmi kyselý roztok), bude pH záporné. Se zápornými hodnotami pH se setkáváme zřídka. Je-li třeba nahradit molaritu oxoniových iontů $[\text{H}_3\text{O}^+]$ jejich aktivitou $a(\text{H}_3\text{O}^+)$, používá se někdy místo symbolu vodíkového exponentu pH symbol $\text{pa}(\text{H}_3\text{O}^+)$ či $\text{pa}(\text{H}^+)$. Pokud je aktivitní koeficient iontů H_3O^+ roven jedné, platí $\text{pH} = \text{pa}(\text{H}^+)$.

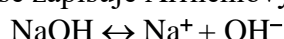
8.2 DRUHY ELEKTROLYTŮ.

Dle charakteru interakce s vodou dělíme elektrolyty na tři následující typy: kyseliny (rozpuštěny ve vodě zvyšují koncentraci iontů H_3O^+), zásady (rozpuštěny ve vodě zvyšují koncentraci iontů OH^-) a soli (mohou vyvolávat oba efekty, nebo žádný). Chování vodných roztoků kyselin a zásad lze dobře popsat na základě teorie Brönsteda a Lowryho beroucí

v úvahu interakci elektrolyt - voda, ze které budeme důsledně vycházet. V Brönstedově pojetí je kyselinou látka, která je schopna poskytovat jiné látce proton H^+ , zásadou je pak látka, která onen proton akceptuje. Potom je třeba disociaci obecné kyseliny HA a obecné báze B formulovat tak, jak ukazují rovnice **81**, **82** a připojené konkrétní příklady.

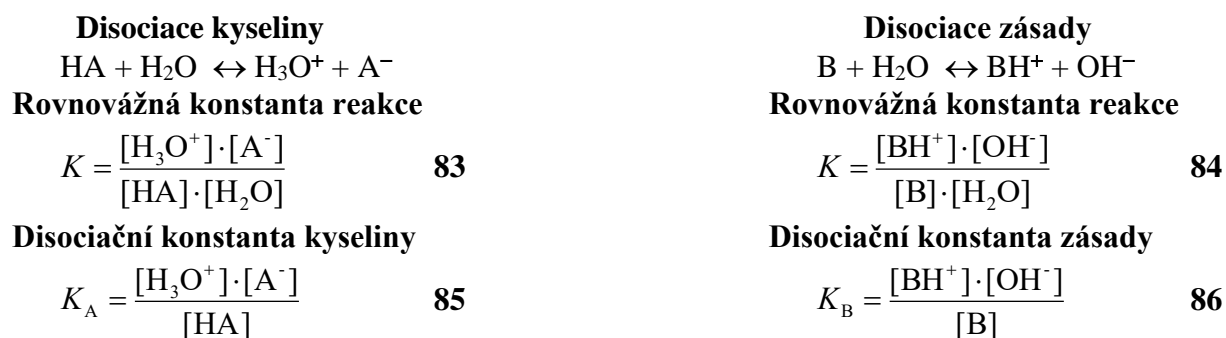


Vůči kyselině HA se voda chová jako zásada (akceptuje proton), vůči zásadě B pak vystupuje jako kyselina a odevzdává jí proton za vzniku kationtu disociované báze BH^+ . Disociací NaOH (rov. **82b**) vzniká v tomto pojetí hydratovaný sodný iont $[Na \cdot H_2O]^+$, který je vlastně analogem oxoniového kationtu H_3O^+ . Tato skutečnost se však v rovnicích nevyznačuje a disociace hydroxidů se zapisuje Arrheniovým způsobem:



Tak lze vystihnout např. disociaci v tavenině hydroxidu, v případě vodného roztoku však zcela zaniká skutečnost, že se voda chová vůči NaOH jako kyselina a odevzdává mu proton, čímž z ní vznikají anionty OH^- a roztok se stává bazickým. Stejným způsobem vznikají hydroxidové anionty disociací amoniaku (**82a**), jehož vodné roztoky jsou zásadité, ačkoli amoniak žádné skupiny $-OH$ odštěpitelné jako ionty OH^- neobsahuje.

Rovnovážné konstanty disociačních reakcí a disociační konstanty kyseliny resp. zásady jsou dány rovnicemi **83** až **86**.



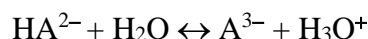
Přechod od rovnovážných konstant k disociačním konstantám je založen na stejném obratu, který jsme použili při zavedení iontového součinu vody: Hodnotu $[H_2O]$ považujeme za konstantní a zahrneme ji do rovnovážné konstanty K , čímž získáme odpovídající disociační konstantu. Tato aproximace je i zde v dostatečně širokém rozmezí koncentrací kyselin (zásad) vyhovující. Při výpočtech acidobasických rovnováh vycházíme vždy z praktičtějších disociačních konstant, které nás zároveň informují o síle (schopnosti disociovat) kyseliny či zásady vůči vodě: Silnějšímu elektrolytu náleží vyšší disociační konstanta. Jde-li o kyselinu (zásadu) silnou, pak se disociační konstanta neudává, neboť je tak vysoká (rovnovážná množství nedisociovaných forem HA resp. B extrémně nízká a těžko spolehlivě stanovitelná), že lze stěží, pakliže vůbec, reprodukovatelně určit její hodnotu. Silné kyseliny a zásady se ve vodných roztocích považují při každé teplotě za úplně disociované.

Je-li kyselina (zásada) schopna odštěpovat (akceptovat) více než jeden proton, hovoříme o kyselině (zásadě) dvojsytné, trojsytné, atd. Tak trojsytná kyselina H_3A bude disociovat ve třech konsektivních krocích s disociačními konstantami K_{A1} až K_{A3} .



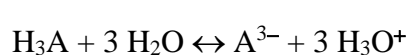


$$K_{\text{A}2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$$



$$K_{\text{A}3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}$$

Rovnici úhrnného děje, kterému náleží disociační konstanta K_{At} , lze napsat následovně:

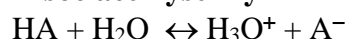


$$K_{\text{At}} = K_{\text{A}1} \cdot K_{\text{A}2} \cdot K_{\text{A}3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot [\text{A}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{A}]}$$

Hodnoty disociačních konstant s rostoucím pořadovým číslem zpravidla rychle klesají. Například první disociační konstanta kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 převyšuje o pět řádů druhou disociační konstantu a o deset řádů třetí disociační konstantu. Proto rozhodující část oxoniových kationtů ve vodném roztoku této kyseliny pochází z její disociace do prvního stupně. Vše, co zde bylo řečeno, platí i pro vícesytné zásady. Analogické rovnice disociace vícesytných zásad a vztahy pro jejich disociační konstanty snadno napíšete sami. Nezapomínejte! Kationtem plně disociované např. dvojsytné báze B je iont $[\text{BH}_2]^{2+}$.

Kyseliny a zásady v Brønstedově pojetí nemusí být jen elektroneutrálními molekulami, což je zřejmé z rovnic disociačních reakcí. Například při průběhu reakce **82a** zprava doleva hraje roli kyseliny amonný kationt NH_4^+ , který se odevzdáním protonu iontu OH^- mění na zásadu amoniak, přičemž vznikne kyselina voda. V každé z rovnic lze nalézt páry kyselina - zásada, v nichž jsou obě látky geneticky vázány (např. kyselina HCl - zásada Cl^- , zásada NH_3 - kyselina NH_4^+ , zásada H_2O - kyselina H_3O^+ , kyselina H_2O - zásada OH^- atd.). Jde o tzv. konjugované páry kyselin a zásad, o nichž platí: *Čím je látka (např. HA) vůči určité srovnávací látce (např. vodě) silnější kyselinou (je více disociována), tím je s ní konjugovaná báze (zde A^-) vůči této látce (vodě) slabší (méně disociující) zásadou.* To je ostatně zřejmé z následujícího schématu disociačních reakcí konjugovaných párů.

Disociace kyseliny HA



Disociační konstanta kyseliny HA

$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

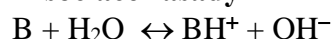
Disociace konjugované zásady A^-



Disociační konstanta konjugované zásady A^-

$${}^*K_{\text{B}} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \mathbf{89}$$

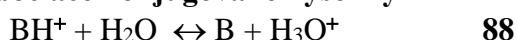
Disociace zásady B



Disociační konstanta zásady B

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

Disociace konjugované kyseliny BH^+



Disociační konstanta konjugované kyseliny BH^+

$${}^*K_{\text{A}} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad \mathbf{90}$$

V rovnicích **89** a **90** nefiguruje voda ze stejných důvodů, které byly objasněny při zavedení disociačních konstant (rov. **85** a **86**).

Vezmeme-li v úvahu disociační konstanty kyseliny HA a báze B dané rovnicemi **85** a **86**, získáme následující důležitý vztah **91**:

$$K_{\text{A}} \cdot {}^*K_{\text{B}} = {}^*K_{\text{A}} \cdot K_{\text{B}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{v}} \quad \mathbf{91}$$

Tedy: Součin disociačních konstant kyseliny a zásady tvořících konjugovaný pár je roven iontovému součinu vody. Hodnoty konstant jsou tak navzájem nepřímě úměrné a silnější kyselině odpovídá slabší konjugovaná báze. Konstanta ${}^*K_{\text{B}}$ se rovněž často nazývá **hydrolytickou konstantou aniontu A^-** a ${}^*K_{\text{A}}$ **hydrolytickou konstantou kationtu BH^+** .

Hovoříme-li o kyselině či zásadě, máme zpravidla na mysli, že ona látka jeví vlastnosti kyseliny resp. zásady vůči referenční látce, kterou je voda. Jak relativní jsou tyto pojmy bez udání referenční látky je vidět na příkladu ionisace kyseliny chloristé a sírové v jejich bezvodé směsi, kdy se HClO_4 chová vůči H_2SO_4 jako kyselina vůči bázi, přičemž se vůči vodě obě látky chovají jako kyseliny: $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{SO}_4^+$. Jako kyseliny se vůči vodě mohou chovat molekuly, anionty (HSO_4^- atp.) i kationty. Jako zásady pak molekuly a anionty, zatímco kationty se vůči vodě jako zásada prakticky nikdy nechovají. Látky, které se chovají současně jako zásada i kyselina, nazýváme amfoterními elektrolyty (amfolyty). Je-li amfoterní charakter určité látky silný, lze jeho projevy pozorovat i tehdy, je-li ona látka v čistém stavu. Příkladem může být autoionisace vody **78**, kdy se jedna molekula vody chová jako kyselina a druhá jako zásada.

Elektrolytickou disociaci soli M_xA_y , kterou by bylo možno získat např. neutralizací hydroxidů $\text{M}(\text{OH})_y$ kyselinou H_xA , zapíšeme rovnicí **92**:



Je-li M kovem a M^{y+} kationtem disociovaného hydroxidů, je rovnice zdánlivě ve sporu s Brønstedovským pojetím, kde kationt disociované zásady B označujeme symbolem BH^+ , zatímco kationt kovu M^{y+} žádný vodík neobsahuje. Příčinou je užívání zjednodušeného zápisu disociace hydroxidů (viz komentář k rov. **82b**). Jinak bychom museli místo symbolu M^{y+} psát $[\text{M} \cdot (\text{H}_2\text{O})_y]^{y+}$ a rovnice **92** by měla tvar $\text{M}_x\text{A}_y + xy \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow x [\text{M} \cdot (\text{H}_2\text{O})_y]^{y+} + y \text{A}^{x-}$. Obsahují-li kationty báze vodík (amonium NH_4^+ , hydrazinium N_2H_5^+ , fosfonium PH_4^+), tyto obtíže nevznikají. Z rovnice **92** je samozřejmě možno při výpočtech vycházet. Při odvozování či interpretaci obecných vztahů v rámci Brønstedovy teorie je však třeba mít tyto skutečnosti na paměti. Soli jsou silnými elektrolyty, které ve vodných roztocích prakticky úplně disociují (známější z nečetných vyjímek jsou např. CuCl_2 a HgI_2), což platí i pro soli velmi málo rozpustné (např. AgCl). Výsledek jejich interakcí s vodou závisí na povaze kyseliny a zásady, ze kterých daná sůl vznikla. O tom blíže v kapitole věnované hydrolyze.

V dalších kapitolách ukážeme obecné postupy výpočtu složení a zejména hodnoty pH roztoků elektrolytů a jejich směsí. Při řešení acidobazických rovnováh v roztocích elektrolytů se vždy vychází z látkové bilance, která se téměř výlučně provádí v termínech molárních koncentrací jednotlivých složek (iontů). Zde je třeba zdůraznit zásadu, která bude platit vždy, neuvědomíme-li výslovně jinak. **Všechny dále figurující koncentrační údaje jsou vztaženy ke konečné hodnotě objemu roztoku, jaké nabude po ustavení chemické rovnováhy.** To je zvláště důležité v souvislosti s tzv. analytickou (též celkovou resp. počáteční) koncentrací určité látky. Objasněme příkladem: Vneseme-li do čisté vody např. 0,2 mol slabé kyseliny HA, kyselina bude disociovat za současné změny objemu roztoku. Necht' rovnovážný stupeň disociace kyseliny činí 0,5 a výsledný objem roztoku je právě 1 litr. Molaritě nedisociované formy HA pak v rovnováze náleží hodnota 0,1 mol·l⁻¹. Analytická koncentrace kyseliny ${}^0_{\text{CHA}}$ (její relativní hodnotu označíme $[\text{HA}]_0$) bude 0,2 mol·l⁻¹ a má tedy význam koncentrace její nedisociované formy HA, jaká by jí náležela, kdyby kyselina vůbec nedisociovala.

8.3 VÝPOČTY pH VODNÝCH ROZTOKŮ KYSELIN A ZÁSAD.

8.3.1 ROZTOK SILNÉ KYSELINY (ZÁSADY) BEZ ZÁPOČTU AUTODISOCIACE VODY.

Nalezení hodnoty pH roztoku silné kyseliny (např. HNO_3) resp. zásady (např. KOH) je nejjednodušším případem acidobazických výpočtů. V roztocích silných kyselin (zásad) nelze spolehlivě prokázat přítomnost nedisociovaných forem HA resp. B (viz rovnice **81** a **82**), nelze jim tedy připsat žádnou hodnotu disociační konstanty (viz rov. **85** a **86**) a považujeme je proto za stoprocentně disociované ($\alpha = 1$). Necht' jsou celkové (analytické) koncentrace

rozpuštěné kyseliny resp. zásady $^0_{CHA}$ resp. $^0_{CB}$, jimž náleží relativní hodnoty $[HA]_0$ a $[B]_0$. O tyto hodnoty se v soustavě nevratně zvýší koncentrace iontů H_3O^+ resp. OH^- . Protože koncentrace obou druhů iontů v čisté vodě činí díky autoionisaci $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, přičemž přídavek kyseliny resp. zásady autoionisaci (rov. 78) ještě potlačí (Le Chatelierův princip, viz. kap. 7.4), můžeme její příspěvek k množství uvažovaných iontů zanedbat a rovnovážnou koncentraci iontů H_3O^+ (OH^-) ztotožnit s analytickou koncentrací kyseliny $^0_{CHA}$ ($^0_{CB}$ u zásady), tedy $[H_3O^+] = [HA]_0$ a $[OH^-] = [B]_0$. Tato aproximace platí pro analytické koncentrace silné kyseliny (zásady) vyšší než $\sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, jak ukážeme v následující kapitole. Rovnovážnou koncentraci iontů $[H_3O^+]$ v roztoku zásady nalezneme z hodnoty $[OH^-]$ pomocí iontového produktu vody K_v (rovnice 80). Pro hodnoty pH uvažovaných roztoků pak vyplývají vztahy 93 a 94.

Roztok kyseliny HA

$$[H_3O^+] = [HA]_0$$

$$\Downarrow$$

$$\text{pH} = -\log [HA]_0 \quad \mathbf{93}$$

Roztok zásady B

$$[OH^-] = [B]_0$$

$$\Downarrow$$

$$[H_3O^+] = K_v / [OH^-] = K_v / [B]_0$$

$$\text{pH} = -\log (K_v / [B]_0) = 14 + \log [B]_0 \quad \mathbf{94}$$

Odtud je zřejmé, že v 10^{-2} M roztoku silné kyseliny platí $\text{pH} = 2$, zatímco pro stejně koncentrovaný roztok silné zásady platí $\text{pH} = 12$.

Jakkoliv tyto vztahy dobře platí v širokém rozmezí koncentrací roztoků kyselin (zásad), neaplikujte je mechanicky na roztoky velmi zředěné (pod $\sim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Jinak snadno zjistíte, že 10^{-8} M roztoku kyseliny náleží hodnota $\text{pH} = 8$ (roztok je zásaditý) a pH roztoku zásady o stejné koncentraci se rovná šesti (roztok je kyselý). To je ovšem nesmysl, neboť ředěním kyseliny nepřipravíme zásadu a naopak. Reálně lze očekávat, že se hodnota pH takových roztoků bude blížit k hodnotě pH čisté vody, tj. 7. V další kapitole vyšetříme tyto mezní situace blíže. Horní koncentrační mez použitelnosti vztahů 93 a 94 plyne z požadavku, aby iontová síla roztoku nepřesáhla hodnotu $\sim 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, čemuž odpovídá koncentrace silné jednosytné kyseliny (zásady) $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (viz kap. 8.1). Nad touto hranicí by již bylo nutno použít aktivitních koeficientů a relativní molarity nahradit aktivitami iontů.

8.3.2 ROZTOK SILNÉ KYSELINY (ZÁSADY) SE ZÁPOČTEM AUTODISOCIACE VODY.

Označme symbolem x příspěvek autoionisace vody k rovnovážné koncentraci iontů H_3O^+ v roztoku kyseliny. Symbol y nechť je příspěvek autoionisace vody k rovnovážné koncentraci iontů OH^- v roztoku zásady. Protože všechny ionty OH^- v roztoku kyseliny pocházejí z disociace vody, musí jejich rovnovážná koncentrace činit právě x . Analogicky, rovnovážná koncentrace oxoniových iontů H_3O^+ v roztoku zásady bude rovna y . Význam symbolů, které dále použijeme, je v této kapitole již uveden a hodnoty x , y nalezneme takto:

Roztok kyseliny HA	Látková bilance.	Roztok zásady B
$[H_3O^+] = [HA]_0 + x$		$[OH^-] = [B]_0 + y$
$[OH^-] = x$		$[H_3O^+] = y$
$([HA]_0 + x) \cdot x = K_v$	Aplikace rovnice 80 (iontový součin vody).	$([B]_0 + y) \cdot y = K_v$

$$x_{1,2} = \frac{-[HA]_0 \pm \sqrt{[HA]_0^2 + 4 \cdot K_v}}{2}$$

Řešení.

$$y_{1,2} = \frac{-[B]_0 \pm \sqrt{[B]_0^2 + 4 \cdot K_v}}{2}$$

Vybereme kladná řešení x_1 (y_1), neboť řešení $x_2 < 0$ resp. $y_2 < 0$ zjevně nemají fyzikální smysl. Pro pH roztoku kyseliny pak platí rovnice **95** a pro pH roztoku zásady rovnice **96**.

$$\text{pH} = -\log([\text{HA}]_0 + x) = \log \frac{2}{[\text{HA}]_0 + \sqrt{[\text{HA}]_0^2 + 4 \cdot K_v}} \quad \mathbf{95}$$

$$\text{pH} = -\log y = \log \frac{2}{-[\text{B}]_0 + \sqrt{[\text{B}]_0^2 + 4 \cdot K_v}} \quad \mathbf{96}$$

Za nepřítomnosti kyseliny či zásady v roztoku platí $[\text{HA}]_0 = [\text{B}]_0 = 0$ a rovnice **95** a **96** se redukuje k tvaru $\text{pH} = -\log K_v^{1/2} = -\log 10^{-7} = 7$. Tedy: Je-li koncentrace kyseliny (zásady) nulová, je roztok neutrální, což jsme při korektním odvození očekávali. Snadným výpočtem zjistíte, že teprve při koncentraci kyseliny (zásady) $\sim 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ se hodnoty pH vypočtené z rovnic **95** a **96** liší od hodnot získaných z rovnic **93** resp. **94** asi o 3 %. Protože veličiny $[\text{H}_3\text{O}^+]$ určené zprostředkovaně měřením pH jsou zatíženy chybou cca $\pm 5\%$, lze zjednodušených rovnic **93** a **94** spolehlivě užívat, pokud je analytická koncentrace silné kyseliny či báze nejméně $\sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nebo vyšší. Tomu odpovídá pro kyselinu $\text{pH} \leq 6$ a pro zásadu $\text{pH} \geq 8$.

8.3.3 ROZTOK SLABÉ KYSELINY (ZÁSADY) BEZ ZÁPOČTU AUTODISOCIACE VODY.

Mějme slabou kyselinu HA (zásadu B), které náleží disociační konstanta K_A (K_B) a její celková (analytická) koncentrace činí $[\text{HA}]_0$ resp. $[\text{B}]_0$. Chceme vypočíst pH roztoku za předpokladu, že příspěvek iontů H_3O^+ resp. OH^- pocházejících z autoionisace vody (rov. **78**) je zanedbatelný. Problém se tak redukuje na nalezení rovnovážného stupně disociace kyseliny α_A (zásady α_B), neboť pro roztok kyseliny platí $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha_A \cdot [\text{HA}]_0$ a pro roztok zásady lze psát $[\text{OH}^-] = \alpha_B \cdot [\text{B}]_0$ (viz disociační rovnice **81** a **82**). Z rovnovážných koncentrací oxoniových a hydroxidových iontů již hodnotu pH snadno najdeme.

Roztok kyseliny HA

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{A}^-] = \alpha_A \cdot [\text{HA}]_0 && \text{Bilance.} \\ [\text{HA}] &= [\text{HA}]_0 \cdot (1 - \alpha_A) \end{aligned}$$

Roztok zásady B

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{BH}^+] = \alpha_B \cdot [\text{B}]_0 \\ [\text{B}] &= [\text{B}]_0 \cdot (1 - \alpha_B) \end{aligned}$$

Dosazením bilančních vztahů do výrazů pro disociační konstanty (**85**, **86**) získáme rovnice **97**, **98** a řešíme je vzhledem k α .

$$K_A = \alpha_A^2 \cdot [\text{HA}]_0 / (1 - \alpha_A) \quad \mathbf{97} \qquad K_B = \alpha_B^2 \cdot [\text{B}]_0 / (1 - \alpha_B) \quad \mathbf{98}$$

Vybereme kladná řešení.

$$\alpha_A = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 \cdot K_A \cdot [\text{HA}]_0}}{2 \cdot [\text{HA}]_0} \quad \mathbf{99} \qquad \alpha_B = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4 \cdot K_B \cdot [\text{B}]_0}}{2 \cdot [\text{B}]_0} \quad \mathbf{100}$$

Pomocí rovnic **99** a **100** vyjádříme pH roztoku kyseliny (rov. **101**) a zásady (rov. **102**).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \alpha_A - \log [\text{HA}]_0 = -\log \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 \cdot K_A \cdot [\text{HA}]_0}}{2} \quad \mathbf{101}$$

$$\text{pH} = \log[\text{OH}^-] - \log K_v = \log(\alpha_B \cdot [\text{B}]_0) - \log K_v = \log \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4 \cdot K_B \cdot [\text{B}]_0}}{2 \cdot K_v} \quad \mathbf{102}$$

Z rovnic **99** a **100** je vidět, že stupeň disociace α_A resp. α_B roste s klesající koncentrací kyseliny (báze) a v obou případech roste s hodnotou disociační konstanty. Z rovnic **101** a **102** plyne:

- Při konstantní analytické koncentraci kyseliny $[HA]_0$ hodnota pH klesá s rostoucí disociační konstantou K_A .

- Při konstantní analytické koncentraci báze $[B]_0$ hodnota pH roste s rostoucí disociační konstantou K_B .

- Hodnota pH roztoku kyseliny (zásady) klesá (roste) s rostoucí analytickou koncentrací kyseliny (zásady), přestože je zvyšováním koncentrace v obou případech omezoována disociace (α_A resp. α_B klesá), ve které jsou produkovány ionty H_3O^+ resp. OH^- .

Při výpočtu pH roztoků slabých kyselin a zásad se nejčastěji používá jednoduchých rovnic založených na předpokladu, že rovnovážné stupně disociace α_A resp. α_B jsou mnohem menší než jedna. Je-li disociační konstanta kyseliny (báze) vskutku nízká a nejedná-li se o příliš zředěné roztoky, lze tuto aproximaci přijmout a hodnoty α_A , α_B v rovnicích **97** a **98** proti jedničce zanedbat. Pro disociační stupně pak okamžitě dostáváme:

$$\alpha_A = (K_A / [HA]_0)^{1/2} \qquad \alpha_B = (K_B / [B]_0)^{1/2}$$

Protože pro kyselinu platí $[H_3O^+] = \alpha_A \cdot [HA]_0$, je hodnota pH dána vztahem **103**:

$$pH = -\log(\alpha_A \cdot [HA]_0) = (pK_A - \log [HA]_0) / 2 \qquad \mathbf{103}$$

Pro roztok zásady platí $[H_3O^+] = K_v / [OH^-] = K_v / (\alpha_B \cdot [B]_0)$, odkud pro hodnotu pH dostáváme rovnici **104**:

$$pH = -\log [K_v / (\alpha_B \cdot [B]_0)] = pK_v - (pK_B - \log [B]_0) / 2 \qquad \mathbf{104}$$

Zde jsme použili operátoru $p = -\log$ k zápisu záporných dekadických logaritmů iontového produktu vody K_v a disociačních konstant K_A , K_B , jak se běžně činí.

Rovnice **103** a **104** jsou pro svou jednoduchost oblíbené a hojně používané. Čím více však bude roztok kyseliny (báze) zředěný, tím méně bude platit $\alpha \ll 1$ a tím větší chybou bude výsledek zatížen. Z rovnic **101** až **104** lze ukázat, že vzhledem k přesnosti, s níž jsou známy disociační konstanty a vzhledem k běžné přesnosti měření veličiny $[H_3O^+]$ (cca $\pm 5\%$ v obou případech) můžeme pohodlí zjednodušených vztahů užívat, dokud pro disociační stupeň kyseliny (báze) platí $\alpha \leq 0,05$ („pětiprocentní kritérium“). Vezmeme-li v úvahu, že pro roztok kyseliny platí $[H_3O^+] = \alpha_A \cdot [HA]_0$, pro roztok zásady $[OH^-] = \alpha_B \cdot [B]_0$ a současně musí platit $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_v$, můžeme podmínku $\alpha \leq 0,05$ vyjádřit v termínech pH. Zjistíme, že je splněna ve všech roztocích kyselin a zásad, pro jejichž pH platí:

$pH \geq 1,30 - \log [HA]_0$	(kyselina)	$pH \leq 12,70 + \log [B]_0$	(zásada)
------------------------------	------------	------------------------------	----------

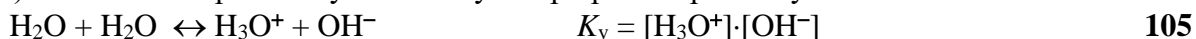
Při rozhodování, zda pro výpočet použijeme přesné rovnice **101** resp. **102**, či jednoduché vztahy **103** resp. **104**, postupujeme nejlépe takto: Zjistíme-li z přibližných rovnic, že pH roztoku kyseliny (zásady) leží ve výše uvedených mezích, je vypočítaná hodnota správná a nemá smysl provádět výpočet z rovnic přesných. Těch použijeme pouze v opačném případě. Jinak bychom pracně našli „přesnější“ hodnoty, které se od hodnot „méně přesných“ liší maximálně v mezích přesnosti, se kterou jsme schopni měřit disociační konstanty (experimentální vstupní veličina pro výpočet) a pH (experimentální veličina, se kterou srovnáváme výsledek výpočtu). Konečné rozhodnutí provedené na základě pouze přibližných vztahů je zcela jednoznačné. Z rovnic **97** až **100** je totiž vidět, že z nich vypočítané stupně disociace budou poněkud nižší, než analogické hodnoty plynoucí z přibližných vztahů $\alpha_A = (K_A / [HA]_0)^{1/2}$ a $\alpha_B = (K_B / [B]_0)^{1/2}$. Nemůže se tedy stát, že bychom pro určitý roztok dle přibližného vztahu našli $\alpha < 0,05$ (což by dovolovalo jeho použití), zatímco přesný vztah by poskytl hodnotu $\alpha > 0,05$, která by aplikaci přibližné rovnice vylučovala. Jednoduchou úvahou snadno zjistíte, že k obdobnému rozporu nemůže dojít ani tehdy, vyjdeme-li při rozhodování o použitelnosti přibližných rovnic z vypočtených hodnot pH, jak jsme ukázali výše.

Pro platnost rovnic **101** až **104** je samozřejmě rovněž nutné, aby iontová síla roztoku nepřesahovala $\sim 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tomu u silných kyselin či zásad odpovídá nejvyšší přípustná koncentrace elektrolytu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (viz kap. 8.3.1). Tato koncentrační hranice ovšem platí pouze pro elektrolyty, které disociaci poskytují kationt a aniont jednotkového náboje (HCl, KOH, HNO₃, atp.). Jinak ji je třeba vypočítat ze vztahu pro iontovou sílu I v kap. 8.1. V případě slabých elektrolytů bude koncentrační hranice v závislosti na hodnotě disociační konstanty posunuta k vyšším hodnotám. Je zřejmé, že koncentrace iontů (iontová síla) v roztoku např. silné kyseliny bude vyšší než v roztoku slabé kyseliny stejné koncentrace, neboť ta je pouze neúplně disociována.

8.3.4 ROZTOK SLABÉ KYSELINY (ZÁSADY) SE ZÁPOČTEM AUTODISOCIACE VODY.

Ukážeme nyní postup při výpočtu pH roztoku slabé kyseliny HA pro případ, kdy nelze zanedbat množství oxoniových iontů produkovaných autodisociací vody. Paralelní výpočet pro roztok slabé zásady B nebudeme provádět, uvedeme jen výsledný vztah. Tak, jako všechny analogické vztahy pro kyseliny a zásady, je lze navzájem konvertovat záměnami symbolů a indexů dle tohoto schématu: $\text{HA} \leftrightarrow \text{B}$, $\text{A}^- \leftrightarrow \text{BH}^+$, $\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{OH}^-$, $\text{pH} \leftrightarrow \text{pOH}$, $K_A \leftrightarrow K_B$ a $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$. Pamatujte si tento obrat, kterým si lze ušetřit značnou námahu.

Budeme hledat takovou hodnotu $[\text{H}_3\text{O}^+]$, která musí současně vyhovovat podmínce rovnováhy autodisociace vody (rov. **80**) a podmínce disociační rovnováhy slabé kyseliny (rov. **85**). Obě reakce a podmínky rovnováhy zde přepíšeme pod čísly **105** a **106**:



Nechť příspěvek autoionisace vody k rovnovážné koncentraci oxoniových iontů činí x . Celková koncentrace aniontů OH^- v roztoku slabé kyseliny HA musí mít stejnou hodnotu, neboť disociace vody je jejich jediným zdrojem. Označíme-li rovnovážný stupeň disociace kyseliny α , můžeme pro rovnovážné koncentrace složek psát:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha\cdot[\text{HA}]_0 + x \quad [\text{A}^-] = \alpha\cdot[\text{HA}]_0 \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha)\cdot[\text{HA}]_0 \quad [\text{OH}^-] = x$$

Dosažením do rovnic **105** a **106** dostaneme pro dvě neznámé (x , α) tyto dvě rovnice:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-] = (\alpha\cdot[\text{HA}]_0 + x)\cdot x$$

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{A}^-] / [\text{HA}] = (\alpha\cdot[\text{HA}]_0 + x)\cdot\alpha / (1 - \alpha)$$

Z rovnice pro K_v snadno vyjádříme α , dosadíme do rovnice pro K_A a pro neznámou x získáme kubickou rovnici **107**. Analogická rovnice pro roztok zásady B je rovnice **108**, kde x je ovšem rovnovážná koncentrace iontů $[\text{H}_3\text{O}^+]$, jejichž jediným zdrojem je autodisociace vody.

$$K_A = \frac{K_v \cdot (K_v - x^2)}{x^2 \cdot [\text{HA}]_0 - x \cdot (K_v - x^2)} \quad \mathbf{107} \quad K_B = \frac{K_v \cdot (K_v - x^2)}{x^2 \cdot [\text{B}]_0 - x \cdot (K_v - x^2)} \quad \mathbf{108}$$

Nalezneme hodnotu x (nejlépe numericky) a zpětně vypočteme neznámou α . Tím je řešení úplné a pro pH roztoku kyseliny platí: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (\alpha\cdot[\text{HA}]_0 + x)$.

Zbývá otázka, kdy je třeba provádět tento pracný výpočet a kdy lze užít jednoduchých rovnic **101** resp. **103** (pro zásadu rov. **102** a **104**). Dle bilančních rovnic s použitím vztahu pro iontový součin vody můžeme psát relaci **109**, kde $\alpha\cdot[\text{HA}]_0$ je příspěvek kyseliny k celkové koncentraci iontů $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a $[\text{OH}^-] = K_v / [\text{H}_3\text{O}^+]$ je příspěvek autodisociace vody.

$$\alpha\cdot[\text{HA}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - K_v / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \mathbf{109}$$

Rozhodneme-li se zanedbávat autoionisaci pokud její příspěvek nepřesáhne 1 % celkové koncentrace oxoniových iontů, lze tuto podmínku psát následovně: $K_v / [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-2}\cdot[\text{H}_3\text{O}^+]$. Řešením nerovnosti pro $K_v = 1,0\cdot 10^{-14}$ okamžitě dostaneme

$[H_3O^+] > 10^{-6}$ či $pH < 6$. Tedy: Vypočteme-li z jednoduchého vztahu hodnotu pH roztoku kyseliny pro kterou platí $pH \leq 6$, je výsledek přijatelný a autoionizaci vody lze zanedbat. Tato podmínka je velmi přísná, neboť jednoprocenní odchylka hodnoty $[H_3O^+]$ se na vypočtené hodnotě pH prakticky neprojeví. Pokud bychom připustili obvyklou pětiprocentní toleranci, zjistíme, že jí bude dosaženo při $pH = 6,35$. U roztoku zásady jsou analogické hranice pro jednoprocenní odchylku $pOH \leq 6$ ($pH \geq 8$) a pro pětiprocentní odchylku $pOH \leq 6,35$ ($pH \geq 7,65$). Proto: Při výpočtech lze spolehlivě zanedbávat autoionizaci vody pod $pH = 6$ u roztoků kyselin a nad $pH = 8$ u roztoků zásad. Logicky jsme dospěli k témuž závěru, jako u roztoku silné kyseliny (zásady). Zde jej pouze nelze jednoznačně formulovat v termínu koncentrační meze, neboť ta závisí též na hodnotě disociační konstanty elektrolytu.

8.4 VÝPOČTY pH ROZTOKŮ SOLÍ.

Prakticky všechny soli jsou ve vodných roztocích úplně disociovány na kationty a anionty ve smyslu rovnice **92**. Jde-li o sůl silné zásady a silné kyseliny (např. $NaCl$), pak aniont kyseliny (zde Cl^-) je slabou zásadou konjugovanou s HCl , nepodléhá hydrolyze (tj. nedisociuje dle rovnice **87**) a tedy nevyvolává změnu množství iontů H_3O^+ . Váže pouze ve svém hydratačním obalu určitý počet molekul vody. Kationt silné báze (zde hydratovaný iont $[Na \cdot H_2O]^+$ - viz rov. **82b**) je slabou kyselinou konjugovanou s $NaOH$, rovněž nepodléhá hydrolyze (tj. nedisociuje dle rovnice **88**), existuje v roztoku jako stabilní iont s vybudovanou hydratační slupkou a jeho přítomnost hodnotu pH neovlivňuje. Hodnota pH je proto určena pouze autodisociací vody, měla by činit 7 a roztoky solí silných kyselin a silných zásad této podmínce vcelku dobře vyhovují.

Jiná situace nastává, je-li kationt soli kationtem slabé zásady (např. NH_4^+), aniont soli aniontem slabé kyseliny (např. CN^-), nebo se u dané soli kombinují obě možnosti současně. Kationt pak bude relativně silnou kyselinou disociující dle rovnice **88** a zvyšující koncentraci oxoniových iontů, zatímco aniont jako relativně silná zásada bude hydrolyzovat dle rovnice **87** za vzniku hydroxidových aniontů. Roztok soli silné kyseliny a slabé zásady tak bude kyselý ($pH < 7$) a roztok soli silné zásady a slabé kyseliny zásaditý. Acidita roztoku soli slabé zásady a slabé kyseliny bude záviset na hodnotách hydrolytických konstant kationtu a aniontu (disociačních konstant konjugované kyseliny a zásady $*K_A$ a $*K_B$ - viz rovnice **87** až **91**). V následujícím výkladu se omezíme pouze na soli, j jejichž kationt a aniont má jednotkový náboj.

8.4.1 ROZTOKY SOLÍ SLABÉ KYSELINY A SILNÉ ZÁSADY.

Pokud jde o sůl slabé kyseliny a silné zásady (např. octan sodný CH_3COONa), můžeme zcela vypustit z úvah osudy jejího kationtu (zde $[Na \cdot H_2O]^+$). Jak bylo vysvětleno výše, jeho přítomnost nemá na výslednou acidobazickou rovnováhu žádný významný vliv. Aniont soli A^- je však relativně silnou zásadou a podléhá disociaci (hydrolyzuje) v reakci **87** ($A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^-$). Vznikající hydroxidové anionty reagují s ionty H_3O^+ za vzniku vody tak, aby byla splněna podmínka rovnováhy autodisociace vody **80**. Koncentrace oxoniových iontů tedy klesá a pH roztoku roste. Stupněm hydrolyzy β budeme dále rozumět tu relativní část původně přítomného množství (původní koncentrace) aniontu $[A^-]_0$, která se v reakci **87** přeměnila na nedisociovanou slabou kyselinu HA . Protože je sůl v roztoku zcela disociována, je zřejmě hodnota $[A^-]_0$ číselně rovna **celkové (analytické) koncentraci** rozpuštěné soli. Zanedbáme-li příspěvek autodisociace vody k množství aniontů OH^- , který

by v čisté vodě činil pouze $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ale v roztoku soli je díky reakci **87** ještě dále potlačen, můžeme pro rovnovážné koncentrace složek této reakce psát:

$$[\text{HA}] = [\text{OH}^-] = [\text{A}^-]_0 \cdot \beta \qquad [\text{A}^-] = [\text{A}^-]_0 \cdot (1 - \beta)$$

Dosazením do podmínky rovnováhy **89** dostaneme vztah **110**, který lze dále upravit na základě rovnice **91**.

$$[\text{A}^-]_0 \cdot \beta^2 = {}^*K_B \cdot (1 - \beta) = K_v \cdot (1 - \beta) / K_A \qquad \mathbf{110}$$

Rovnici řešíme vzhledem k β , vezmeme kladné řešení **111** a pro pH roztoku bude platit rovnice **112**.

$$\beta = \frac{-{}^*K_B + \sqrt{{}^*K_B^2 + 4 \cdot {}^*K_B \cdot [\text{A}^-]_0}}{2 \cdot [\text{A}^-]_0} = \frac{-K_v + \sqrt{K_v^2 + 4 \cdot K_A \cdot K_v \cdot [\text{A}^-]_0}}{2 \cdot K_A \cdot [\text{A}^-]_0} \qquad \mathbf{111}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_v - \text{pOH} = \text{p}K_v + \log [\text{OH}^-] = \text{p}K_v + \log [\text{A}^-]_0 + \log \beta \qquad \mathbf{112}$$

Bude-li stupeň hydrolyzy malý ($\beta \ll 1$), potom $(1 - \beta) \approx 1$. Po zavedení této aproximace do rovnice **110** získáme pro β a pH roztoku jednoduché vztahy **113** a **114**.

$$\beta = \sqrt{\frac{{}^*K_B}{[\text{A}^-]_0}} = \sqrt{\frac{K_v}{K_A \cdot [\text{A}^-]_0}} \qquad \mathbf{113}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_v + \log [\text{A}^-]_0 + \log \beta = (\text{p}K_A + \text{p}K_v + \log [\text{A}^-]_0) / 2 \qquad \mathbf{114}$$

Z rovnic **111** a **113** je vidět, že stupeň hydrolyzy roste s klesající analytickou koncentrací soli $[\text{A}^-]_0$ a s rostoucí hydrolytickou konstantou *K_B (disociační konstantou konjugované báze A^- vznikající disociací kyseliny HA), která je nepřímo úměrná disociační konstantě K_A náležející slabé kyselině HA (rov. **91**). Čím slabší je kyselina HA (K_A je menší), tím větší je hydrolytická konstanta *K_B , tím více je rovnováha reakce **87** posunuta doprava a tím větší bude výsledná změna pH roztoku.

Podmínku $\beta \ll 1$, kdy lze aplikovat přibližné rovnice **113** a **114**, můžeme dostatečně vymežit jako $\beta < 0,05$. Z bilančního vztahu $[\text{OH}^-] = [\text{A}^-]_0 \cdot \beta$ snadno odvodíme, že je splněna vždy, když platí $\text{pH} < 12,70 + \log [\text{A}^-]_0$. Splňuje-li hodnota pH vypočtená z rovnice **114** tuto podmínku, lze ji přijmout jako vyhovující. Výpočet dle přesné rovnice **112** by poskytl pouze nevýznamně odlišný výsledek. Autoionisaci vody lze zanedbat, je-li pH roztoku vyšší než 8. Tedy stejná podmínka, k jaké jsme došli v případě roztoku slabé zásady (kapitola 8.3.4). Je to logické, neboť hydrolytická reakce **87** není vlastně ničím jiným, než disociací slabé báze A^- , jejíž analytická koncentrace $[\text{A}^-]_0$ je rovna koncentraci rozpuštěné soli.

8.4.2 ROZTOKY SOLÍ SLABÉ ZÁSADY A SILNÉ KYSELINY.

Sůl slabé zásady B a silné kyseliny HA (např. dusičnan amonný NH_4NO_3) disociuje ve vodném roztoku na kationty slabé báze (relativně silnou konjugovanou kyselinu) BH^+ (zde amonné ionty NH_4^+) a anionty silné kyseliny (slabou konjugovanou zásadu) A^- (zde dusičnanové anionty NO_3^-). Přítomnost aniontů silné kyseliny nemá na acidobazickou rovnováhu patrný vliv, zatímco ionty slabé zásady BH^+ podléhají hydrolyze dle rovnice **88**, kterou zde znovu připomínáme: $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$. Tak vzniká nedisociovaná báze B (zde NH_3) a oxoniové ionty, což vede k okyselování roztoku. I v tomto případě budeme rozumět stupněm hydrolyzy β tu relativní část původní koncentrace kationtu $[\text{BH}^+]_0$, která se přeměnila na nedisociovanou slabou zásadu B. Přitom je hodnota $[\text{BH}^+]_0$ samozřejmě číselně rovna analytické koncentraci rozpuštěné soli, která je zcela disociovaná. Při zanedbání autodisociace vody dostáváme pro rovnovážné koncentrace reakčních složek reakce **88** následující relace:

$$[\text{B}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{BH}^+]_0 \cdot \beta \qquad [\text{BH}^+] = [\text{BH}^+]_0 \cdot (1 - \beta)$$

Dosadíme do podmínky rovnováhy **90** a dostaneme vztah **115**, v němž lze za hydrolytickou konstantu *K_A dosadit K_V / K_B (viz rovnice **91**), kde K_B je disociační konstanta slabé báze B.

$$[\text{BH}^+]_0 \cdot \beta^2 = ^*K_A \cdot (1 - \beta) = K_V \cdot (1 - \beta) / K_B \quad \mathbf{115}$$

Rovnici vyřešíme vzhledem k β , vezmeme kladné řešení **116** a pH roztoku vypočteme dle vztahu **117**.

$$\beta = \frac{-^*K_A + \sqrt{{}^*K_A^2 + 4 \cdot ^*K_A \cdot [\text{BH}^+]_0}}{2 \cdot [\text{BH}^+]_0} = \frac{-K_V + \sqrt{K_V^2 + 4 \cdot K_B \cdot K_V \cdot [\text{BH}^+]_0}}{2 \cdot K_B \cdot [\text{BH}^+]_0} \quad \mathbf{116}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log ([\text{BH}^+]_0 \cdot \beta) = -(\log [\text{BH}^+]_0 + \log \beta) \quad \mathbf{117}$$

Při malém stupni hydrolyzy ($\beta \ll 1$) provedeme známou aproximaci v rovnici **115**. Pro β a pH roztoku pak získáme zjednodušené rovnice **118** a **119**.

$$\beta = \sqrt{\frac{{}^*K_A}{[\text{BH}^+]_0}} = \sqrt{\frac{K_V}{K_B [\text{BH}^+]_0}} \quad \mathbf{118}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{BH}^+]_0 - \log \beta = (\text{p}K_V - \text{p}K_B - \log [\text{BH}^+]_0) / 2 \quad \mathbf{119}$$

Z rovnic **116** a **118** je vidět, že stupeň hydrolyzy opět roste s klesající analytickou koncentrací soli $[\text{BH}^+]_0$ a s rostoucí hydrolytickou konstantou *K_A (disociační konstantou konjugované kyseliny vznikající disociací zásady B). Ta je však dle rovnice **91** nepřímo úměrná disociační konstantě K_B náležející slabé zásadě B. Čím slabší je zásada B, tím větší je hydrolytická konstanta *K_A a tím více je rovnováha reakce **88** posunuta doprava. K tím většímu poklesu hodnoty pH v důsledku hydrolyzy dojde. O použitelnosti zjednodušených rovnic **118** a **119** platí totéž, co bylo řečeno v předchozí kapitole k rovnicím **113** a **114**. Podmínka $\beta < 0,05$ je v tomto případě splněna vždy, když pro pH roztoku platí $\text{pH} > 1,30 - \log [\text{BH}^+]_0$, jak vyplývá z bilančního vztahu $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{BH}^+]_0 \cdot \beta$. Protože je kationt BH^+ slabou kyselinou, lze autoionisaci vody zanedbávat pokud platí $\text{pH} < 6$ (viz kapitola 8.3.4).

8.4.3 ROZTOKY SOLÍ SLABÉ ZÁSADY A SLABÉ KYSELINY.

Sůl slabé kyseliny HA a slabé zásady B (např. kyanid amonný NH_4CN) je v roztoku zcela disociována na kationty BH^+ a anionty A^- . Oba ionty podléhají hydrolyze dle rovnic **87** a **88**. Stupni hydrolyzy aniontu A^- připišeme symbol β_A a stupni hydrolyzy kationtu BH^+ symbol β_B . Počáteční koncentrace obou iontů ($[\text{A}^-]_0$ a $[\text{BH}^+]_0$) jsou samozřejmě stejné a rovnají se analytické koncentraci rozpuštěné soli, kterou označíme jako $[\text{S}]$. Platí tedy rovnost $[\text{A}^-]_0 = [\text{BH}^+]_0 = [\text{S}]$. V rovnováze musí být splněny podmínky rovnováhy reakcí **87** a **88** dané rovnicemi **89** a **90** současně. S ohledem na rovnici **91** je můžeme přepsat následovně:

$$[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] = ^*K_B \cdot [\text{A}^-] = K_V \cdot [\text{A}^-] / K_A \quad [\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = ^*K_A \cdot [\text{BH}^+] = K_V \cdot [\text{BH}^+] / K_B$$

Vynásobením obou rovnic a dosazením za iontový součin vody ($K_V = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, rov. **80**) získáme následující vztah **120**:

$$[\text{HA}] \cdot [\text{B}] = K_V \cdot [\text{A}^-] \cdot [\text{BH}^+] / (K_A \cdot K_B) \quad \mathbf{120}$$

Pomocí stupňů hydrolyzy a celkové koncentrace soli vyjádříme rovnovážné koncentrace složek figurujících v této rovnici a jejich dosazením do rovnice **120** přecházíme ke vztahu **121**:

$$[\text{HA}] = \beta_A \cdot [\text{S}] \quad [\text{B}] = \beta_B \cdot [\text{S}] \quad [\text{A}^-] = (1 - \beta_A) \cdot [\text{S}] \quad [\text{BH}^+] = (1 - \beta_B) \cdot [\text{S}]$$

$$\beta_A \cdot \beta_B = K_V \cdot (1 - \beta_A) \cdot (1 - \beta_B) / K_A \cdot K_B \quad \mathbf{121}$$

Za předpokladu, že hodnoty hydrolytických konstant $^*K_A, ^*K_B$ (tedy i disociačních konstant K_A, K_B) jsou srovnatelné, budou stupně hydrolyzy přibližně stejné a můžeme psát $\beta_A \approx \beta_B \approx \beta$. Platí-li navíc $\beta \ll 1$, dostáváme z rovnice **121** jednoduchý vztah **122**.

$$\beta \approx [K_V / (K_A \cdot K_B)]^{1/2} \quad 122$$

Pro rovnovážnou hodnotu $[H_3O^+]$ pak musí dle podmínky disociační rovnováhy slabé kyseliny (rov. 85) a dle výše provedené bilance složek s přihlédnutím k rov. 122 platit:

$$[H_3O^+] = K_A \cdot [HA] / [A^-] = K_A \cdot \beta / (1 - \beta) \approx K_A \cdot \beta = K_A \cdot [K_V / (K_A \cdot K_B)]^{1/2} = [K_V \cdot K_A / K_B]^{1/2}$$

Zlogaritmováním vztahu s použitím operátoru $p = -\log$ konečně dostáváme pro výpočet pH jednoduchou rovnici 123.

$$pH = (pK_V + pK_A - pK_B) / 2 \quad 123$$

Odtud plyne: Ani stupeň hydrolyzy ani hodnota pH nezávisí na koncentraci soli $[S]$ a jsou určeny poměrem disociačních konstant kyseliny HA a zásady B. Pokud by byly hydrolytické konstanty aniontu soli A^- a jejího kationtu BH^+ (tedy i disociační konstanty kyseliny HA a zásady B) stejné, z rovnice 123 plyne, že by roztok takové soli byl neutrální, neboť platí $pH = \log pK_V / 2 = \log 10^{-14} / 2 = 7$. Tehdy by totiž byl přírůstek množství iontů $[H_3O^+]$ vznikajících v reakci 88 právě kompenzován anionty OH^- produkovanými ve stejném rozsahu reakcí 87. Dále: Čím je disociační konstanta K_B větší (báze B silnější), tím je stupeň hydrolyzy kationtu BH^+ nižší (rov. 122) a pH roztoku vyšší (rov. 123). Roste-li totiž síla báze B, klesá s ní zároveň síla konjugované kyseliny BH^+ . Tedy, klesá její hydrolytická či disociační konstanta K_A (rov. 90), rovnováha reakce 88 je posunuta vlevo, odpovídá jí nízká rovnovážná koncentrace oxoniových iontů a vyšší hodnota pH. Analogická úvaha platí pro hydrolyzu konjugované báze A^- a hydroxidové anionty vznikající reakcí 87. Odtud plyne dobře pamatovatelný obecný závěr: Je-li kyselina HA silnější než zásada B ($K_A / K_B > 1$), bude roztok jejich soli kyselý a naopak. Přesnější výpočet analogický postupům ukázaným v předešlých dvou kapitolách je rovněž možný, v literatuře se však běžně neprezentuje a v praxi se zpravidla vychází ze vztahu 123.

8.5 ROZTOKY SMĚSÍ ELEKTROLYTŮ, VÍCESYTNÉ KYSELINY A ZÁSADY.

8.5.1 SMĚSI SILNÝCH KYSELIN A ZÁSAD.

Na roztok několika silných kyselin (zásad) lze pohlížet stejně jako na roztok jediné kyseliny či zásady (kap. 8.3.1 a 8.3.2), jejíž koncentrace je rovna součtu koncentrací všech složek. To je však možné pouze tehdy, jestliže rozpuštěné látky spolu **chemicky nereagují**. Jako silné kyseliny (zásady) pouze úplně disociují, a můžeme-li zanedbat autoionizaci vody, bude rovnovážná koncentrace iontů H_3O^+ (OH^-) rovna **součtu analytických koncentrací** všech přítomných kyselin (zásad). Směs silných kyselin (zásad) se z acidobazického hlediska prostě chová jako jediná látka. V rovnicích 93 a 94 tedy pouze nahradíme symboly $[HA]_0$ a $[B]_0$ součty analytických koncentrací složek $\Sigma([HA]_0)_i$ resp. $\Sigma([B]_0)_i$. Je-li třeba vzít v úvahu autodisociaci vody, vyjdeme z rovnic 95 resp. 96, ve kterých provedeme stejnou úpravu. Stejná je i horní koncentrační mez platnosti rovnic: Součet analytických koncentrací jednosytných kyselin či zásad musí být nižší než $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Ve směsi silné kyseliny a silné zásady dochází k neutralizační reakci ve smyslu rovnice $BH^+ + OH^- + H_3O^+ + A^- \rightarrow BH^+ + A^- + 2 H_2O$. Vznikající sůl (zde bychom ji formulovali jako BHA) je plně disociována. Protože je solí silné kyseliny a silné zásady, nepodléhá hydrolyze. Její přítomnost tedy nemá vliv na hodnotu pH. Ta je určena poměrem analytických koncentrací kyseliny a louhu $[HA]_0 / [B]_0$. Jestliže platí $[HA]_0 / [B]_0 > 1$, je kyselina ve stechiometrickém nadbytku. Po ukončení neutralisace tak bude v roztoku přítomna sůl, jejíž koncentrace činí $[B]_0$, voda a totálně disociovaná kyselina o koncentraci $[HA] = [HA]_0 - [B]_0$. Pro pH roztoku pak zjevně platí: $pH = -\log ([HA]_0 - [B]_0)$. Ke stejnému závěru dojdete, dosadíte-li do rovnice 93 místo $[HA]_0$ výraz $[HA]_0 - [B]_0$. Tedy:

Zde uvažovaný systém je z acidobazického hlediska identický s roztokem čisté silné kyseliny, jejíž analytická koncentrace činí $[HA]_0 - [B]_0$. Pro případ $[HA]_0 / [B]_0 < 1$ analogicky získáme pro pH roztoku následující vztah: $\text{pH} = \text{p}K_V + \log ([B]_0 - [HA]_0)$. Rovněž zde je zjevná shoda s rovnicí **94**, dosadíme-li za analytickou koncentraci zásady $[B]_0 - [HA]_0$ odpovídající nadbytečnému množství zásady, které se nespotřebovalo v neutralisaci. V posledním případě kdy $[B]_0 = [HA]_0$, což odpovídá stechiometrii neutralisace, bude po dosažení rovnováhy v roztoku přítomna pouze disociovaná sůl a roztok bude neutrální ($\text{pH} = 7$). Pokud je třeba započíst autoionisaci vody, použijeme opět rovnice **95** a **96**, kde za $[HA]_0$, resp. $[B]_0$ dosadíme $[HA]_0 - [B]_0$, resp. $[B]_0 - [HA]_0$.

8.5.2 SMĚS SLABÝCH KYSELIN (ZÁSAD).

Uvažujme roztok dvou slabých kyselin HA1 a HA2, jejichž analytické koncentrace jsou $[HA1]_0$ a $[HA2]_0$, disociujících dle rovnice **81** s disociačními konstantami K_{A1} a K_{A2} . Necht' jim náleží rovnovážné stupně disociace α_1 a α_2 . Můžeme-li zanedbat autoionisaci vody, lze pro látkovou bilanci psát:

$$\begin{aligned} [HA1] &= [HA1]_0 \cdot (1 - \alpha_1) & [A1^-] &= [HA1]_0 \cdot \alpha_1 & [HA2] &= [HA2]_0 \cdot (1 - \alpha_2) \\ [A2^-] &= [HA2]_0 \cdot \alpha_2 & [H_3O^+] &= [HA1]_0 \cdot \alpha_1 + [HA2]_0 \cdot \alpha_2 \end{aligned}$$

Dále je třeba najít hodnoty α_1 a α_2 . Dosazením bilančních vztahů do výrazu pro disociační konstantu (rov. **85**) dostáváme pro dvě neznámé dvě rovnice, **124** a **125**.

$$K_{A1} \cdot (1 - \alpha_1) = [HA1]_0 \cdot \alpha_1^2 + [HA2]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \quad \mathbf{124}$$

$$K_{A2} \cdot (1 - \alpha_2) = [HA2]_0 \cdot \alpha_2^2 + [HA1]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \quad \mathbf{125}$$

Z první z nich můžeme snadno vyjádřit α_2 a z druhé α_1 . Zvolme první možnost a dostáváme:

$$\alpha_2 = \frac{K_{A1}(1 - \alpha_1) - [HA1]_0 \cdot \alpha_1^2}{[HA2]_0 \cdot \alpha_1} \quad \mathbf{126}$$

Nyní dosadíme za α_2 do rovnice **125** a vypočteme α_1 . Rovnice, kterou takto získáme, bude ovšem třetího stupně vzhledem k α_1 . Ačkoliv ji lze řešit analyticky, numerické řešení (např. iterace - viz řešený příklad 9 v kap. 7.5) bude pravděpodobně rychlejší. Hodnotu α_1 dosadíme do rovnice **124**, odkud již snadno vypočítáme stupeň disociace α_2 . Koncentrace všech složek lze potom vypočíst z bilančních rovnic a pro pH roztoku platí:

$$\boxed{\text{pH} = -\log ([HA1]_0 \cdot \alpha_1 + [HA2]_0 \cdot \alpha_2)}$$

Při výpočtu jakékoliv hodnoty α z rovnice vyššího než prvního stupně nezapomeňte na výběr správného kořenu, pro který vždy musí platit $0 \leq \alpha \leq 1$!

V případě roztoku dvou slabých zásad B1 a B2 disociujících dle rovnice **82** postupujeme zcela shodným způsobem. Do výrazů pro disociační konstanty (rov. **86**) K_{B1} a K_{B2} dosadíme vztahy látkové bilance a z rovnice pro K_{B1} vyjádříme disociační stupeň zásady B2 α_2 .

$$\alpha_2 = \frac{K_{B1}(1 - \alpha_1) - [B1]_0 \cdot \alpha_1^2}{[B2]_0 \cdot \alpha_1}$$

Dosadíme do rovnice pro K_{B2} a vypočteme stupeň disociace zásady B1 α_1 . Hodnotu α_1 dosadíme do rovnice pro K_{B1} , odkud vypočteme disociační stupeň zásady B2 α_2 . Pro rovnovážnou koncentraci hydroxidových aniontů bude platit $[OH^-] = [B1]_0 \cdot \alpha_1 + [B2]_0 \cdot \alpha_2$ a pro pH roztoku platí:

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_V - \text{pOH} = \text{p}K_V + \log ([B1]_0 \cdot \alpha_1 + [B2]_0 \cdot \alpha_2)}$$

8.5.3 SMĚSI SILNÁ KYSELINA - SLABÁ KYSELINA (SILNÁ BÁZE - SLABÁ BÁZE).

V roztoku silné kyseliny HA1 a slabé kyseliny HA2 (silné zásady B1 a slabé zásady B2) je silná kyselina (zásada) zcela disociována ve smyslu rovnic **81** resp. **82**. O rovnovážném stupni disociace slabé kyseliny (zásady) α_2 rozhoduje hodnota její disociační konstanty K_{A2} (K_{B2}) a množství oxoniových (hydroxidových) iontů, vnesené do soustavy silnou kyselinou (zásadou). Vzhledem k úplné disociaci je příspěvek silné kyseliny (zásady) k celkové koncentraci iontů H_3O^+ (OH^-) roven její analytické koncentraci $[HA1]_0$ ($[B1]_0$). Pokud je tato koncentrace alespoň $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ či vyšší, lze zanedbat autoionizaci vody (viz kap. 8.3.2) a pro látkovou bilanci soustavy můžeme psát:

Směs kyselin		Směs zásad	
$[A1^-] = [HA1]_0$	$[A2^-] = [HA2]_0 \cdot \alpha_2$	$[B1H^+] = [B1]_0$	$[B2H^+] = [B2]_0 \cdot \alpha_2$
$[HA2] = [HA2]_0 \cdot (1 - \alpha_2)$		$[B2] = [B2]_0 \cdot (1 - \alpha_2)$	
$[H_3O^+] = [HA1]_0 + [HA2]_0 \cdot \alpha_2$		$[OH^-] = [B1]_0 + [B2]_0 \cdot \alpha_2$	

Přitom samozřejmě předpokládáme, že obě rozpuštěné látky spolu chemicky nereagují. Bilanční vztahy dosadíme do podmínky disociační rovnováhy kyseliny **85** (báze **86**), vypočteme rovnovážný stupeň disociace α_2 a vybereme kladné řešení. Pro stupeň disociace kyseliny tak dostaneme rovnici **127** a pro stupeň disociace báze rovnici **128**.

$$\alpha_2 = \frac{-([HA1]_0 + K_{A2}) + \sqrt{([HA1]_0 + K_{A2})^2 + 4 \cdot K_{A2} \cdot [HA2]_0}}{2 \cdot [HA2]_0} \quad (\text{směs kyselin}) \quad \mathbf{127}$$

$$\alpha_2 = \frac{-([B1]_0 + K_{B2}) + \sqrt{([B1]_0 + K_{B2})^2 + 4 \cdot K_{B2} \cdot [B2]_0}}{2 \cdot [B2]_0} \quad (\text{směs zásad}) \quad \mathbf{128}$$

Tím je problém plně vyřešen. Pro pH směsi kyselin (zásad) pak lze s ohledem na bilanční rovnice psát:

$$\boxed{pH_{\text{kys}} = -\log([HA1]_0 + [HA2]_0 \cdot \alpha_2)} \quad \boxed{pH_{\text{zás}} = pK_v + \log([B1]_0 + [B2]_0 \cdot \alpha_2)}$$

8.5.4 ROZTOK SLABÉ KYSELINY A JEJÍ SOLI (SLABÉ ZÁSADY A JEJÍ SOLI) - PUFRY.

Pufry (též tlumivé roztoky) mají v zásadě dvojí význam:

- Volbou vhodného poměru kyselina / sůl (zásada / sůl) lze připravit roztok žádaného pH.
- Hodnota pH takového roztoku bude stabilní i když v něm probíhají reakce, ve kterých jsou produkovány (spotřebovávány) oxoniové (hydroxidové ionty).

Chceme-li sledovat určitou reakci při konstantním pH, je výhodné, za předpokladu že reakční složky chemicky nereagují se složkami tlumivého roztoku, vést tuto reakci v roztoku s přídatkem pufru (v tzv. pufrovaném roztoku). Navíc, případný nutný přírůstek kyseliny resp. zásady k pufrovanému roztoku způsobí mnohem menší změnu pH než analogický přírůstek do soustavy nepufrované, pakliže bude tato změna vůbec měřitelná.

Uvažme pufr složený ze slabé kyseliny HA s disociační konstantou K_A a její soli BHA se silnou bází B (např. kyselina octová a octan sodný). Přítomnost kationtu BH^+ jako kationtu silné báze nemá na výsledné pH vliv, neboť zůstává v roztoku jako hydratovaný iont, který se neučastní protolytických reakcí. Hlavními složkami jsou z tohoto hlediska anionty kyseliny A^- (sůl je zcela disociována) a nedisociovaná kyselina HA, neboť díky vysoké koncentraci aniontů A^- pocházejících z disociované soli je disociace kyseliny (rovnice **81**) silně potlačena a lze ji zanedbat. Stejně tak můžeme zanedbat hydrolyzu aniontu A^- (rovnice **87**), která je potlačena přítomností nedisociované kyseliny. Koncentrace HA a A^- proto budou prakticky

konstantní, neboť rovnovážnou koncentraci kyseliny lze ztotožnit s její analytickou koncentrací $[HA] \approx [HA]_0$ a rovnovážnou koncentraci aniontu s analytickou koncentrací soli (označme ji S) $[A^-] \approx [S]_0$. Přidáme-li nyní do roztoku silnou kyselinu, zvýšíme koncentraci oxoniových iontů a bude narušena podmínka disociační rovnováhy HA (rovnice **85**). Anionty A^- , kterých je v soustavě díky úplně disociované soli dostatečná zásoba, pak budou reagovat s ionty H_3O^+ za vzniku nedisociované kyseliny HA (rovnice **81**) a za současného poklesu koncentrace $[H_3O^+]$, dokud nebude podmínka **85** znovu splněna. Protože jsou koncentrace $[HA]$ a $[A^-]$ ve srovnání s koncentrací oxoniových iontů mnohem vyšší a prakticky konstantní, neboť $[HA] \approx [HA]_0$ a $[A^-] \approx [S]_0$, musí být pokles pravé strany rovnice **85** zajištěn velkým relativním poklesem $[H_3O^+]$, který bude doprovázen růstem pH k přibližně původní hodnotě. Naopak, přidávkem báze klesne hodnota $[H_3O^+]$, pravá strana podmínky **85** bude menší než disociační konstanta kyseliny K_A a budou disociovat další podíly kyseliny, dokud nedojde k obnovení rovnováhy. Protože přibližně platí

$$[HA] / [A^-] \approx [HA]_0 / [S]_0 \approx \text{konst.},$$

znovuustavení rovnováhy bude provázeno velkým relativním růstem hodnoty $[H_3O^+]$ a poklesem pH k přibližně původní hodnotě. Uvážíme-li všechny předpoklady, můžeme do podmínky disociační rovnováhy **85** dosadit $[HA] = [HA]_0$ a $[A^-] = [S]_0$. Odtud snadno dostaneme $[H_3O^+] = K_A \cdot [HA]_0 / [S]_0$ a pro pH platí rovnice **129**.

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log [HA]_0 + \log [S]_0 \quad \mathbf{129}$$

Stejným způsobem můžeme analyzovat funkci pufru složeného ze slabé báze B s disociační konstantou K_B a její soli BHA, kterou tvoří se silnou kyselinou (například NH_3 a NH_4Cl). Vyjdeme z podmínky disociační rovnováhy báze **86**, místo aniontů A^- budou v úvahách figurovat kationty disociované báze BH^+ a místo oxoniových iontů anionty hydroxidové. Přitom hodnoty $[H_3O^+]$ a $[OH^-]$ jsou samozřejmě vzájemně vázané přes iontový součin vody **80**. Stejně tak platí i výše uvedené předpoklady, které lze shrnout následovně: $[B] / [BH^+] \approx [B]_0 / [S]_0 \approx \text{konst.}$, $[B] = [B]_0$ a $[BH^+] = [S]_0$. Dosazením do podmínky disociační rovnováhy slabé báze **86** dostaneme $[OH^-] = K_B \cdot [B]_0 / [S]_0$ a dále $[H_3O^+] = K_V / [OH^-] = K_V \cdot [S]_0 / (K_B \cdot [B]_0)$. Pro pH pufru pak dostáváme rovnici **130**:

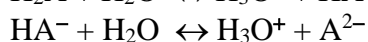
$$\text{pH} = \text{p}K_V - \text{p}K_B + \log [B]_0 - \log [S]_0 \quad \mathbf{130}$$

Jak vidno, pH pufrů je určeno molárním poměrem použité kyseliny (zásady) a soli. Rovnic **129** a **130**, zvaných též rovnice Hendersonovy - Hasselbalchovy, se používá k výpočtu složení pufru o určité žádané hodnotě pH.

8.5.5 VÍCESYTNÉ KYSELINY A ZÁSADY

Mějme roztok slabé dvojsytné kyseliny H_2A (zásady B) jejíž relativní analytická koncentrace je $[H_2A]_0$ ($[B]_0$). Její disociaci do prvního stupně náleží disociační konstanta K_{A1} (K_{B1}) a druhá disociační konstanta je K_{A2} (K_{B2}).

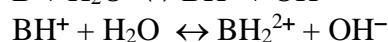
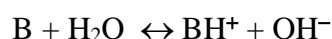
Disociace kyseliny H_2A



Disociační konstanty kyseliny H_2A

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$

Disociace zásady B



Disociační konstanty zásady B

$$K_{B1} = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$K_{B2} = \frac{[BH_2^{2+}] \cdot [OH^-]}{[BH^+]}$$

Rovnovážné stupně disociace kyseliny (zásady) do prvního a druhého stupně, které označíme α_1 a α_2 , mají tento význam: Stupeň α_1 je ta relativní část celkového množství například kyseliny $[H_2A]_0$, která podlehla disociaci alespoň do prvního stupně. Pro toto množství $[H_2A]_1$ tedy platí: $[H_2A]_1 = [H_2A]_0 \cdot \alpha_1 = [HA^-] + [A^{2-}]$. Stupeň α_2 je pak relativní část množství kyseliny $[H_2A]_1$ disociované alespoň do druhého stupně, který je zde zároveň stupněm posledním. Pro toto množství $[H_2A]_2$ bude platit:

$$[H_2A]_2 = [H_2A]_1 \cdot \alpha_2 = [H_2A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 = [A^{2-}]$$

Tedy: Do prvního až druhého stupně celkem disociovala z původního množství kyseliny $[H_2A]_0$ část $[H_2A]_0 \cdot \alpha_1$ a do druhého stupně část $[H_2A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2$. Pouze do prvního stupně tak disociovala část kyseliny $[H_2A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)$, což odpovídá rovnovážné koncentraci aniontu $[HA^-]$. Zanedbáme-li autoionisaci vody, lze pro látkovou bilanci psát:

Roztok kyseliny H₂A

$$[HA^-] = [H_2A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)$$

$$[A^{2-}] = [H_2A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2$$

$$[H_3O^+] = [HA^-] + 2 \cdot [A^{2-}] = [H_2A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2)$$

$$[H_2A] = [H_2A]_0 \cdot (1 - \alpha_1)$$

Roztok zásady B

$$[BH^+] = [B]_0 \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)$$

$$[BH_2^{2+}] = [B]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2$$

$$[OH^-] = [B]_0 \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2)$$

$$[B] = [B]_0 \cdot (1 - \alpha_1)$$

Dosazením bilančních vztahů do výrazů pro disociační konstanty K_{A1} a K_{A2} (K_{B1} a K_{B2}) dostaneme následující rovnice:

$$K_{A1} = \frac{\alpha_1^2 \cdot (1 - \alpha_2^2) \cdot [H_2A]_0}{1 - \alpha_1}$$

$$K_{B1} = \frac{\alpha_1^2 \cdot (1 - \alpha_2^2) \cdot [B]_0}{1 - \alpha_1}$$

$$K_{A2} = \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2 (1 + \alpha_2) \cdot [H_2A]_0}{1 - \alpha_2}$$

$$K_{B2} = \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2 (1 + \alpha_2) \cdot [B]_0}{1 - \alpha_2}$$

Z rovnice pro K_{A2} (K_{B2}) snadno vyjádříme α_1 (rovnice **131** a **132**), dosadíme za α_1 do rovnic pro K_{A1} (K_{B1}) a po úpravě získáme rovnice **133** a **134**.

$$\alpha_1 = \frac{K_{A2} \cdot (1 - \alpha_2)}{[H_2A]_0 \cdot \alpha_2 \cdot (1 + \alpha_2)} \quad \mathbf{131}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{B2} \cdot (1 - \alpha_2)}{[B]_0 \cdot \alpha_2 \cdot (1 + \alpha_2)} \quad \mathbf{132}$$

$$K_{A1} = \frac{K_{A2}^2 \cdot (1 - \alpha_2)^3}{[H_2A]_0 \cdot \alpha_2^2 \cdot (1 + \alpha_2) - K_{A2} \cdot \alpha_2 \cdot (1 - \alpha_2)} \quad \mathbf{133}$$

$$K_{B1} = \frac{K_{B2}^2 \cdot (1 - \alpha_2)^3}{[B]_0 \cdot \alpha_2^2 \cdot (1 + \alpha_2) - K_{B2} \cdot \alpha_2 \cdot (1 - \alpha_2)} \quad \mathbf{134}$$

Odtud můžeme vypočítat hodnotu α_2 . Protože jde o rovnice třetího stupně, je pravděpodobně rychlejší řešení numerické. Jakmile známe α_2 , je snadné najít z rovnic **131** resp. **132** hodnotu α_1 . Z bilančních rovnic pak můžeme vypočítat rovnovážné koncentrace všech složek a pro pH roztoku kyseliny H₂A (dvojsytné zásady B) platí vztahy **135** a **136**.

$$\text{pH} = \text{p}[H_2A]_0 - \log \alpha_1 - \log (1 + \alpha_2) \quad (\text{roztok kyseliny}) \quad \mathbf{135}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_V - \text{p}[B]_0 + \log \alpha_1 + \log (1 + \alpha_2) \quad (\text{roztok dvojsytné báze}) \quad \mathbf{136}$$

Tím je problém plně vyřešen.

V některých případech vystupuje dvojsytná kyselina H₂A při disociaci do prvního stupně jako kyselina silná (hodnota K_{A1} je vysoká, disociace do prvního stupně je úplná a $\alpha_1 \rightarrow 1$), zatímco aniont HA⁻ je slabou kyselinou s nízkou disociační konstantou K_{A2} .

Výpočet složení roztoku takové kyseliny H_2A se redukuje na nalezení disociačního stupně α_2 . V bilančních rovnicích položíme $\alpha_1 = 1$ a dostáváme:

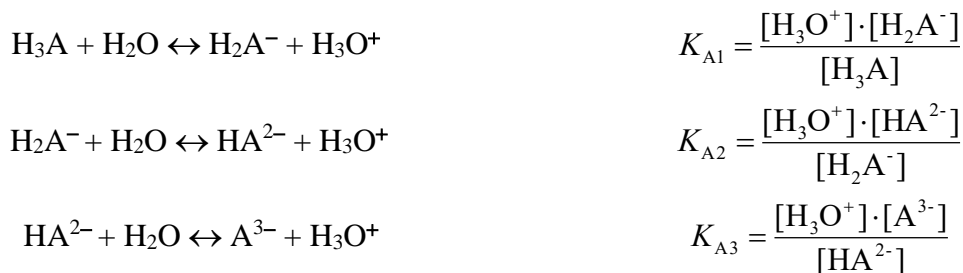
$$[HA^-] = [H_2A]_0 \cdot (1 - \alpha_2) \quad [A^{2-}] = [H_2A]_0 \cdot \alpha_2 \quad [H_3O^+] = [H_2A]_0 \cdot (1 + \alpha_2) \quad [H_2A] = 0$$

Dosadíme do výrazu pro disociační konstantu K_{A2} a získáme kvadratickou rovnici, kterou řešíme vzhledem k α_2 .

$$\alpha_2 = \frac{-([H_2A]_0 + K_{A2}) + \sqrt{([H_2A]_0 + K_{A2})^2 + 4 \cdot K_{A2} \cdot [H_2A]_0}}{2 \cdot [H_2A]_0}$$

Dokažte, že ke stejnému výsledku dojdeme postupem popsaným v kapitole 8.5.3, budeme-li na soustavu pohlížet jako na směs silné jednosytné kyseliny H_2A a slabé jednosytné kyseliny HA^- , jejichž analytická (počáteční) koncentrace je stejná, neboť všechny molekuly H_2A jsou disociovány nejméně do prvního stupně ($\alpha_1 \rightarrow 1$) a lze tedy psát $[HA^-]_0 = [H_2A]_0$. Nejznámějším příkladem dvojsytné kyseliny tohoto typu je kyselina dihydrogensírová H_2SO_4 , která je při běžných koncentracích zcela disociována do prvního stupně, zatímco disociační konstanta hydrogensíranového aniontu HSO_4^- má hodnotu $K_{A2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

Ukážeme nyní obecný princip výpočtu složení roztoku trojsytné kyseliny H_3A , který může být podle již známých zásad modifikován pro roztok trojsytné zásady. Budeme uvažovat kyselinu disociující s příslušnými disociačními konstantami dle následujícího schématu.



Analytická koncentrace kyseliny budiž $[H_3A]_0$, první, druhý a třetí rovnovážný disociační stupeň označíme α_1, α_2 a α_3 . Zanedbáme-li autoionisaci vody, můžeme pro rovnovážné koncentrace jednotlivých forem psát tyto bilanční rovnice:

$$\begin{array}{ll} [H_2A^-] = [H_3A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2) & [HA^{2-}] = [H_3A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot (1 - \alpha_3) \\ [A^{3-}] = [H_3A]_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 & [H_3A] = [H_3A]_0 \cdot (1 - \alpha_1) \\ [H_3O^+] = [H_2A^-] + 2 \cdot [HA^{2-}] + 3 \cdot [A^{3-}] = [H_3A]_0 \cdot (\alpha_1 + \alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3) & \end{array}$$

Jednotlivé veličiny dosadíme do výrazů pro K_{A1} až K_{A3} a z výrazu pro K_{A1} snadno vyjádříme α_3 pomocí α_1 a α_2 v následující formě, kde $K_1 = K_{A1} / [H_3A]_0$:

$$\alpha_3 = \frac{K_1 \cdot (1 - \alpha_1) - \alpha_1^2 \cdot (1 - \alpha_2^2)}{\alpha_1^2 \cdot \alpha_2 \cdot (1 - \alpha_2)}$$

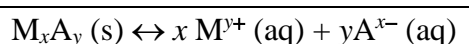
Za α_3 pak dosadíme do rovnic pro K_{A2} a K_{A3} , čímž získáme soustavu dvou rovnic pro dvě neznámé - α_1 a α_2 . Každá rovnice však bude třetího stupně vzhledem ke každé neznámé a pracné numerické řešení je nevyhnutelné. Jakmile α_1 a α_2 nalezneme, vypočteme z předchozího vztahu snadno poslední neznámou α_3 , čímž je problém zcela vyřešen. Vzhledem k pracnosti exaktního numerického řešení se v praxi nejčastěji užívá přibližných postupů. Platí-li například $K_{A1}, K_{A2} \gg K_{A3}$, lze při výpočtu pH zanedbat disociaci do třetího stupně a problém se redukuje na výpočet hodnoty pH dvojsytné kyseliny. V případě $K_{A1} \gg K_{A2} \gg K_{A3}$ (typicky splněno u H_3PO_4) pak stačí uvažovat první disociační stupeň.

Tyto aproximace jsou ovšem přijatelné jen pro nepříliš zředěné roztoky, kdy jsou disociační stupně vyšších řádů vskutku zanedbatelné. Při nízkých koncentracích kyseliny může disociační stupeň nabýt značných hodnot, přestože je disociační konstanta velmi nízká. Přibližná metoda řešení bude ukázána v jednom z řešených příkladů.

8.6 ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH MÁLO ROZPUSTNÝCH ELEKTROLYTŮ.

Problematika rovnováh v roztocích málo rozpustných elektrolytů pojednává o nasycených roztocích elektrolytů, jejichž rozpustnost s , definovaná v kap. 4.4.2, je sice velmi nízká, nicméně se však jedná o elektrolyty silné, které jsou v roztoku plně disociovány. Typickými příklady této třídy látek jsou především soli anorganických kyselin ale i hydroxidy (např. AgCl, Be(OH)₂, CaCO₃, HgS a řada jiných). Údaje o rozpustnosti takovýchto sloučenin jsou zpravidla tabelovány v termínech pravých (thermodynamických) či nepravých součinů rozpustnosti (označme je S resp. S'), které lze snadno přepočítat na výsostně praktickou hodnotu molární rozpustnosti r (mol·l⁻¹), o níž jsme se již zmínili v kapitole 4.4.2.

Uvažme elektrolytickou disociaci soli M_xA_y , kde M^{y+} je jejím kationtem (M = zpravidla kov) a A^{x-} odpovídajícím aniontem. Zvratný děj rozpouštění tuhé soli M_xA_y (s), která je v rovnováze se svojí plně disociovanou formou v nasyceném roztoku, lze vystihnout následující chemickou rovnicí:



Pro thermodynamickou rovnovážnou konstantu reakce K_a pak můžeme dle rovnice 76 psát:

$$K_a = \frac{a (M_{aq}^{y+})^x \cdot a (A_{aq}^{x-})^y}{a (M_xA_y)_s}$$

Symbolem a jsme označili thermodynamické aktivity jednotlivých složek. Vezmeme-li v úvahu, že nerozpuštěný elektrolyt M_xA_y (s) je vlastně ve standardním stavu, potom jeho aktivita $a (M_xA_y)_s$ se rovná jedné (viz kap. 7.2, odstavec Heterogenní soustavy) a vztah pro K_a se redukuje ke tvaru $K_a = a (M_{aq}^{y+})^x \cdot a (A_{aq}^{x-})^y$. Vyjádříme-li rovnovážnou konstantu děje, kterou označíme S , pomocí relativních molarit iontů v roztoku a jejich aktivitních koeficientů γ tak, jak jsme to učinili při zavedení rovnice 74 (nyní již uvažujeme pouze homogenní systém - viz odstavec Kapalná fáze (roztoky) v kapitole 7.2), přičemž konstantní aktivita tuhé fáze ve standardním stavu je „skryta“ v její hodnotě, dostáváme relaci 137. Ta musí platit vždy, je-li v soustavě ustavena fázová a chemická rovnováha - tj. nemění se látkové množství tuhého elektrolytu M_xA_y a koncentrace iontů (M^{y+} , A^{x-}) jsou konstantní.

$$S = \gamma (M_{aq}^{y+})^x \cdot [M_{aq}^{y+}]^x \cdot \gamma (A_{aq}^{x-})^y \cdot [A_{aq}^{x-}]^y = \gamma (M_{aq}^{y+})^x \cdot \gamma (A_{aq}^{x-})^y \cdot S' \quad 137$$

Veličina S je nazývána thermodynamickým (pravým) součinem (produkt) rozpustnosti, jehož hodnota, podobně jako hodnota thermodynamické rovnovážné konstanty, závisí pouze na teplotě, zatímco S' je tzv. nepravý součin rozpustnosti či pouze součin rozpustnosti. S oběma typy těchto součinů se setkáte v chemických tabulkách, kde jsou graficky rozlišeny. Hodnoty S odpovídají situaci, kdy se aktivitní koeficienty γ blíží jedné (viz kapitolu 8.1) a $S = S'$. S hodnotou S' se proto kromě teploty udává i iontová síla, při které byl nepravý produkt rozpustnosti stanoven. Při praktických výpočtech vycházíme vlastně vždy z nepravého produktu rozpustnosti, neboť je složen výlučně z hodnot rovnovážných koncentrací iontů, které jsou předmětem zájmu (viz rovnice 137). Proto při vyšších iontových silách, kdy neplatí $S = S'$ a potřebné S' není dostupné, je nejprve třeba zjistit aktivitní

koeficienty iontů v daném roztoku. Potom již můžeme pomocí rovnice **137** snadno provést přepočítání $S \rightarrow S'$.

Odvodíme nyní vztah mezi molární rozpustností elektrolytu r ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) (viz kapitola 4.4.2), jejíž relativní hodnotu označíme $[r]$, a hodnotou S resp. S' . Pro jednoduchost budeme uvažovat situaci, kdy jsou aktivní koeficienty všech složek jednotkové a tedy $S = S'$. Analogický výpočet opačného případu je triviální. Je-li v jednom litru nasyceného roztoku rozpuštěno a plně disociováno r molů elektrolytu M_xA_y , bude pro relativní molarity kationtu a aniontu zjevně platit $[M^{x+}] = x \cdot [r]$ a $[A^{y-}] = y \cdot [r]$, kde jsme u symbolů relativních molarit iontů pro grafickou jednoduchost vynechali subscript $_{\text{aq}}$. Dosazením do rovnice **137** pak dostáváme vztah **138**, podle kterého můžeme vzájemně konvertovat produkt rozpustnosti S a relativní molární rozpustnost $[r]$.

$$S = x^x \cdot y^y \cdot [r]^{x+y} \quad \mathbf{138}$$

Tak bude například vztah mezi molární rozpustností chromanu stříbrného Ag_2CrO_4 a jeho produktem rozpustnosti vyjádřen rovnicí **139**:

$$S = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot [r])^2 \cdot [r] = 4 \cdot [r]^3 \quad \mathbf{139}$$

Co se stane, přidáme-li do nasyceného roztoku málo rozpustného elektrolytu dobře rozpustný tzv. indiferentní elektrolyt, který se od základního elektrolytu liší kationtem i aniontem? Takovým elektrolytem by v případě chromanu stříbrného Ag_2CrO_4 mohl být např. dusičnan sodný NaNO_3 . Jeho přidáním vzroste iontová síla roztoku, klesnou hodnoty aktivních koeficientů a hodnota pravé strany rovnice **137** klesne pod hodnotu S . Tím je porušena rovnováha, která se může obnovit jedině tak, že se budou rozpouštět další podíly Ag_2CrO_4 . Koncentrace iontů Ag^+ a CrO_4^{2-} v roztoku porostou dotud, dokud nebude znovu splněna podmínka rovnováhy **137**. Přídavek indiferentního elektrolytu tak vede ke zvýšení rozpustnosti málo rozpustného elektrolytu. Naopak, přítomnost dobře rozpustného elektrolytu se společným iontem (v tomto případě by to například mohl být chroman draselný nebo dusičnan stříbrný) rozpustnost základního elektrolytu (zde Ag_2CrO_4) dle Le Chatelierova principu akce a reakce snižuje.

8.7 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY

Pro řešení příkladů v této i následující kapitole bude platit:

- Při převodu logaritmu na antilogaritmus se počet platných číslic antilogaritmu rovná počtu desetinných míst logaritmu. Tedy: $\text{pH} = 9,00$ a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-9}$.
- Chybám měření veličiny $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($\pm 5\%$) odpovídají odchylky pH na druhém desetinném místě. Proto budeme vypočtené hodnoty pH uvádět na dvě desetinná místa. Stačí tedy vypočítat $[\text{H}_3\text{O}^+]$ na tři platné číslice a hodnotu pH zaokrouhlit na dvě desetinná místa.
- Aktivní koeficienty budou vždy jednotkové, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

Disociačním konstantám K_A slabých kyselin HF , HNO_2 a HCN náleží ve stejném pořadí tyto hodnoty: $7,2 \cdot 10^{-4}$, $4,0 \cdot 10^{-4}$ a $6,2 \cdot 10^{-10}$. Seřadte v pořadí rostoucí bazicity následující látky (ionty): H_2O , F^- , Cl^- , NO_2^- a CN^- .

Řešení:

Z toho, co bylo uvedeno o konjugovaných párech kyselina - zásada (kap. 8.2) plyne, že voda je silnější zásadou, než zásada konjugovaná se silnou kyselinou. Naopak je slabší zásadou, než zásada konjugovaná se slabou kyselinou. Nejslabší zásaditý charakter tedy náleží chloridovým aniontům Cl^- , které jsou konjugovanou bází k silné kyselině HCl . Proto také

zásaditě nedisociují (nehydrolyzují) dle reakce **87**. Zbývající ionty (F^- , NO_2^- a CN^-) jsou zásadami konjugovanými se slabými kyselinami (HF , HNO_2 a HCN) a budou proto silnějšími zásadami než voda. Jejich síla (bazicita) poroste s jejich disociačními konstantami, které jsou přes iontový součin vody nepřímo úměrné disociačním konstantám odpovídajících konjugovaných kyselin (viz rovnice **91**).

Závěr: Vzhledem k hodnotám disociačních konstant konjugovaných slabých kyselin roste zásaditý charakter uvažovaných částic v pořadí $Cl^- < H_2O < F^- < NO_2^- < CN^-$.

Příklad 2

Vypočítejte pH těchto vodných roztoků:

a) Roztok KOH o celkové (analytické) koncentraci $^0c_{KOH} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

b) Roztok HCl o celkové koncentraci $^0c_{HCl} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Rozhodněte, zda lze aktivitní koeficienty v obou roztocích považovat za jednotkové. K výpočtu vezměte hodnotu iontového součinu vody $K_v = 1,01 \cdot 10^{-14}$.

Řešení:

Aktivitním koeficientům složek v obou roztocích bude náležet hodnota 1, neboť iontová síla roztoku je nižší než $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (viz kap. 8.1). To dovoluje nahradit jejich aktivity relativními molaritami.

a) Silná zásada KOH je plně disociována a vzhledem k její koncentraci lze zanedbat autoionizaci vody. Potom $[OH^-] = [KOH]_0 = ^0c_{KOH} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ a dle rovnice **94** pro hodnotu pH dostáváme:

$$pH = -\log(K_v / [KOH]_0) = -\log(1,01 \cdot 10^{-14} / 5,0 \cdot 10^{-4}) = -\log 2,0 \cdot 10^{-11} = \mathbf{10,69}$$

b) Rovněž silná kyselina HCl je zcela disociována. Nelze však zanedbat autodisociaci vody, neboť dle zadání nepochybně platí $^0c_{HCl} < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a pro výpočet použijeme rovnice **95** (viz kapitola 8.3.2), kde $[HCl]_0 = ^0c_{HCl} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-8}$:

$$pH = -\log \left([HCl]_0 - \frac{[HCl]_0 - \sqrt{[HCl]_0^2 + 4 \cdot K_v}}{2} \right) =$$

$$= -\log \left(2,0 \cdot 10^{-8} - \frac{2,0 \cdot 10^{-8} - \sqrt{(2,0 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 1,01 \cdot 10^{-14}}}{2} \right) = \mathbf{6,96}$$

Závěr: Roztoku KOH bude náležet $pH = 10,69$ a pH roztoku HCl činí $6,96$.

Příklad 3

Vypočítejte pH těchto vodných roztoků:

a) Roztok kyseliny octové CH_3COOH (dále označíme HAc) o analytické koncentraci $^0c_{HAc} = 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

b) Roztok amoniaku o celkové koncentraci $^0c_{am} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

V obou případech posuďte, zda lze zanedbat autoionisaci vody. Dále určete rovnovážné koncentrace octanových aniontů Ac^- a amoniových kationtů NH_4^+ . Disociační konstanty kyseliny K_A a amoniaku K_B mají stejnou hodnotu $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Řešení:

a) Vypočteme pH roztoku kyseliny octové dle nejjednodušší rovnice **103** pro $[HAc]_0 = 3,00 \cdot 10^{-3}$:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{\text{A}} - \log [\text{HAc}]_0) / 2 = (4,77 + 2,52) / 2 = 3,64$$

Tedy: $\text{pH} = 3,65 < 1,30 - \log [\text{HAc}]_0 = 1,30 + 2,52 = 3,82$. To znamená, že pro stupeň disociace α platí $\alpha > 0,05$ (viz kap. 8.3.3), jednoduché rovnice **103** nelze použít a správný výpočet provedeme dle rovnice **101**:

$$\text{pH} = -\log \frac{-K_{\text{A}} + \sqrt{K_{\text{A}}^2 + 4 \cdot K_{\text{A}} \cdot [\text{HAc}]_0}}{2} = \mathbf{3,66}$$

Tato správná hodnota pH roztoku kyseliny je nižší než 6 a autodisociaci vody lze tedy zanedbat. Potom jsou koncentrace octanových a oxoniových iontů přibližně stejné a pro relativní molaritu octanových aniontů CH_3COO^- (dále Ac^-) dostáváme:

$$[\text{Ac}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,66} = \mathbf{2,2 \cdot 10^{-4}}$$

Rovnovážná koncentrace octanových iontů tedy činí $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

b) Pro pH roztoku amoniaku, kde $[\text{NH}_3]_0 = 2,00 \cdot 10^{-2}$, z nejjednodušší rovnice **104** dostáváme:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{v}} - (\text{p}K_{\text{B}} - \log [\text{NH}_3]_0) / 2 = 14,00 - (4,77 + 1,70) / 2 = \mathbf{10,77}$$

Protože $\text{pH} = 10,77 < 12,70 + \log [\text{NH}_3]_0 = 12,70 - 1,70 = 11,00$ je stupeň disociace amoniaku menší než 0,05 a výsledek lze přijmout. Rovněž můžeme zanedbat autoionisaci vody, neboť pH roztoku amoniaku je vyšší než 8. Rovnovážné koncentrace amonných a hydroxidových iontů musí být proto stejné a můžeme psát:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14,00 - \text{pH})} = 10^{-(14,00 - 10,77)} = \mathbf{5,89 \cdot 10^{-4}}$$

Rovnovážné koncentraci amonných iontů tedy náleží hodnota $5,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Závěr: Roztoku kyseliny octové náleží $\text{pH} = 3,66$ a koncentrace octanových aniontů činí $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Roztoku amoniaku náleží $\text{pH} = 10,77$ při koncentraci amonných kationtů $5,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. V obou roztocích lze disociaci vody zanedbat.

Příklad 4

Vodnému roztoku fluoridu sodného náleží koncentrace $0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a disociační konstanta fluorovodíku je $K_{\text{A}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$. Jaké je pH tohoto roztoku?

Řešení:

Jedná se o roztok soli slabé kyseliny a silné zásady. Proto použijeme k výpočtu přibližné rovnice **114** a potom rozhodneme o přijatelnosti výsledku pomocí kritéria uvedeného v kapitole 8.4.1. Vzhledem k úplné disociaci soli NaF je její koncentrace totožná s celkovou (počáteční) koncentrací fluoridových aniontů $[\text{A}^-]_0$ a dle rovnice **114** dostáváme:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{\text{A}} + \text{p}K_{\text{v}} + \log [\text{A}^-]_0) / 2 = (-\log 7,2 \cdot 10^{-4} - \log 10^{-14} + \log 0,30) / 2 = \mathbf{8,31}$$

Má-li být výsledek přijatelný, musí pro něj dle „pětiprocentního kritéria“ platit:

$$\text{pH} < 12,70 + \log [\text{A}^-]_0 = 12,70 + \log 0,30 = 12,18$$

Protože $8,31 < 12,18$, kritérium je splněno, pro stupeň hydrolyzy aniontu F^- platí $\beta < 5 \%$ a výsledek plynoucí z přibližné rovnice je přijatelný.

Závěr: Roztoku fluoridu sodného náleží hodnota $\text{pH} = 8,31$.

Příklad 5

Jaké bude pH roztoku, který byl připraven z kyseliny dusičné a hydroxidu draselného tak, že analytické koncentrace jednotlivých složek činily ${}^0_{\text{ckys.}} = 16,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pro HNO_3 a ${}^0_{\text{cKOH}} = 14,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pro KOH ?

Řešení:

Jde o roztok obsahující silnou kyselinu a silnou zásadu. Proto po smísení složek mezi nimi proběhne kvantitativně neutralisace za vzniku KNO_3 a vody. Hodnota pH pak bude určena

eventuálním stechiometrickým přebytkem některé složky, neboť dusičnan draselný jako sůl silné kyseliny a zásady nemá na pH vliv. V tomto případě odpovídá stechiometrii neutralisace molární poměr 1:1 (jednosytná kyselina - jednosytná zásada) a v roztoku je přebytek kyseliny dusičné. Lze proto na soustavu pohlížet jako na roztok silné kyseliny, jejíž analytická koncentrace ${}^0c_{\text{kys.}}^* = {}^0c_{\text{kys.}} - {}^0c_{\text{KOH}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ odpovídá tomu množství, které se nespotřebovalo v neutralisaci. Problém se redukuje na výpočet pH roztoku silné kyseliny kdy nelze zanedbat autodisociaci vody, neboť ${}^0c_{\text{kys.}}^* < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. K výpočtu musíme proto použít rovnice **95**, kam dosadíme za analytickou relativní molaritu kyseliny $[\text{HA}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-7}$.

$$\text{pH} = -\log \left([\text{HA}]_0 - \frac{[\text{HA}]_0 - \sqrt{[\text{HA}]_0^2 + 4 \cdot K_v}}{2} \right) =$$

$$= -\log \left(2,0 \cdot 10^{-7} - \frac{2,0 \cdot 10^{-7} - \sqrt{(2,0 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 1,01 \cdot 10^{-14}}}{2} \right) = \mathbf{6,62}$$

Závěr: Hodnota pH roztoku je 6,62.

Příklad 6

Disociační konstanty fluorovodíku K_{A1} a kyseliny dusité K_{A2} mají následující hodnoty: $K_{A1} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ a $K_{A2} = 4,0 \cdot 10^{-4}$. V roztoku obsahujícím HF i HNO_2 náležel oběma složkám stejný rovnovážný stupeň disociace $\alpha = 0,040$. Jaké byly analytické koncentrace obou látek, jestliže pH roztoku mělo hodnotu 6,00? Posuďte hodnověrnost výsledku.

Řešení:

Jedná se o roztok dvou slabých kyselin. Abychom našli neznámé, je třeba dvou nezávislých vztahů. Protože zadaná hodnota pH roztoku dovoluje zanedbat autoionisaci vody, napíšeme pro každou složku rovnici **126**, kam zároveň zavedeme podmínku stejných stupňů disociace: $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = 0,040$. Porovnáním pravých stran těchto rovnic získáme první vztah, kde $[\text{HF}]_0$ a $[\text{HNO}_2]_0$ jsou relativní analytické koncentrace složek:

$$\{K_{A1} \cdot (1 - \alpha) - \alpha^2 \cdot [\text{HF}]_0\} / [\text{HNO}_2]_0 = \{K_{A2} \cdot (1 - \alpha) - \alpha^2 \cdot [\text{HNO}_2]_0\} / [\text{HF}]_0$$

Protože lze zanedbat autoionisaci vody, pocházejí všechny ionty H_3O^+ z disociace kyselin a pro jejich celkovou relativní koncentraci $[\text{HA}]_0$ platí:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{HF}]_0 + [\text{HNO}_2]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] / \alpha = 10^{-\text{pH}} / \alpha = 1,0 \cdot 10^{-6} / 0,040 = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Druhou potřebnou rovnicí lze tedy psát následovně, přičemž $[\text{HA}]_0$ je známou konstantou soustavy - $[\text{HA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{HF}]_0 + [\text{HNO}_2]_0$$

Vyjádríme odtud $[\text{HF}]_0$, dosadíme do první rovnice, řešíme vzhledem k $[\text{HNO}_2]_0$ a vyčíslíme:

$$[\text{HNO}_2]_0 = [\text{HA}]_0 \frac{\alpha^2 \cdot [\text{HA}]_0 - K_{A1} \cdot (1 - \alpha)}{2 \cdot \alpha^2 \cdot [\text{HA}]_0 - (K_{A1} + K_{A2}) \cdot (1 - \alpha)} =$$

$$= 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,04^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} - 7,2 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,04)}{2 \cdot 0,04^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} - (7,2 \cdot 10^{-4} + 4,0 \cdot 10^{-4}) \cdot (1 - 0,04)} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-5}}$$

Z druhé rovnice pak okamžitě dostaneme:

$$[\text{HF}]_0 = [\text{HA}]_0 - [\text{HNO}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-5} = \mathbf{9 \cdot 10^{-6}}$$

Pro analytické koncentrace kyselin tedy platí: ${}^0c(\text{HNO}_2) = [\text{HNO}_2]_0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$ a ${}^0c(\text{HF}) = [\text{HF}]_0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \mathbf{9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$.

Závěr: Analytická koncentrace kyseliny dusité je $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a pro roztok flourovodíku činí analogická hodnota $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Protože se jedná o jednosytné kyseliny, je již

z hodnoty pH v zadání zřejmé, že pro iontovou sílu platí $I \approx 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} < 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a aktivity iontů mohou být nahrazeny relativními molaritami. Výsledek odpovídá skutečnosti, že při stejné hodnotě pH musí být koncentrace roztoku slabší kyseliny (HNO_2) vyšší.

Příklad 7

Methylamin CH_3NH_2 (označme MET) je slabou zásadou s disociační konstantou $K_B = 4,38 \cdot 10^{-4}$. V roztoku NaOH a MET měly analytické koncentrace složek tyto hodnoty: $^0c(\text{NaOH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a $^0c(\text{MET}) = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jaké bude pH tohoto roztoku a jaká část MET bude disociována? Jaká bude molarita iontů methylamonia CH_3NH_3^+ ?

Řešení:

Methylamin je jednosytnou slabou zásadou disociující podle této rovnice:



Protože se jedná o roztok silné a slabé zásady, vypočteme stupeň disociace MET α přímo z rovnice **128**:

$$\alpha = \frac{-([\text{NaOH}]_0 + K_B) + \sqrt{([\text{NaOH}]_0 + K_B)^2 + 4 \cdot K_B \cdot [\text{MET}]_0}}{2 \cdot [\text{MET}]_0} =$$

$$= \frac{-(1,0 \cdot 10^{-3} + 4,38 \cdot 10^{-4}) + \sqrt{(1,0 \cdot 10^{-3} + 4,38 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 4,38 \cdot 10^{-4} \cdot 2,0 \cdot 10^{-4}}}{2 \cdot 2,0 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{0,29}$$

Pro relativní molaritu oxoniových iontů platí $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_v / [\text{OH}^-]$, kde $[\text{OH}^-]$ je celková molarita iontů OH^- daná součtem příspěvku zcela disociovaného hydroxidu sodného - tj. $[\text{NaOH}]_0$ a příspěvku disociovaného methylaminu - tj. $\alpha \cdot [\text{MET}]_0$. Tedy:

$$\text{pH} = -\log K_v / [\text{OH}^-] = -\log \{ K_v / ([\text{NaOH}]_0 + \alpha \cdot [\text{MET}]_0) \} =$$

$$= -\log \{ 1,0 \cdot 10^{-14} / (1,0 \cdot 10^{-3} + 0,29 \cdot 2,0 \cdot 10^{-4}) \} = \mathbf{11,02}$$

Pro relativní molaritu iontů methylamonia $[\text{METH}^+]$ pak musí platit:

$$[\text{METH}^+] = \alpha \cdot [\text{MET}]_0 = 0,29 \cdot 2,0 \cdot 10^{-4} = \mathbf{5,8 \cdot 10^{-5}}$$

Závěr: Methylamin je za těchto podmínek disociován z 29 %, pH roztoku je 11,02 a koncentrace methylamoniových kationtů činí $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Příklad 8

Analytické koncentrace kyseliny octové CH_3COOH (dále HAc) a octanu sodného CH_3COONa (dále NaAc) mají ve společném roztoku stejnou hodnotu: $^0c_{\text{HAc}} = ^0c_{\text{NaAc}} = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Disociační konstanta kyseliny je $K_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

a) Jaké bude pH tohoto roztoku?

b) Jak se pH změní, jestliže do jednoho litru roztoku přidáme 0,010 molu NaOH?

c) Jak by se pH změnilo, kdybychom přidali stejné množství NaOH do čisté vody? Obě změny pH porovnejte a vysvětlete případný rozdíl.

Změnu objemu roztoku způsobenou přidávkem hydroxidu můžete zanedbat.

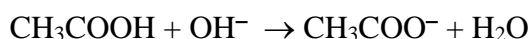
Řešení:

Jedná se o roztok slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou, který patří do skupiny tzv. pufrů. Při výpočtu pH proto vyjdeme z rovnice **129**.

a) V rovnici **129** položíme $[\text{HA}]_0 = [\text{HAc}]_0 = 0,50$ a $[\text{S}]_0 = [\text{NaAc}]_0 = 0,50$ a pro pH prvního roztoku dostáváme:

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log [\text{HAc}]_0 + \log [\text{NaAc}]_0 = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} - \log 0,50 + \log 0,50 = \mathbf{4,74}$$

b) Přidaný hydroxid sodný plně disociuje (silná báze) a následně probíhá tato reakce:



Tu lze chápat i tak, že primárně reagují ionty OH^- s ionty H_3O^+ za vzniku vody, čímž je narušena podmínka disociační rovnováhy kyseliny (pokles koncentrace H_3O^+) a další podíly kyseliny disociují. Úhrnný výsledek je zcela stejný. Je-li pH roztoku ~ 5 , pak vzhledem k podmínce disociační rovnováhy vody musí být rovnovážná koncentrace hydroxidových aniontů $\sim 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, zatímco pouhému přidavku hydroxidu by dle zadání odpovídala hodnota $[\text{OH}^-]_{\text{hydr.}} = [\text{NaOH}]_{\text{přid.}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (změnu objemu jsme zanedbali). Odtud plyne důležitý závěr: Ionty OH^- vnesené hydroxidem kvantitativně zreagují za vzniku vody a přivedou k disociaci stejné látkové množství slabé kyseliny. Její anionty pak kompenzují náboj sodných iontů vnesených hydroxidem - tj. vzrostlo množství soli v roztoku. Pro látkovou bilanci druhého roztoku tedy můžeme psát:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{HAc}]_0 - [\text{NaOH}]_{\text{přid.}} = 0,50 - 0,01 = 0,49$$

$$[\text{S}]_0 = [\text{NaAc}]_0 + [\text{NaOH}]_{\text{přid.}} = 0,50 + 0,01 = 0,51$$

Tento roztok ovšem musí mít stejné vlastnosti jako roztok, který bychom přímo připravili tak, aby měl složení shodné se zde uvažovaným druhým roztokem s přidavkem hydroxidu. Výpočet pH proto můžeme provést rovněž dle rovnice **129**.

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log [\text{HA}]_0 + \log [\text{S}]_0 = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} - \log 0,49 + \log 0,51 = \mathbf{4,76}$$

c) Přídavek hydroxidu změnil pH prvního roztoku o hodnotu $4,76 - 4,74 = \mathbf{0,02}$. Pokud bychom přidali stejné množství NaOH do 1 litru čisté vody, připravíme roztok silné zásady o koncentraci $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, jehož $\text{pH} = 12,00$. Změna pH tedy činí $12,00 - 7,00 = \mathbf{5,00}$ jednotek.

Závěr: Hodnoty pH uvažovaného roztoku před a po přidavku hydroxidu sodného jsou 4,74 a 4,76. To je $250 \times$ menší změna, než jakou vyvolá přidavek hydroxidu do stejného množství čisté vody. Hlavním důvodem tohoto rozdílu je zánik iontů OH^- v reakci s ionty H_3O^+ následovaný disociací dalších podílů kyseliny octové.

Příklad 9

Vypočítejte pH roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné, jejíž analytická koncentrace činí $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jaká bude koncentrace nedisociované kyseliny, iontů H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} a PO_4^{3-} ? Disociační konstanty mají tyto hodnoty: $K_{A1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{A2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ a $K_{A3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$. Při výpočtu neuvažujte vliv autoionisace vody.

Řešení:

Přepíšme zde disociační rovnice včetně výrazů pro disociační konstanty. Pro přehlednost zavedeme následující označení: $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3\text{A}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_2\text{A}^-$, $\text{HPO}_4^{2-} = \text{HA}^{2-}$ a $\text{PO}_4^{3-} = \text{A}^{3-}$. Relativní analytická koncentrace kyseliny je $[\text{H}_3\text{A}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3}$.



1. aproximace: Z hodnot disociačních konstant je zjevné, že veličina $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bude určena především disociací kyseliny do prvního stupně. Vypočteme tedy hodnotu pH, jaká by roztoku kyseliny náležela, kdyby disociovala pouze do prvního stupně. K tomu můžeme použít jednoduché rovnice pro pH jednosytné slabé kyseliny (**rov. 103**).

$$\text{pH} = (\text{p}K_{A1} - \log [\text{H}_3\text{A}]_0) / 2 = (2,12 + 2,70) / 2 = 2,41$$

To je nevyhovující výsledek, neboť $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,41} = 3,9 \cdot 10^{-3}$, zatímco při disociaci výlučně do prvního stupně, což předpokládáme, může $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dosáhnout nejvýše hodnoty $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{A}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3}$. Příčina je v tom, že jsme k výpočtu použili rovnice dostatečně přesné pouze při malých stupních disociace $\alpha < 0,05$. Rovněž z „pH kritéria“ plyne, že při $\alpha < 0,05$ pro vypočtenou hodnotu pH platí $\text{pH} > 1,30 - \log [\text{H}_3\text{A}]_0 = 1,30 + 2,70 = 4,00$, což v tomto případě není splněno. Musíme proto k výpočtu použít přesnější rovnice **101**:

$$\text{pH} = -\log \frac{-K_{A1} + \sqrt{K_{A1}^2 + 4 \cdot K_{A1} \cdot [\text{H}_3\text{A}]_0}}{2} = \mathbf{2,78}$$

Tato hodnota je vyhovující a odpovídá jí relativní molarita oxoniových iontů $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1,7 \cdot 10^{-3}$, což je příspěvek prvního disociačního kroku k jejich celkové koncentraci. Odtud též vidíme, že platí $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 / [\text{H}_3\text{A}]_0 = 1,7 \cdot 10^{-3} / 2 \cdot 10^{-3} = 0,85 > 0,05$, jak jsme čekali.

2. aproximace: Protože platí $K_{A1} \gg K_{A2}$, přijmeme přibližný vztah $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_1$ (tj. všechny ionty H_3O^+ pocházejí z první disociace). Ze stejného důvodu přijímáme relaci $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_2\text{A}^-]$. Dosazením tohoto vztahu do výrazu pro K_{A2} okamžitě dostáváme $K_{A2} \approx [\text{HA}^{2-}]$. Hodnota $[\text{HA}^{2-}]$ je ovšem rovna příspěvku druhého disociačního kroku $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$ k celkové relativní molaritě oxoniových iontů $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Po druhé aproximaci tedy máme:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 1,7 \cdot 10^{-3} + 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Provádět tuto korekci má smysl pouze tehdy, činí-li příspěvek druhého kroku více než 5 % hodnoty $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$ - tj. $K_{A2} > 1,05 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_1$, což v daném případě neplatí. S ohledem na skutečnost, že $K_{A2} \gg K_{A3}$, je zcela zbytečné uvažovat o korekci na třetí disociační krok, která by se provedla obdobným způsobem. V rámci provedených aproximací proto vezmeme jako správnou hodnotu **pH = 2,78** nalezenou v prvním kroku, které odpovídá celková relativní molarita oxoniových iontů $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-3}}$.

S ohledem na přijatá přiblížení můžeme pro relativní molarity jednotlivých složek psát:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_3\text{A}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-3} = \mathbf{3,0 \cdot 10^{-4}}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{HA}^{2-}] = \mathbf{6,2 \cdot 10^{-8}}$$

Nakonec vypočítáme z rovnice pro K_{A3} molaritu aniontu A^{3-} :

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{A}^{3-}] = K_{A3} \cdot [\text{HA}^{2-}] / [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,8 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} / 1,7 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,8 \cdot 10^{-17}}$$

Závěr: Roztoku H_3PO_4 o koncentraci $2,0 \cdot 10^{-3}$ náleží $\text{pH} = 2,78$. Rovnovážné koncentrace nedisociované kyseliny a iontů mají hodnoty $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3,0 \cdot 10^{-4}$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,7 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,7 \cdot 10^{-3}$, $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 6,2 \cdot 10^{-8}$ a $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1,8 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příklad 10

Thermodynamický produkt rozpustnosti fluoridu olovnatého má hodnotu $S = 3,2 \cdot 10^{-8}$. Vypočítejte molární koncentrace olovnatých c_{Pb} a fluoridových c_{F} iontů v nasyceném roztoku PbF_2 . Dále vypočítejte molární rozpustnost této soli r ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Jak by se její hodnota změnila přidáním NaCl k roztoku, který by měl za následek pokles aktivitních koeficientů iontů Pb^{2+} o 10 % a iontů F^- o 20 %? Předpokládejte, že před přidáním NaCl jsou aktivitní koeficienty iontů rovny jedné. Jaká bude rozpustnost PbF_2 , přidáme-li k jeho nasycenému roztoku dusičnan olovnatý tak, že koncentrace $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ činí $x = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$? Aktivitní koeficienty iontů položte v tomto případě rovny jedné.

Řešení:

Mezi tuhým fluoridem olovnatým a jeho nasyceným roztokem je ustavena rovnováha ve smyslu rovnice $\text{PbF}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$, přičemž je rozpuštěná sůl úplně disociována. Podle zadání jsou aktivitní koeficienty iontů jednotkové, thermodynamický produkt rozpustnosti S je tedy roven nepravému produktu rozpustnosti S' (rovnice 137) a aktivity iontů mohou být nahrazeny jejich relativními molaritami. Protože jedna molekula PbF_2 poskytuje disociací jeden kationt Pb^{2+} a dva anionty F^{-} , zjevně pro relativní molární rozpustnost soli $[r]$ platí $[r] = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{F}^{-}] / 2$. Podle rovnice 137 tak máme:

$$S = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = [r] \cdot (2 \cdot [r])^2 = 4 \cdot [r]^3,$$

Odtud snadno vypočteme hodnotu $[r]$ a zároveň nalezneme relativní molarity iontů:

$$[r] = (S/4)^{1/3} = (3,2 \cdot 10^{-8} / 4)^{1/3} = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [r] = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{F}^{-}] = 2 [r] = \mathbf{4,0 \cdot 10^{-3}}$$

Přídavkem NaCl do nasyceného roztoku PbF_2 nabudou aktivitní koeficienty iontů hodnot $\gamma_{\text{Pb}} = 0,90$ a $\gamma_{\text{F}} = 0,80$. Z rovnice 137 potom pro molární rozpustnost fluoridu olovnatého plyne: $[r] = [S / (4 \cdot \gamma_{\text{Pb}} \cdot \gamma_{\text{F}}^2)]^{1/3} = [3,2 \cdot 10^{-8} / (4 \cdot 0,9 \cdot 0,8^2)]^{1/3} = \mathbf{2,4 \cdot 10^{-3}}$.

Přídavek $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ do nasyceného roztoku PbF_2 nevratně zvyšuje hodnotu $[\text{Pb}^{2+}]$ o relativní příspěvek $[x] = 1,0 \cdot 10^{-3}$, neboť je zcela rozpuštěn a plně disociován. Platí tedy, že $[\text{Pb}^{2+}] = [r] + [x]$ a, stejně jako v předchozích případech, $[\text{F}^{-}] = 2 \cdot [r]$. Dosazením do vztahu pro S a úpravou dostaneme následující kubickou rovnici, odkud rychlou iterací nalezneme hodnotu relativní rozpustnosti $[r]$.

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 - S = 4 \cdot ([r]^3 + [x] \cdot [r]^2) - S = 4 \cdot [r]^3 + 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot [r]^2 - 3,2 \cdot 10^{-8} = 0$$
$$[r] = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-3}} \text{ nebo } [r] = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Závěr: Molární rozpustnost fluoridu olovnatého činí $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, čemuž odpovídají v nasyceném roztoku soli koncentrace olovnatých a fluoridových iontů $c_{\text{Pb}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $c_{\text{F}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Přídavek NaCl zvýší hodnotu rozpustnosti o 20 % na $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, přídavek $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v koncentraci $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ji naopak o 15 % sníží na $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, což bylo možno očekávat.

Příklad 11

Thermodynamický produkt rozpustnosti sulfidu olovnatého je $S = 4,2 \cdot 10^{-28}$. Ve vodném roztoku jisté olovnaté soli má koncentrace olovnatých iontů hodnotu $c_{\text{Pb}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Roztok je syčen sulfanem H_2S tak, že jeho koncentrace je stále konstantní a rovna molární rozpustnosti H_2S , která činí $0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vypočítejte, při jakém pH se začne vylučovat tuhý PbS , jestliže disociační konstanty sulfanu do prvního a druhého stupně mají hodnoty $K_1 = 9,0 \cdot 10^{-8}$ a $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$. Aktivitní koeficienty iontů pokládejte za rovny jedné.

Řešení:

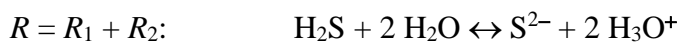
Z produktu rozpustnosti nejprve vypočteme koncentraci sulfidových iontů S^{2-} , při které srážení PbS začíná:

$$[\text{S}^{2-}] = S / [\text{Pb}^{2+}] = 4,2 \cdot 10^{-28} / 1,0 \cdot 10^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-25}$$

Dále najdeme hodnotu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ kdy je sulfan disociován tak, že platí $[\text{S}^{2-}] = 4,2 \cdot 10^{-25}$. Zadané disociační konstanty sulfanu se vztahují k následujícím dílčím dějům R_1 a R_2 :



Úhrnné disociační reakci, které odpovídá stechiometrická rovnice $R = R_1 + R_2$, bude samozřejmě náležet rovnovážná konstanta $K = K_1 \cdot K_2$:



$$K = K_1 \cdot K_2 \quad K = [\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_2\text{S}] = 9,0 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15} = 1,1 \cdot 10^{-22}$$

Ze vztahu pro K nyní vyjádříme a vyčísleme hodnotu $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Přitom dle zadání pro výpočet bereme $[\text{H}_2\text{S}] = \text{konst.} = 0,10$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K \cdot [\text{H}_2\text{S}] / [\text{S}^{2-}])^{1/2} = (1,1 \cdot 10^{-22} \cdot 0,10 / 4,2 \cdot 10^{-25})^{1/2} = 5,1$$

Pro pH, při němž počíná srážení PbS, tedy máme: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,1 = -0,71$.

Závěr: Z roztoku nasyceného sulfanem a obsahujícího olovnaté ionty v koncentraci $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ započne srážení PbS při $\text{pH} = -0,71$.

8.8 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

Hodnoty disociačních konstant vybraných kyselin a zásad potřebné k řešení úloh.

Kyselina	K_A	Zásada	K_B
kyselina jodičná HIO_3	0,17	amoniak NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
kyselina octová $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	methyamin $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	$4,38 \cdot 10^{-4}$
kyselina chlorná HClO	$3 \cdot 10^{-8}$		
kyselina bromná HBrO	$1,9 \cdot 10^{-9}$		
kyselina mravenčí $\text{HC} \cdot \text{OOH}$	$2 \cdot 10^{-4}$		
kyanovodík HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$		
kyselina mléčná $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$		
hydrogensíranový aniont HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$		
kyselina dusitá HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$		
kyselina propanová $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$		
kyselina uhličitá H_2CO_3 (K_{A1})	$4,3 \cdot 10^{-7}$		
kyselina uhličitá H_2CO_3 (K_{A2})	$5,6 \cdot 10^{-11}$		

1. Jaké pH náleží roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$? Jaké jsou molární koncentrace oxoniových a hydroxidových iontů?
2. Hydroxid thalný je silnou zásadou. Vypočítejte pH jeho roztoku, který v jednom litru obsahuje 2,48 g TIOH.
3. K 50,0 ml kyseliny chlorovodíkové ($c(\text{HCl}) = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bylo přidáno 150,0 ml kyseliny dusičné ($c(\text{HNO}_3) = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Výsledný objem byl roven součtu objemů spojených roztoků. Vypočítejte koncentrace všech složek a pH směsi.
4. Kolik molů plynného chlorovodíku je třeba zavést do 1,0 l roztoku NaOH o koncentraci $2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, aby byla hodnota pH právě 0,00? Změnu objemu roztoku zanedbejte.
5. K roztoku kyseliny dusičné byl přidán roztok hydroxidu draselného tak, že analytická koncentrace HNO_3 činila $0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a analytická koncentrace KOH byla $0,020 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jaké je pH výsledného roztoku?
6. Jaké pH má roztok NaOH, jehož analytická koncentrace činí $3,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$? K výpočtu vezměte hodnotu iontového součinu vody $K_v = 1,01 \cdot 10^{-14}$.
7. Vypočítejte koncentraci hydroxidových aniontů $c(\text{OH}^-)$ v roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o koncentraci $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Hydroxid vápenatý je za těchto podmínek zcela disociován do obou stupňů.
8. Vypočítejte pH roztoku kyseliny jodičné HIO_3 , jehož koncentrace je $0,500 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

9. Vypočítejte stupeň disociace kyseliny octové v roztocích o následujících koncentracích: a) $0,50 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, b) $0,050 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a c) $0,0050 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
10. Vypočítejte stupně disociace a) amoniaku při koncentraci $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, b) amoniaku při koncentraci $0,010 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a c) methylaminu $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ při koncentraci $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
11. Je silnější zásadou chlornanový aniont ClO^- , nebo octanový aniont CH_3COO^- ? K řešení použijte disociační konstanty uvedené v tabulce.
12. Roztok kyseliny bromné HBrO o koncentraci $0,063 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ má $\text{pH} = 4,95$. Vypočítejte její disociační konstantu K_A .
13. Vypočítejte disociační konstantu kyseliny octové K_A , jestliže v roztoku o koncentraci $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je stupeň její disociace $0,0134$. Jaký bude stupeň disociace α při stonásobném zředění? K výpočtu použijte hodnotu K_A nalezenou v první části příkladu.
14. Jaká je disociační konstanta amoniaku K_B , je-li v roztoku o koncentraci $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ stupeň jeho disociace $\alpha = 0,004$?
15. Jaká je disociační konstanta K_A kyseliny mravenčí HCOOH , jestliže jí v roztoku o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ náleží stupeň disociace $\alpha = 0,04$?
16. Zředěním $20,0 \text{ ml}$ ledové kyseliny octové vodou byl připraven její roztok celkového objemu $250,0 \text{ ml}$. Vypočítejte koncentraci iontů H_3O^+ a pH tohoto roztoku. Ledovou kyselinu octovou považujte za čistou kapalnou kyselinu, jejíž hustota je $1,05 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.
17. Jaká je molarita roztoku kyanovodíku, je-li stupeň jeho disociace $\alpha = 1\cdot 10^{-4}$?
18. Vypočítejte pH a koncentraci hydroxidových aniontů CO_3^{2-} v roztoku kyseliny octové o koncentraci $0,08 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, jestliže má za těchto podmínek stupeň její disociace hodnotu $0,015$.
19. Kyselina mléčná $(\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH})\cdot\text{COOH}$ je slabou kyselinou, které náleží v roztoku o koncentraci $0,100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ stupeň disociace $0,037$. Jaká je její disociační konstanta K_A ?
20. Mějme $50,0 \text{ ml}$ roztoku slabé kyseliny HA ($K_A = 1,00\cdot 10^{-6}$), jehož pH činí $4,000$. Jaký objem vody je k tomuto roztoku třeba přidat, aby pH nabylo hodnoty $5,000$? Předpokládejte aditivitu objemů při mísení vody s kyselinou.
21. Jednosytné kyselině HA a zásadě B náleží disociační konstanty K_A a K_B . Při jaké hodnotě pH budou tyto látky právě zpoloviny disociovány?
22. Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ se chová jako slabá jednosytná zásada disociující ve vodě za vzniku konjugované kyseliny $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, které náleží disociační konstanta (tj. hydrolytická konstanta iontu anilina) $K_A = 2,63\cdot 10^{-5}$. Jaká je molární koncentrace anilinu v roztoku, jehož pH činí $8,5$? K výpočtu vezměte hodnotu iontového produktu vody $K_V = 1,01\cdot 10^{-14}$.
23. Jaké je pH roztoku kyanovodíku při koncentraci a) $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, b) $1,0\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
24. Normální pH krve je $7,41$. Jaký je v krvi molární poměr oxidu uhličitého (rozpuštěného jako H_2CO_3) k aniontu HCO_3^- ? Disociační konstanty kyseliny uhličité vezměte z tabulky.
25. Kyselina sírová je silnou kyselinou, která ve vodných roztocích zcela disociuje na hydrogensíranové anionty HSO_4^- . Ty jsou však slabou kyselinou, která disociuje za vzniku síranových aniontů SO_4^{2-} s disociační konstantou $K_A = 1,2\cdot 10^{-2}$. Vypočítejte pH roztoku H_2SO_4 při koncentracích a) $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, b) $1,00\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
26. Ve vodném roztoku obsahujícím HCl , H_2SO_4 a HCN jsou koncentrace všech složek stejné: $1,00\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vypočítejte pH tohoto roztoku. Disociační konstanty iontu HSO_4^- a HCN jsou uvedeny v tabulce.

27. Jaký objem roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ musíme přidat k 1,0 l roztoku kyseliny chlorné koncentrace $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, aby výsledné pH mělo hodnotu 8,00? Změny objemu při mísení roztoků zanedbejte.
28. Bylo smíšeno: 50,0 ml kyseliny sírové ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 30,0 ml kyseliny chlorné ($c(\text{HClO}) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 25,0 ml hydroxidu sodného ($c(\text{NaOH}) = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 25,0 ml hydroxidu vápenatého ($c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a 10,0 ml hydroxidu draselného ($c(\text{KOH}) = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Vypočítejte pH výsledného roztoku, víte-li, že jeho objem bude součtem objemů všech složek.
29. Vypočítejte koncentrace všech složek a pH roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 , jejíž analytická koncentrace činí $0,100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Disociační konstanty H_3PO_4 jsou: $K_{A1} = 7,5\cdot 10^{-3}$, $K_{A2} = 6,2\cdot 10^{-8}$ a $K_{A3} = 4,8\cdot 10^{-13}$. Při výpočtu neuvažujte vliv autoionisace vody.
30. Jaké je pH roztoku chloridu amonného o koncentraci $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
31. Vypočítejte pH roztoku dusitanu sodného o koncentraci $6,0\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
32. Vypočítejte pH následujících vodných roztoků: a) kyselina propanová $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ koncentrace $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, b) propanát sodný $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ téže koncentrace, c) roztok kyseliny propanové a její sodné soli, v němž koncentrace každé látky činí $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
33. Jaké bude pH roztoků definovaných v předchozím příkladě, jestliže do jednoho litru každého z nich přidáme $0,020 \text{ mol NaOH}$? Změnu objemu zanedbejte.
34. Vypočítejte pH roztoku připraveného smísením 100,0 ml roztoku fluoridu sodného o koncentraci $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 100,0 ml roztoku HCl koncentrace $0,025 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Změny objemu při mísení roztoků zanedbejte.
35. Jaké je pH roztoku kyanidu amonného NH_4CN , jehož koncentrace činí $0,100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$?
36. Tlumivý roztok byl připraven přidávkem 75,0 g octanu sodného CH_3COONa do 500,0 ml kyseliny octové o koncentraci $0,64 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jaké bylo pH výsledného roztoku? Změnu objemu roztoku kyseliny vyvolanou rozpuštěním soli zanedbejte.
37. Ve vodném roztoku chloridu amonného a amoniaku je koncentrace NH_3 $0,500 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a náleží mu hodnota $\text{pH} = 8,95$. Vypočtete a) rovnovážnou koncentraci amonných iontů, b) hodnotu pH, jsou-li k 1,0 l roztoku přidány 4,00 g tuhého hydroxidu sodného. Jakékoli změny objemu roztoku neberte v úvahu.
38. Vypočítejte objem roztoku hydroxidu sodného V o koncentraci $1,50\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, který je nutno přidat k 500,0 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové, v němž koncentrace HCl činí $0,200 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, aby výsledná hodnota pH byla $\text{pH} = 2,15$. Veškeré změny objemu zanedbejte, objemy roztoků považujte za plně aditivní.
39. Roztoku soli BHX o koncentraci $0,100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ náleží $\text{pH} = 8,00$. Zde B je slabou zásadou a X^- aniontem slabé kyseliny HX . Vypočítejte disociační konstantu kyseliny K_A , víte-li, že disociační konstanta báze B má hodnotu $K_B = 1,0\cdot 10^{-3}$.
40. Tlumivé roztoky (pufry) složené z amoniaku a chloridu amonného mají tyto hodnoty pH: a) $\text{pH} = 9,00$, b) $\text{pH} = 8,80$, c) $\text{pH} = 10,00$ a d) $\text{pH} = 9,60$. Jaké jsou v těchto roztocích poměry molárních koncentrací amoniaku a soli $c(\text{NH}_3)/c(\text{NH}_4^+)$?
41. V roztoku kyseliny octové CH_3COOH a octanu amonného $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ náleží oběma látkám stejné koncentrace $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Stupeň disociace octanu amonného za těchto podmínek činí 0,8. Vypočítejte pH tohoto roztoku a pH roztoku samotné kyseliny octové

- při stejné koncentraci. Autoionisaci vody zanedbejte. Proč není při výpočtu pH třeba uvažovat hydrolyzu octanu amonného?
42. Bylo smíseno 50,0 ml roztoku kyseliny octové o koncentraci $0,200 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ s 50,0 ml HCl koncentrace $1,00\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vypočítejte pH roztoku a koncentraci octanových iontů c_{Ac} , víte-li, že výsledný objem roztoku činil 100,0 ml.
 43. V roztoku amoniaku a chloridu amonného mají obě látky stejné koncentrace $0,010 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vypočítejte pH tohoto roztoku a stupeň disociace amoniaku α .
 44. Vypočítejte pH vodného roztoku, který obsahuje 7,7 g octanu amonného $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a 8 ml kyseliny octové o koncentraci $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ v celkovém objemu 400 ml. Předpokládejte úplnou disociaci octanu amonného.
 45. Jaký bude stupeň hydrolyzy β octanu draselného CH_3COOK , je-li jeho koncentrace ve vodném roztoku $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$? Jaké je pH tohoto roztoku?
 46. Vodný roztok sodné soli (NaB) kyseliny HB o koncentraci $0,050 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ má $\text{pH} = 9,00$. Vypočítejte: a) pH roztoku soli NaB při koncentraci $0,010 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, b) pH roztoku kyseliny HB při téže koncentraci.
 47. Bylo smíseno 50,0 ml roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ s 50,0 ml roztoku jodičnanu sodného koncentrace $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jaká je rovnovážná koncentrace iontů Ag^+ v roztoku? Objemy roztoků považujte za aditivní. Součinné rozpustnosti pro AgIO_3 činí $S = 3,0\cdot 10^{-8}$.
 48. Jeden litr nasyceného roztoku fosforečnanu stříbrného Ag_3PO_4 obsahuje $6,5\cdot 10^{-3} \text{ g}$ této soli. Určete produkt rozpustnosti Ag_3PO_4 . Hustotu roztoku položte rovnou hustotě čisté vody.
 49. Vypočítejte molární rozpustnost $r \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1})$ a) hydroxidu hlinitého, b) jodistanu berylnatého, c) síranu vápenatého a d) uhličitanu vápenatého, znáte-li jejich produkty rozpustnosti, které jsou uvedeny v témže pořadí: $2\cdot 10^{-32}$, $1,57\cdot 10^{-9}$, $6,1\cdot 10^{-5}$ a $8,7\cdot 10^{-9}$. Nalezené rozpustnosti vyjádřete též v gramech na litr. Přitom hustotu roztoků položte rovnou hustotě vody.
 50. Vypočítejte molární rozpustnost $r \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1})$ hydroxidu železitého a) ve vodě za předpokladu, že její pH má konstantní hodnotu 7,0, b) v pufru při stálém $\text{pH} = 5,0$ a c) v pufru při stálém $\text{pH} = 11,0$. Produkt rozpustnosti Fe(OH)_3 je $S = 4\cdot 10^{-38}$.
 51. Vypočítejte koncentraci iontů Fe^{3+} v krvi za předpokladu, že odpovídá koncentraci těchto iontů v nasyceném roztoku hydroxidu železitého. Normální hodnota pH krve činí 7,41 a produkt rozpustnosti Fe(OH)_3 je $S = 4\cdot 10^{-38}$.
 52. Bylo smíseno 100,0 ml roztoku dusičnanu olovnatého o koncentraci $0,020 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 100,0 ml roztoku chloridu sodného stejné koncentrace. Jaké jsou koncentrace všech iontů přítomných v roztoku? Produkt rozpustnosti PbCl_2 je $S = 1,6\cdot 10^{-5}$.
 53. Součinné rozpustnosti síranu barnatého je $S = 9,16\cdot 10^{-11}$. Vypočítejte jeho molární rozpustnost $r \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1})$ v roztoku síranu amonného o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
 54. Při jakém pH se začne srážet a) hydroxid hořečnatý, b) hydroxid hlinitý, jestliže je v roztoku hmotnostní koncentrace kationtu Mg^{2+} resp. Al^{3+} $c_m = 10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$? Produkty rozpustnosti jsou a) $5,5\cdot 10^{-12}$ a b) $6\cdot 10^{-13}$.
 55. V roztoku jsou přítomny ionty Sr^{2+} a Ca^{2+} , kterým náleží stejná koncentrace $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V jakém rozmezí musí ležet molární koncentrace síranových aniontů SO_4^{2-} , aby se

v přítomnosti iontů Ca^{2+} selektivně vysrážel síran strontnatý? Součiny rozpustnosti síranů jsou $S(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ a $S(\text{CaSO}_4) = 6 \cdot 10^{-5}$.

56. V jakém rozmezí musí být molární koncentrace sulfidových aniontů S^{2-} , má-li dojít k selektivnímu srážení CuS v přítomnosti olovnatých iontů Pb^{2+} ? Koncentrace iontů Cu^{2+} i Pb^{2+} jsou stejné a činí $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Součiny rozpustnosti sulfidů jsou $S(\text{CuS}) = 4 \cdot 10^{-38}$ a $S(\text{PbS}) = 3,4 \cdot 10^{-28}$.

57. Hodnota pH vodného roztoku slabé jednosytné kyseliny HA je dána rovnicí **101**. Dokažte, že s neomezeně rostoucí hodnotou disociační konstanty K_A (kyselina se stává „silnější až silnou“ kyselinou) přechází rovnice **101** na rovnici **93**. Autodisociaci vody neuvažujte.

8.9 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 8. KAPITOLE.

1. $\text{pH} = 12,70$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **2.** $\text{pH} = 12,049$

3. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,088 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-) = 0,013 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{NO}_3^-) = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) =$

$= 1,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 1,06$ **4.** $3,0 \text{ mol}$ **5.** $\text{pH} = 1,52$ **6.** $\text{pH} = 7,06$ **7.** $c(\text{OH}^-) = 6,2$

$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **8.** $\text{pH} = 0,54$ **9.** a) $0,0060$, b) $0,0019$, c) $0,0058$ **10.** a) $0,013$, b) $0,042$, c) $0,064$

11. ClO^- je silnější báze, neboť $1 / K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) < 1 / K_A(\text{HClO}) \Rightarrow$ disociační konstanta báze ClO^- je vyšší, než pro bázi CH_3COO^- . **12.** $K_A = 1,9 \cdot 10^{-9}$ **13.** $K_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,125$.

14. $K_B = 1,6 \cdot 10^{-5}$ **15.** $K_A = 2 \cdot 10^{-4}$ **16.** $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 2,30$

17. $c = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **18.** $\text{pH} = 2,92$, $c_{\text{OH}^-} = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **19.** $K_A = 1,4 \cdot 10^{-4}$ **20.** $4,54 \text{ l}$ vody

21. $\text{pH}_{\text{kys.}} = \text{p}K_A$ a $\text{pH}_{\text{zás.}} = \text{p}K_V - \text{p}K_B$ **22.** $c = 2,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **23.** a) $\text{pH} = 4,60$ b) $\text{pH} = 6,57$

24. $c(\text{H}_2\text{CO}_3) / c(\text{HCO}_3^-) = 0,091$ **25.** a) $\text{pH} = 0,00$ b) $\text{pH} = 1,84$ **26.** $\text{pH} = 1,64$ **27.** $3,9 \text{ litru}$

28. $\text{pH} = 7,46$ **29.** $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,076$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,4 \cdot 10^{-2}$, $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 6,2 \cdot 10^{-8}$

a $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 1,62$ **30.** $\text{pH} = 5,12$ **31.** $\text{pH} = 7,20$ **32.** a) $\text{pH} = 2,94$ b)

$\text{pH} = 8,94$ c) $\text{pH} = 4,89$ **33.** a) $\text{pH} = 4,3$ b) $\text{pH} = 12,3$ c) $\text{pH} = 5,1$ **34.** $\text{pH} = 3,62$

35. $\text{pH} = 9,23$ **36.** $\text{pH} = 5,20$ **37.** a) $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, b) $\text{pH} = 9,07$ **38.** $V = 4,36 \text{ l}$

39. $K_B = 1,00 \cdot 10^{-5}$ **40.** a) $0,56$, b) $0,35$, c) $5,6$, d) $2,2 = 9,60$ **41.** $\text{pH} = 2,88$ (bez soli),

$\text{pH} = 4,64$ (s přidavkem soli), hydrolyza hodnotu pH neovlivní, neboť disociační konstanty kyseliny a amoniaku jsou stejné. **42.** $\text{pH} = 2,80$, $c_{\text{Ac}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **43.** $\text{pH} = 9,26$,

$\alpha = 0,0018$ **44.** $\text{pH} = 4,7$ **45.** $\beta = 7,45 \cdot 10^{-5}$, $\text{pH} = 8,87$ **46.** a) $\text{pH} = 8,65$, b) $\text{pH} = 3,66$

47. $c(\text{Ag}^+) = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **48.** $S = 1,6 \cdot 10^{-18}$ **49.** a) $2 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$), b)

$7,32 \cdot 10^{-4}$ ($0,28$), c) $7,8 \cdot 10^{-3}$ ($1,1$), d) $9,3 \cdot 10^{-5}$ ($9,3 \cdot 10^{-3}$) **50.** a) $4 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, b) $4 \cdot 10^{-11}$

$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, c) $4 \cdot 10^{-29} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **51.** $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **52.** $c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) =$

$= 0,010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c(\text{NO}_3^-) = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **53.** $r = 9,16 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ **54.** a) $\text{pH} = 8,56$ b)

pH = 2,21 **55.** $9 \cdot 10^{-7}$ až $2 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ **56.** $2 \cdot 10^{-37}$ až $1,7 \cdot 10^{-27}$ mol·l⁻¹ **57.** Z rovnice **99**

plyne: $\lim_{K_A \rightarrow \infty} \alpha_A = 2 \cdot \lim_{K_A \rightarrow \infty} \left[1 + \sqrt{1 + 4 \cdot [\text{HA}]_0 \cdot K_A^{-1}} \right]^{-1} = 1$. Z látkové bilance pak snadno dostaneme

pH = -log [H₃O⁺] = -log (α_A·[HA]₀) = -log [HA]₀, což bylo dokázat.

9 Reakční kinetika.

Reakční kinetika je odvětvím fyzikální chemie, které se zabývá studiem rychlosti chemických reakcí, její závislosti na různých faktorech (teplota, tlak, přítomnost katalyzátorů aj.) a v neposlední řadě též studiem reakčních mechanismů. Z uvedeného je zřejmé, že v reakční kinetice hraje významnou roli čas, zatímco termodynamika čas nezná. Například při popisu a předpovědi charakteru chemické rovnováhy termodynamika poskytuje spolehlivou informaci o tom, jaké bude rovnovážné složení soustavy. Neříká však, za jak dlouho bude oné rovnováhy dosaženo. Odtud plyne významný praktický aspekt reakční kinetiky: Je totiž velmi příjemné, je-li chemická rovnováha určité reakce vysoce posunuta ve směru vzniku žádoucího produktu. Je to však zároveň málo platné, bude-li jen přiblížení k rovnovážnému stavu trvat neekonomicky dlouho. V takovém případě je třeba hledat cesty, jak reakci urychlit. To je hlavním praktickým úkolem reakční kinetiky.

9.1 ZÁKLADNÍ POJMY A VELIČINY, REAKČNÍ RYCHLOST, LÁTKOVÉ BILANCE.

Chemické reakce lze rozdělit do dvou základních skupin, které se od sebe svými kinetickými projevy zásadně liší:

- Reakce probíhající v homogenní soustavě kde všechny reakční složky tvoří jedinou fázi (plynnou, nebo kapalnou).
- Reakce probíhající v heterogenní soustavě (l-s, l-g, s-g resp. l-s-g). Sem patří i případ reakcí v hypotetické „homogenní“ tuhé fázi.

Tato kapitola je věnována reakcím první skupiny, přičemž budeme navíc předpokládat, že objem soustavy V_s , ve které probíhají, je konstantní - tedy, $V_s = const.$ Zákonitosti, kterými se tyto reakce řídí, mohou být dále aplikovány i na heterogenní systémy, jestliže jsou všechny reaktanty v jedné fázi, zatímco produkt může být ve fázi jiné. Například tehdy, probíhá-li reakce v roztoku, ze kterého uniká plynný produkt (produkty). Ostatní případy jsou komplikovaným předmětem studia pokročilé reakční kinetiky, který překračuje rámec tohoto úvodního textu, a nebudeme se zde jimi zabývat.

Probíhá-li v soustavě jediná reakce, např. $A \rightarrow B$, říkáme, že jde o reakci **izolovanou**. O izolovaných reakcích můžeme hovořit i tehdy, probíhá-li v soustavě více reakcí (např. $C \rightarrow D$ a $F \rightarrow H$), které nemají žádnou reakční složku společnou. Jakmile mají dvě či více reakcí společnou alespoň jedinou reakční složku ($C \rightarrow D + E$ a $E + F \rightarrow H$), jde o systém reakcí **simultánních**.

K nejdůležitějším typům simultánních reakcí patří:

- *Reakce zvrátané* (rovnovážné) - nejčastější případ simultánních reakcí, kdy reakce $A \leftrightarrow B$ je vlastně zápisem současného průběhu reakcí $A \rightarrow B$ a $B \rightarrow A$.
- *Reakce paralelní* či bočně jsou případem, kdy více reakcí, vycházejících ze stejných výchozích látek, vede k různým produktům. Nejjednodušším příkladem mohou být tyto dvě reakce: $A \rightarrow B$ a $A \rightarrow C$.
- *Reakce konsekutivní* (následné) jsou ty, kdy produkty jedné reakce jsou zároveň výchozími látkami pro reakci jinou. Tak se například v jednoduché tříčlenné konsekvenci $A \rightarrow B \rightarrow C$ výchozí látka A mění v reakci $A \rightarrow B$ na nestabilní meziprodukt B , který v reakci $B \rightarrow C$ dává vznik konečnému produktu C . V soustavě tak současně probíhají tyto dvě reakce, přestože úhrnná stechiometrická rovnice odpovídá jedinému ději: $A \rightarrow C$. Studium kinetiky a reakčního mechanismu pak musí dát odpověď, zda produkt C vzniká ve dvou následných

krocích, či v kroku jediném. Zvláštním případem této skupiny reakcí jsou reakce *řetězové*, kdy v každém kroku vzniká kromě produktu částice iniciující opětovný průběh kroku, ve kterém stabilní produkt vzniká. Příklad: Ve směsi plynů Cl_2 a H_2 nebude probíhat žádná reakce, nebude-li jakýmkoliv způsobem vyvolána disociace molekul za vzniku atomárního chloru, vodíku či obou plynů (tzv. fáze iniciace). Atomy H a Cl jsou velmi reaktivními radikály, které budou atakovat molekuly plynů za vzniku HCl a opětovného vzniku radikálu (tzv. fáze propagace či šíření reakčního řetězce): $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$, $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}, \dots$ atd. Jestliže z jakýchkoliv důvodů převládnu tzv. rekombinační procesy ($2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ resp. $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$) nad kroky reakčního řetězce, reakce skončí (tzv. fáze terminace).

V kapitole 1.3.1 jsme definovali veličinu uskutečněný rozsah reakce (též konverze) ξ (mol), jejíž rovnovážnou hodnotu (rovnovážný stupeň přeměny) jsme používali v kap. 7 k popisu chemických rovnováh. Téže veličiny využijeme i zde k zavedení úhelného pojmu reakční kinetiky - *reakční rychlost*. Její smysl objasníme na příkladu následující obecné reakce, kde malá písmena značí stechiometrické koeficienty:



Reakční rychlost J ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) (někdy též zvaná obecná reakční rychlost) je definována rovnicí **140** a na jejím základě je rovnicí **141** definována tzv. reakční rychlost v jednotkovém objemu r ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$J = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \mathbf{140} \qquad r = \frac{1}{V_s(\text{l})} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_M}{dt} \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \mathbf{141}$$

Zde jsme použili symbolu t pro čas, $V_s(\text{l})$ je objem soustavy v litrech a $\xi_M = \xi / V_s(\text{l})$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) značí uskutečněný rozsah reakce vztažený na jednotku objemu soustavy (též tzv. uskutečněný molaritní rozsah reakce). Tedy: Náleží-li v určitém čase t reakční rychlosti naší obecné reakce okamžitá hodnota $J = 2 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, potom okamžitá rychlost zániku výchozích látek činí $2 \cdot a \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ pro látku A a $2 \cdot b \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ pro látku B, zatímco okamžitá rychlost vzniku produktu C je $2 \cdot c \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Platí-li např. $r = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, molární koncentrace látky A klesá s okamžitou rychlostí $a \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, analogická hodnota pro látku B činí $b \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a koncentrace produktu roste rychlostí $c \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Protože jsme se předem omezili na soustavy konstantního objemu, jsou obě reakční rychlosti stejně reprezentativním měřítkem rychlosti postupu reakce, neboť se liší jen multiplikativní konstantou V_s . V rámci této kapitoly budeme proto nadále pracovat výlučně s reakční rychlostí v jednotkovém objemu r , která nezávisí na velikosti (objemu) soustavy. V zájmu jednoduchosti ji budeme nazývat pouze „reakční rychlostí“, pokud bude třeba hovořit o reakční rychlosti J , použijeme termínu „obecná reakční rychlost“. Na příkladu obecné reakce $a A + b B \rightarrow c C$ nyní ukážeme, jak lze reakční rychlost r vyjádřit pomocí okamžitých koncentrací reakčních složek, jejichž časová závislost je typickým výsledkem kinetických experimentů. Symbolem 0c_i označíme počáteční molární koncentraci i -té složky (koncentraci v čase $t = 0$, kdy jsme reakci začali sledovat) a c_i bude okamžitá koncentrace téže složky v čase t . Pozor! Je-li v soustavě v čase $t = 0$ přítomen produkt C, potom je třeba s jeho počáteční koncentrací 0c_C počítat. Pro molaritní rozsah reakce ξ_M pak můžeme psát:

$$\xi_M \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) = ({}^0c_A - c_A) / a = ({}^0c_B - c_B) / b = (c_C - {}^0c_C) / c \quad \mathbf{142}$$

U vědomí toho, že hodnoty 0c_i jsou konstantami soustavy, dostaneme pro reakční rychlost r dle definiční rovnice **141** rovnicí **143**:

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc_C}{dt} \quad \mathbf{143}$$

Nezapomínejme: V případě výchozích látek (např. A) je dc_A/dt záporné, neboť c_A s časem klesá. Výraz $-dc_A/dt$ je potom kladný.

Z rovnice **142** vyplývají relace **144** vyjadřující okamžité molarity složek pomocí aktuální hodnoty ξ_M a konstant soustavy, kterými jsou počáteční koncentrace jednotlivých látek:

$$c_A = {}^0c_A - a \cdot \xi_M \qquad c_B = {}^0c_B - b \cdot \xi_M \qquad c_C = {}^0c_C + c \cdot \xi_M \qquad \mathbf{144}$$

Z téže rovnice dostaneme užitečné vztahy **145**, dle nichž vyjádříme koncentraci každé složky pomocí okamžité koncentrace jiné libovolně zvolené látky (zde složka A):

$$c_B = {}^0c_B - ({}^0c_A - c_A) \cdot b / a \qquad c_C = {}^0c_C + ({}^0c_A - c_A) \cdot c / a \qquad \mathbf{145}$$

Kinetika reakcí probíhajících v plynné fázi se často s výhodou sleduje měřením závislosti tlaku soustavy P_s na čase. Potom je vhodné nahradit v rovnicích **143** až **145** molární koncentrace počátečními a okamžitými parciálními tlaky složek 0P_i a P_i . Za předpokladu ideálního chování reakční směsi připomeneme s odvoláním na kapitolu 4.5, že pro molarity jednotlivých složek platí ${}^0c_i = K \cdot {}^0P_i$ a $c_i = K \cdot P_i$ kde $K = 10^{-3} / (R \cdot T)$. Dosazením těchto výrazů nabývají rovnice **142** až **145** následujících tvarů **146** až **149**:

$$\xi_M (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) = K \cdot ({}^0P_A - P_A) / a = K \cdot ({}^0P_B - P_B) / b = K \cdot (P_C - {}^0P_C) / c \qquad \mathbf{146}$$

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = -\frac{K}{a} \cdot \frac{dP_A}{dt} = -\frac{K}{b} \cdot \frac{dP_B}{dt} = \frac{K}{c} \cdot \frac{dP_C}{dt} \qquad \mathbf{147}$$

$$P_A = {}^0P_A - a \cdot \xi_M / K \qquad P_B = {}^0P_B - b \cdot \xi_M / K \qquad P_C = {}^0P_C + c \cdot \xi_M / K \qquad \mathbf{148}$$

$$P_B = {}^0P_B - ({}^0P_A - P_A) \cdot b / a \qquad P_C = {}^0P_C + ({}^0P_A - P_A) \cdot c / a \qquad \mathbf{149}$$

Při výpočtech z těchto vztahů je třeba mít na paměti následující základní skutečnost: Celkový tlak soustavy je v každém okamžiku roven součtu parciálních tlaků složek. Její aplikací a použitím rovnic **149** na reakci $a A (g) + b B (g) \rightarrow c C (g)$ dostanete po elementárních úpravách rovnic **150** vyjadřující okamžitý parciální tlak složky A pomocí okamžitého tlaku soustavy $P_s = P_A + P_B + P_C$, jejíž počáteční tlak činil ${}^0P_s = {}^0P_A + {}^0P_B + {}^0P_C$:

$$P_A = {}^0P_A + \frac{a \cdot (P_s - {}^0P_s)}{a + b - c} \qquad \mathbf{150}$$

Pro výchozí látku B a produkt C pak analogicky záměnou indexů a stechiometrických koeficientů dostanete:

$$P_B = {}^0P_B + \frac{b \cdot (P_s - {}^0P_s)}{a + b - c} \qquad P_C = {}^0P_C - \frac{c \cdot (P_s - {}^0P_s)}{a + b - c}$$

Tyto vztahy poskytují elegantní možnost sledovat časovou závislost parciálního tlaku (a tedy i koncentrace) vybrané složky prostřednictvím celkového tlaku soustavy. Pomocí rovnic typu **149** pak můžeme dopočítat parciální tlaky (koncentrace) ostatních složek. Z měření tlaku soustavy tak získáme časovou závislost složení celé soustavy. To však samozřejmě platí jen tehdy, jedná-li se o reakci s nenulovou změnou molového čísla. Přesvědčte se, že zlomek na pravé straně těchto rovnic je vždy záporný bez ohledu na to, zda změna molového čísla reakce je kladná ($\Delta n = c - a - b > 0$), či záporná ($\Delta n = c - a - b < 0$).

Reakční rychlost, o které jsme dosud hovořili, má význam okamžité rychlosti. Průměrná či střední reakční rychlost r_p v časovém intervalu $\Delta t = t_2 - t_1$ je definována následujícím vztahem, kde jsme ji zároveň vyjádřili s využitím rovnice **142** pomocí okamžitých koncentrací složek naší hypotetické reakce $a A + b B \rightarrow c C$:

$$r_p = \frac{\Delta \xi_M}{\Delta t} = \frac{\xi_{M2} - \xi_{M1}}{t_2 - t_1} = \frac{-1}{a} \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{1}{a} \cdot \frac{c_{A1} - c_{A2}}{t_2 - t_1} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{1}{b} \cdot \frac{c_{B2} - c_{B1}}{t_2 - t_1}$$

Nakonec nezapomínejme: Není-li složení soustavy stechiometrické, je maximální dosažitelná hodnota ξ (ξ_M) limitována počátečním látkovým množstvím (koncentrací) stechiometricky nejvíce deficitního reaktantu (viz též kap. 5.1). Platí-li např. v našem případě ${}^0n_A/a > {}^0n_B/b$ a tedy i ${}^0c_A/a > {}^0c_B/b$, látka B je stechiometricky deficitní a uskutečněné rozsahy reakce mohou nabýt těchto nejvyšších hodnot: $\xi = {}^0n_B/b$ mol a $\xi_M = {}^0c_B/b$ mol·l⁻¹.

9.2 KINETICKÉ ROVNICE, RYCHLOSTNÍ KONSTANTA.

Kinetické rovnice v tzv. diferenciální formě vyjadřují závislost reakční rychlosti r na okamžitém složení soustavy. V integrované formě nás informují o tom, jak se složení soustavy mění s časem. Z různých druhů rovnic se k popisu kinetiky reakcí probíhajících v homogenních soustavách (též ve zmíněných zvláštních případech heterogenních soustav) používají s dobrými výsledky především kinetické rovnice mocninného typu **151**, kdy pro okamžitou reakční rychlost platí:

$$r = k \cdot \prod_i c_i^{n_i} \quad \mathbf{151}$$

Zde je symbolem c_i označena okamžitá molární koncentrace i -té **výchozí látky**, n_i (nezaměňovat se symbolem látkového množství i -té složky n_i !) je tzv. **řádem reakce vzhledem k i -té výchozí složce** (dílčí řád) a k je rychlostní konstanta uvažované reakce. Součet dílčích řádů $n = \sum n_i$ nazýváme **celkovým řádem reakce** (též jen řádem reakce).

Dílčí i celkový řád jsou kladná, často racionální, čísla. Úzce souvisí s reakčním mechanismem a stanovení těchto charakteristických parametrů reakce je jedním z hlavních úkolů experimentální reakční kinetiky. Dílčí reakční řád někdy bývá roven stechiometrickému koeficientu výchozí látky, ke které se vztahuje. Toto pravidlo však nelze přeceňovat, neboť velmi často neplatí i u zdánlivě jednoduchých reakcí. Z týchž důvodů nelze automaticky ztotožňovat celkový řád reakce s její molekularitou, která je rovna součtu stechiometrických koeficientů výchozích látek. Například pro reakci $2A + B \rightarrow C$ je molekularita rovna třem a hovoříme o trimolekulární reakci, jejíž průběh je podmíněn srážkou tří molekul reaktantů. Ještě zde existuje jistá pravděpodobnost, že bude řád reakce roven molekularitě, pokud skutečně probíhá v jednom kroku v důsledku trimolekulární srážky. Srážky více než tři molekul již velmi málo pravděpodobné a formální molekularita větší než tři plynoucí ze stechiometrické rovnice napovídá, že reakce probíhá složitějším mechanismem. Ten je složen z řady kroků nižší molekularity, z nichž lze složit úhrnnou stechiometrickou rovnicí reakce. Reakční řád může být roven i nule: $n = \sum n_i = 0$ (tj. řád vzhledem ke každému reaktantu je nulový). Z rovnice **151** je vidět, že tehdy rychlost reakce nezávisí na okamžité koncentraci reaktantů ($r = k$). Při větším počtu výchozích látek pak závisí na okamžité koncentraci těch reaktantů, vůči kterým je dílčí řád reakce nenulový. S nultým reakčním řádem se lze setkat spíše v heterogenních reakčních soustavách. Nebudeme se proto touto otázkou zde blíže zabývat, pamatujme si pouze onen jednoduchý vztah mezi rychlostí a rychlostní konstantou reakce nultého řádu:

$$r = k$$

Pro rychlostní konstantu k z rovnice **151** plyne, že je číselně rovna rychlosti, s jakou by reakce probíhala, kdyby okamžité koncentrace všech výchozích látek činily právě 1 mol·l⁻¹. Její rozměr závisí na celkovém řádu reakce a zjevně platí: $[k] = \text{s}^{-1} \cdot (\text{l/mol})^{n-1}$. Hodnota rychlostní konstanty je charakteristickým parametrem dané reakce a závisí na teplotě. Lze ji též ovlivnit prostřednictvím katalyzátorů, těmito případy se však zde nebudeme zabývat. V žádném případě však její hodnota nezávisí na složení soustavy! Případný

experimentálně pozorovaný opak znamená jedině: Buď jsou výsledky experimentů chybné, nebo je srovnáváme s kinetickou rovnicí, která studované reakci neodpovídá.

Rychlostní konstanta s rostoucí teplotou roste. S teplotou tedy poroste i reakční rychlost, přestože zajistíme, že se žádné jiné podmínky nezmění. Kvalitativně vystihuje tuto skutečnost staré, leč stále užitečné, van't Hoffovo pravidlo: Zvýšením teploty o 10 °C se zvýší reakční rychlost dvakrát až třikrát. Kvantitativním vyjádřením závislosti je Arrheniova rovnice **152**.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \mathbf{152}$$

Symbol E_a (J·mol⁻¹) jsme označili tzv. **aktivační** (též **Arrheniovu**) **energii reakce** a A je **předexponenciální** (zvaný též **frekvenční**) **faktor**, který má rozměr rychlostní konstanty. Symbol R má obvyklý význam molární plynové konstanty. Veličiny E_A a A jsou charakteristickými parametry reakce určující hodnotu rychlostní konstanty při teplotě T , samy však na teplotě nezávisí. Je-li na základě studia reakčních řádů nalezena správná kinetická rovnice, obvykle následuje měření závislosti rychlostní konstanty na teplotě a určení těchto veličin. S jejich významem se blíže seznámíte v kursu reakční kinetiky. Z rovnice **152** je zřejmé, že rychlostní konstanta poroste s teplotou tím rychleji, čím bude hodnota aktivační energie větší (E_A je samozřejmě kladné).

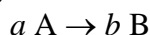
Chceme-li nalézt kinetickou rovnici umožňující spolehlivou předpověď jaká bude rychlost reakce a jaké bude složení soustavy v určitém čase t , je k tomu třeba na základě známého reakčního mechanismu postavit diferenciální rovnici **151** a tu zintegrovat. Cíl může být i opačný: Na základě předpokládaného mechanismu odvodit kinetickou rovnici, porovnat ji s výsledky studia kinetiky určité reakce a odtud usuzovat na její mechanismus. I zde je tedy zahrnuta tvorba kinetické rovnice v diferenciálním tvaru a její integrace.

Postup práce ozřejmíme v následujících kapitolách na příkladech několika důležitých systémů, kdy z integrovaných forem rovnic vyplynou i některé užitečné zákonitosti obecnějšího charakteru.

9.3 KINETICKÝ POPIS SOUSTAV S JEDNÍM REAKTANTEM.

9.3.1 REAKCE $a A \rightarrow b B$ ŘÁDU n .

Uvažme reakci vycházející z látky A dle následující stechiometrické rovnice:



Její celkový řád je shodný s dílčím řádem vzhledem k látce A a má hodnotu n . Rychlostní konstanta reakce budiž při dané konstantní teplotě k . V čase $t = 0$ byly koncentrace složek 0c_A a 0c_B . Pro obě látky chceme najít závislost jejich okamžitých koncentrací c_A a c_B na čase. Je třeba se rozhodnout, zda budeme pracovat v termínech molaritního uskutečněného rozsahu ξ_M či okamžité koncentrace c_A (viz rov. **143** a **144**). Zvolme zde druhou možnost. Dle rovnic **143** a **151** má diferenciální kinetická rovnice uvažované reakce tvar **153**:

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n \quad \mathbf{153}$$

Separujeme proměnné (c_A a t) a integrujeme v mezích 0c_A až c a 0 až t , neboť v čase $t = 0$ byla koncentrace látky A právě 0c_A .

$$\int_{{}^0c_A}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = -a \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

Po integraci a započtení mezí upravíme výsledek do forem **154a,b**, z nichž budou dobře patrný vlastnosti řešení. Rovnicí **155** explicitně vyjádříme hledanou závislost $c_A = c_A(t)$:

$$c_A^{1-n} = {}^0c_A^{1-n} + a \cdot k \cdot t \cdot (n-1) \quad \mathbf{154a} \quad \frac{1}{c_A^{n-1}} = \frac{1}{{}^0c_A^{n-1}} + a \cdot k \cdot t \cdot (n-1) \quad \mathbf{154b}$$

$$c_A = \sqrt[n-1]{{}^0c_A^{1-n} + a \cdot k \cdot t \cdot (n-1)} \quad \mathbf{155}$$

Platí-li $n < 1$ a tedy $(n-1) < 0$, z rovnice **154a** vidíme, že okamžitá koncentrace výchozí látky s časem klesá, což jsme očekávali. Je-li $n > 1$ a $(n-1) > 0$ vidíme, že pravá strana rovnice **154b** s časem roste. Z toho plyne, že i v tomto případě musí okamžitá koncentrace látky A s časem klesat, má-li být zachována rovnost.

Rychlost reakce se často charakterisuje časem t_x , v němž v soustavě zbývá x -tá část původního množství výchozí látky. Tedy: $0 < x < 1$ a je-li v určitém čase hodnota x například 0,7, zreagovalo právě 30 % reaktantu a platí $c_A = x \cdot {}^0c_A = 0,7 \cdot {}^0c_A$. Pro $x = 0,5$ pak hovoříme o poločasu reakce. Dosadíme do rovnice **154a** za okamžitou koncentraci $c_A = x \cdot {}^0c_A$ a vyjádříme charakteristický čas t_x :

$$t_x = {}^0c_A^{1-n} \cdot \frac{x^{1-n} - 1}{a \cdot k \cdot (n-1)} \quad \mathbf{156}$$

Odtud je zřejmé: Je-li $n > 1$, hodnota t_x je nepřímo úměrná počáteční koncentraci výchozí látky v mocnině $(n-1)$. Pro $n < 1$ naopak t_x s rostoucí počáteční koncentrací látky A roste. Na této skutečnosti je založena metoda určení řádu reakce měřením závislosti charakteristického času (nejčastěji poločasu) na počáteční koncentraci reaktantu. Pokud jde o časovou závislost koncentrace produktu B, musí pro ni s ohledem na stechiometrii reakce a látkovou bilanci platit $c_B = {}^0c_B + ({}^0c_A - c_A) \cdot b/a$, kam za c_A dosadíme z rovnice **155**. Stejně snadno vyjádříme uskutečněný molaritní rozsah reakce (je-li třeba), neboť dle rovnice **142** platí: $\xi_M = ({}^0c_A - c_A) / a$.

Závěrem: Vše, co jsme zde uvedli, platí pouze pro reakce řádu $n \neq 1$. Na první pohled je vidět, že vztahy **154** až **156** postrádají v případě $n = 1$ smysl. Reakce prvního řádu vyšetříme separátně v následující kapitole.

9.3.2 REAKCE $a A \rightarrow b B$, ŘÁD PRVNÍ.

Zůstaňme nadále u reakce $a A \rightarrow b B$, která však bude tentokrát řádu prvního. Počáteční podmínky zachovejme stejné: Pro $t = 0$ bude $c_A = {}^0c_A$, $c_B = {}^0c_B$ mol·l⁻¹ a uskutečněný molaritní rozsah reakce $\xi_M = 0$ mol·l⁻¹. Rychlostní konstanta reakce budiž k s⁻¹.

V tomto jednoduchém případě sestavíme a budeme integrovat kinetickou rovnici paralelně v termínech okamžité koncentrace látky A c_A i veličiny ξ_M . Jde o to osvojit si oba přístupy, neboť, ačkoliv jsou ekvivalentní, v závislosti na povaze problému může aplikace jednoho či druhého z nich značně zjednodušit práci.

Proměnná c_A

c_A

Okamžitá koncentrace látky A (mol·l⁻¹).

Proměnná ξ_M

${}^0c_A - a \cdot \xi_M$

dle rovnice **142**

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$

Aplikace rovnice **151**.

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = k \cdot ({}^0c_A - a \cdot \xi_M)$$

$$\int_{c_A}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -a \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

Separace proměnných
a integrace v mezích

$$\int_0^{\xi_M} \frac{d\xi_M}{c_A - a \cdot \xi_M} = k \cdot \int_0^t dt$$

$t = 0$ až t , 0c_A až c_A a $\xi_M = 0$ až ξ_M

Výsledek integrace,
započtení mezí,

$$\left[\ln c_A \right]_{c_A}^{c_A} = -a \cdot k \cdot t \qquad \left[\ln (c_A - a \cdot \xi_M) \right]_0^{\xi_M} = -a \cdot k \cdot t$$

explicitní vyjádření

$$\ln \frac{c_A}{c_A} = -a \cdot k \cdot t \qquad \ln \frac{{}^0c_A - a \cdot \xi_M}{{}^0c_A} = -a \cdot k \cdot t$$

proměnných c_A a ξ_M .

$$c_A = {}^0c_A \cdot e^{-a \cdot k \cdot t} \qquad \xi_M = \frac{{}^0c_A}{a} \cdot (1 - e^{-a \cdot k \cdot t})$$

Pro okamžitou koncentraci produktu B z látkové bilance a stechiometrie reakce plyne:
 $c_B = {}^0c_B + ({}^0c_A - c_A) \cdot b / a = {}^0c_B + b \cdot {}^0c_A \cdot (1 - e^{-a \cdot k \cdot t}) / a$
 K témuž vztahu lze samozřejmě dojít integrací rovnice pro reakční rychlost vyjádřenou pomocí okamžité koncentrace látky B, jak je dále naznačeno:

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A = k \cdot {}^0c_A \cdot e^{-a \cdot k \cdot t} \qquad \int_{c_B}^{c_B} dc_B = b \cdot k \cdot {}^0c_A \cdot \int_0^t e^{-a \cdot k \cdot t} \cdot dt$$

Jak je z odvozených vztahů vidno, s rostoucím časem se hodnota c_A blíží nule, ξ_M k maximální možné hodnotě ${}^0c_A / a$ a c_B maximální teoretické hodnotě $c_B = {}^0c_B + {}^0c_A \cdot b / a$ odpovídající situaci, kdy se všechna výchozí látka A přeměnila na produkt B. Pro vztah mezi ξ_M a c_A musí platit rovnice **144**, což je zjevně splněno:

$$c_A = {}^0c_A - a \cdot \xi_M = {}^0c_A - a \cdot {}^0c_A \cdot (1 - e^{-a \cdot k \cdot t}) = {}^0c_A \cdot e^{-a \cdot k \cdot t}$$

Z hlediska závislosti složení na čase je tedy soustava úplně popsána a odvozené vztahy splňují požadavky podmiňující jejich fyzikálně-chemický smysl. Připomeňme ještě, že pro počáteční reakční rychlost v čase $t = 0$ r a hodnotu rychlosti r v libovolném čase platí:

$${}^0r = k \cdot {}^0c_A \qquad r = k \cdot c_A = k \cdot {}^0c_A \cdot e^{-a \cdot k \cdot t}$$

Podobně jako v minulé kapitole vyjádříme pro tuto reakci charakteristický čas t_x (viz rovnici **156**). Bude-li v onom čase platit $c_A = x \cdot {}^0c_A$, dostaneme pro t_x rovnici **157**:

$$c_A = x \cdot {}^0c_A = {}^0c_A \cdot \exp(-a \cdot k \cdot t_x) \quad \Rightarrow \quad t_x = (\ln 1/x) / (a \cdot k) \qquad \mathbf{157}$$

Jak je vidět, u reakce prvního řádu hodnota t_x nezávisí na počáteční koncentraci reaktantu, což je zásadní rozdíl oproti reakcím řádu $n \neq 1$. Dosadíme-li do rovnice **157** za $x = 1/2$ (polovina původního množství látky zbývá), dostáváme pro tzv. poločas reakce $t_{1/2}$ jednoduchý vztah $t_{1/2} = (\ln 2) / (a \cdot k)$.

Položíme-li $a = b = 1$, platí pro zde uvažovanou reakci stechiometrická rovnice $A \rightarrow B$. Upravte v tomto smyslu všechny vztahy, které jsme v této kapitole odvodili a proveďte dále tyto záměny: Reakční rychlost nahraďte aktivitou A definovanou rovnicí **9**, rychlostní konstantu k transmutační konstantou λ a koncentraci látky A počtem atomů jistého radionuklidu N . Zjistíte, že získáte stejné vztahy, které jsme uvedli či odvodili v kap. 1.4.2. V daném případě budou popisovat radioaktivní přeměnu nuklidu A na nuklid B. Bude-li nuklid B stabilní (nebude se dále měnit), potom pro počet jeho atomů N_B v čase t bude po provedení příslušných změn platit vztah, který jsme výše odvodili pro okamžitou koncentraci látky B c_B . Formálně stejné vztahy mezi libovolnými veličinami X a Y naleznete vždy, je-li změna X podle Y , tj. dX / dY , přímo úměrná aktuální hodnotě veličiny X . Podobných analogií

mezi složitějšími radioaktivními přeměnami a kombinovanými chemickými reakcemi prvního řádu je více. Dále na ně pouze upozorníme a bude užitečné, věnujete-li jim hlubší pozornost.

9.3.3 DVĚ PARALELNÍ REAKCE PRVNÍHO ŘÁDU.

Uvažme soustavu obsahující výchozí látku A, ve které probíhají dvě paralelní (souběžné) reakce prvního řádu dle následujících stechiometrických rovnic a náleží jim dále uvedené parametry:

<i>Reakce.</i>	<i>Rychlostní konstanta.</i>	<i>Rychlost reakce.</i>	<i>Počáteční koncentrace složek v čase $t = 0$.</i>
$a_B A \rightarrow b B$	k_B	$r_B = d\xi_{MB}/dt = k_B \cdot c_A$	$c_A = {}^0c_A$ $c_B = {}^0c_B$
$a_C A \rightarrow c C$	k_C	$r_C = d\xi_{MC}/dt = k_C \cdot c_A$	$c_C = {}^0c_C$

Jde o nejjednodušší případ simultánních reakcí, o případ dvou paralelních reakcí prvního řádu. Nejprve najdeme závislost koncentrace látky A na čase. Ta zaniká ve dvou reakcích a pro celkovou rychlost jejího zániku musí dle rovnice 143 platit rovnice 158:

$$\frac{dc_A}{dt} = -(a_B \cdot r_B + a_C \cdot r_C) = -(a_B \cdot k_B + a_C \cdot k_C) \cdot c_A \quad 158$$

Postup integrace je zcela stejný s tím, který byl podrobně vysvětlen v minulé kapitole a nebudeme jej zde blíže rozepisovat. Připomeneme pouze integrační meze: Pro $t = 0$ je $c_A = {}^0c_A$, horními mezemi jsou t a c_A . Hledaná závislost má pak tvar 159:

$$c_A = {}^0c_A \cdot e^{-(a_B \cdot k_B + a_C \cdot k_C) \cdot t} \quad 159$$

Jde tedy o stejnou rovnici, jakou jsme odvodili v minulé kapitole:

$$c_A = {}^0c_A \cdot e^{-k \cdot t}$$

Pouze konstanta v exponentu je složitější, neboť skládá rychlostní konstanty a stechiometrické koeficienty dvou reakcí. Pro rychlost vzniku produktu B musí platit:

$$\frac{dc_B}{dt} = b \cdot r_B = b \cdot k_B \cdot c_A$$

Tuto rovnici vydělíme rovnicí 158, separujeme proměnné c_A a c_B a dostáváme:

$$dc_B = \frac{-b \cdot k_B}{a_B \cdot k_B + a_C \cdot k_C} \cdot dc_A$$

Elementární integrace v mezích 0c_A až c_A a 0c_B až c_B vede k rovnici pro časovou závislost koncentrace produktu B, kterou pouhou záměnou indexů a koeficientů převedeme na analogickou rovnici pro produkt C:

$$c_B = \frac{b \cdot k_B}{a_B \cdot k_B + a_C \cdot k_C} \cdot ({}^0c_A - c_A) + {}^0c_B \quad c_C = \frac{c \cdot k_C}{a_B \cdot k_B + a_C \cdot k_C} \cdot ({}^0c_A - c_A) + {}^0c_C$$

Samozřejmě, do každé z těchto rovnic se žádá dosadit za c_A dle rovnice 159. Neučiníme tak, neboť toho na tomto místě k ničemu nepotřebujeme. Z hlediska časové závislosti složení je tímto soustava plně popsána. Dále si povšimněte: Poměr reakčních rychlostí a tedy i poměr rychlostí vzniku obou produktů nezávisí na čase, neboť $r_B/r_C = k_B/k_C$. Proto i poměr přírůstků koncentrací produktů za dobu t (v případě nulových počátečních koncentrací produktů i poměr jejich okamžitých koncentrací) bude stále stejný ve smyslu rovnice 160:

$$\frac{c_B - {}^0c_B}{c_C - {}^0c_C} = \frac{k_B \cdot a_B}{k_C \cdot a_C} \quad 160$$

Připomenete-li si rovnici **157** s následujícím komentářem, zajisté sami snadno odvodíte vztah **161** mezi celkovým (efektivním) poločasem zániku látky A T_A v obou paralelních reakcích a mezi poločasy jejího zániku (T_B, T_C) v každé z nich zvlášť:

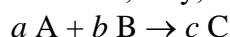
$$T_A = \frac{\ln 2}{a_B \cdot k_B + a_C \cdot k_C} = \frac{T_B \cdot T_C}{T_B + T_C} \quad \mathbf{161}$$

Jak je vidět, i v případě dvou paralelních reakcí prvního řádu jejich poločasy ani celkový (efektivní) poločas T_A nezávisí na počáteční koncentraci výchozí látky. Rovněž zde můžeme položit $a_B = a_C = b = c = 1$ a provést substituce definované v závěru minulé kapitoly. Dostaneme tak vztahy plně vystihující kinetiku duální radioaktivní přeměny nuklidu A na nuklidy B a C. Jde o případy, kdy mateřský nuklid A podléhá dvěma různým přeměnám současně. Jako jeden z mnoha možných příkladů může posloužit nuklid ^{138}La , který se ze 30 % mění emisí negatronu (částice β^-) na ^{138}Ce a současně ze 70 % záchytem elektronu (proces EZ) na nuklid ^{138}Ba .

9.4 REAKCE ZAHHRNUJÍCÍ VÍCE REAKTANTŮ.

9.4.1 REAKCE DVOU REAKTANTŮ, ŘÁD $n = 2$.

Vyšetříme nyní reakci probíhající dle následující stechiometrické rovnice, která je prvního řádu vzhledem ke každému reaktantu, tedy, celkového řádu $n = 2$:



Počáteční podmínky: V čase $t = 0$ platí, $c_A = {}^0c_A$, $c_B = {}^0c_B$, $c_C = {}^0c_C$ a rychlostní konstanta reakce je k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$). V tomto případě bude výhodnější pracovat v termínech molaritního rozsahu reakce ξ_M , přičemž pro $t = 0$ samozřejmě platí $\xi_M = 0$.

Dle rovnic 144 pro okamžité koncentrace reaktantů a produktu můžeme psát bilanci **162**:

$$c_A = {}^0c_A - a \cdot \xi_M \qquad c_B = {}^0c_B - b \cdot \xi_M \qquad c_C = {}^0c_C + c \cdot \xi_M \quad \mathbf{162}$$

Protože jsou dílčí reakční řády rovny jedné, bude mít dle rovnice **151** diferenciální kinetická rovnice tvar **163**, který separaci proměnných přejde na rovnici **164**:

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = k \cdot ({}^0c_A - a \cdot \xi_M) \cdot ({}^0c_B - b \cdot \xi_M) \quad \mathbf{163}$$

$$\frac{d\xi_M}{({}^0c_A - a \cdot \xi_M) \cdot ({}^0c_B - b \cdot \xi_M)} = k \cdot dt \quad \mathbf{164}$$

Rovnici **164** zintegrujeme po rozkladu levé strany na částečné zlomky. Jde o zlomky, v jejichž čitateli jsou konstanty (X, Y) a jmenovatelem je vždy jeden z činitelů skládajících jmenovatel levé strany r. **164**. Tedy:

$$\frac{1}{({}^0c_A - a \cdot \xi_M) \cdot ({}^0c_B - b \cdot \xi_M)} = \frac{X}{{}^0c_A - a \cdot \xi_M} + \frac{Y}{{}^0c_B - b \cdot \xi_M}$$

$$\frac{1}{({}^0c_A - a \cdot \xi_M) \cdot ({}^0c_B - b \cdot \xi_M)} = \frac{X \cdot {}^0c_B - X \cdot b \cdot \xi_M + Y \cdot {}^0c_A - Y \cdot a \cdot \xi_M}{({}^0c_A - a \cdot \xi_M) \cdot ({}^0c_B - b \cdot \xi_M)}$$

Porovnáme nyní čitatele zlomků na levé a pravé straně rovnice. Protože je čítec levé strany roven jedné a neobsahuje proměnnou ξ_M , musí být část čitatele pravé strany obsahující ξ_M rovna nule. Pro konstanty X a Y tak dostaneme následující dvě rovnice, ze kterých je vyjádříme:

$$X \cdot b + Y \cdot a = 0$$

$$Y \cdot {}^0c_A + X \cdot {}^0c_B = 1$$

$$X = \frac{a}{a \cdot {}^0c_B - b \cdot {}^0c_A} \quad Y = \frac{b}{b \cdot {}^0c_A - a \cdot {}^0c_B}$$

Potom můžeme psát:

$$\int_0^{\xi_M} \frac{d\xi_M}{({}^0c_A - a \cdot \xi_M) \cdot ({}^0c_B - b \cdot \xi_M)} =$$

$$= \frac{a}{{}^0c_B \cdot a - {}^0c_A \cdot b} \cdot \int_0^{\xi_M} \frac{d\xi_M}{({}^0c_A - a \cdot \xi_M)} + \frac{b}{{}^0c_A \cdot b - {}^0c_B \cdot a} \cdot \int_0^{\xi_M} \frac{d\xi_M}{({}^0c_B - b \cdot \xi_M)} = k \cdot \int_0^t dt$$

Po integraci, započtení mezí a nezbytných úpravách dostaneme rovnici **165**. S přihlídnutím k bilančním rovnicím **162** ji zároveň přepíšeme pomocí okamžitých koncentrací výchozích látek do pravděpodobně „nejčitelnější“ formy **166**:

$$\frac{1}{{}^0c_A \cdot b - {}^0c_B \cdot a} \cdot \ln \frac{({}^0c_A - a \cdot \xi_M) \cdot {}^0c_B}{({}^0c_B - b \cdot \xi_M) \cdot {}^0c_A} = k \cdot t \quad \mathbf{165}$$

$$\frac{1}{{}^0c_A \cdot b - {}^0c_B \cdot a} \cdot \ln \frac{{}^0c_A \cdot {}^0c_B}{c_B \cdot {}^0c_A} = k \cdot t \quad \mathbf{166}$$

Z rovnice **165** pak explicitně vyjádříme uskutečněný molaritní rozsah reakce ξ_M :

$$\xi_M = \frac{{}^0c_A \cdot {}^0c_B \cdot (1 - e^{-Qt})}{{}^0c_B \cdot a - {}^0c_A \cdot b \cdot e^{-Qt}} \quad \text{kde } Q = k \cdot ({}^0c_A \cdot b - {}^0c_B \cdot a) = \text{const.} \quad \mathbf{167}$$

Tím je soustava kineticky zcela popsána. Stačí dosadit za ξ_M do bilančních rovnic **162**, čímž získáme hledané závislosti $c_A = c_A(t)$, $c_B = c_B(t)$ a $c_C = c_C(t)$. Pokud chceme přímo nalézt funkce $c_A(t)$ a $c_B(t)$ na základě rovnice **166**, potřebujeme ještě jednu nezávislou rovnici. Tu získáme z látkové bilance dle rovnice **145**:

$$a \cdot ({}^0c_B - c_B) = b \cdot ({}^0c_A - c_A) \quad \mathbf{168}$$

Soustavu rovnic **166** a **168** pak vyřešíme vzhledem k c_A a c_B . Známe-li tyto závislosti, je nalezení závislosti $c_C(t)$ otázkou elementární stechiometrie, protože dle rovnic **145** platí:

$$c_C = {}^0c_C + ({}^0c_A - c_A) \cdot c/a \quad c_C = {}^0c_C + ({}^0c_B - c_B) \cdot c/b$$

Z rovnice **167** je vidět, že nalezené řešení splňuje tyto základní požadavky:

- V čase $t = 0$ platí $\xi_M = 0$, což jsme při integraci kinetické rovnice předpokládali.
- Maximální hodnotu, které může ξ_M dosáhnout, najdete provedením limity ξ_M pro čas rostoucí nad všechny meze ($t \rightarrow \infty$). Platí-li pro konstantu Q v rovnici **167** $Q > 0$ (tj. látka A je ve stechiometrickém nadbytku), dostaneme $\xi_M = {}^0c_B / b$, což odpovídá uskutečněnému rozsahu reakce, kdy byla stechiometricky deficitní látka B úplně spotřebována. Při $Q < 0$ je situace opačná a pro ξ_M dostaneme $\xi_M = {}^0c_A / a$.

Z rovnic **167** a **168** je zřejmé, že mají smysl pouze tehdy, platí-li $b \cdot {}^0c_A \neq a \cdot {}^0c_B$, tedy, je-li počáteční složení soustavy nestechiometrické. Jestliže $b \cdot {}^0c_A = a \cdot {}^0c_B$, přičemž zároveň $a \neq b$ potom platí pro okamžité koncentrace reaktantů vyjádřené pomocí ξ_M a 0c_A následující vztahy:

$$c_A = {}^0c_A - a \cdot \xi_M \quad c_B = {}^0c_B - b \cdot \xi_M = c_A = ({}^0c_A / a - \xi_M) \cdot b$$

Dosazením do rovnice **151**, separací proměnných a úpravami získáme snadno integrovatelnou diferenciální kinetickou rovnici tohoto tvaru:

$$\int_0^{\xi_M} \left(\frac{{}^0c_A}{a} - \xi_M \right)^{-2} \cdot d\xi_M = k \cdot a \cdot b \cdot \int_0^t dt$$

Pro závislost ξ_M na čase odtud plyne jednoduchá rovnice **169**. Tu můžeme záměnou indexů a stechiometrických koeficientů přepsat pomocí počáteční koncentrace látky B 0c_B , jak je naznačeno níže. Sami jistě dokážete, že jde o ekvivalentní vztahy, uvědomíte-li si, že současně platí $b \cdot {}^0c_A \neq a \cdot {}^0c_B$.

$$\xi_M = \frac{{}^0c_A^2 \cdot k \cdot b \cdot t}{a \cdot (1 + {}^0c_A \cdot b \cdot k \cdot t)} = \frac{{}^0c_B^2 \cdot k \cdot a \cdot t}{b \cdot (1 + {}^0c_B \cdot a \cdot k \cdot t)} \quad \mathbf{169}$$

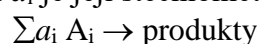
Tím je závislost složení soustavy na čase plně popsána, sami snadno z bilančních rovnic **162** napíšete vztahy pro okamžité koncentrace všech složek a dokážete, že řešení vyhovuje všem podmínkám diskutovaným výše.

Zbývá ještě posoudit případ stechiometrické směsi kdy $b \cdot {}^0c_A = a \cdot {}^0c_B$, přičemž současně platí $a = b$ - tj. stechiometrické koeficienty reaktantů jsou stejné. Potom jsou ovšem stejné i jejich počáteční koncentrace (tj. ${}^0c_A = {}^0c_B$). Nebudeme se zde touto soustavou blíže zabývat, její kinetický popis vyplyne z rozboru obecné reakce zahrnující větší počet výchozích látek, jejichž počáteční koncentrace jsou stejné (kap. 9.4.3).

Principy práce s kinetickými rovnicemi shrnuté v této kapitole lze použít i pro popis reakcí s větším počtem reaktantů za předpokladu, že, podobně jako zde, jsou dílčí řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám rovny jedné. Není-li tato podmínka splněna, je integrace rovnic obvykle výrazně složitější.

9.4.2 ZDÁNLIVÉ SNÍŽENÍ ŘÁDU REAKCE, PSEUDOMONOMOLEKULARITA.

Uvažme reakci libovolného počtu reaktantů, kterou obecně zapíšeme následující rovnicí, kde A_i je i -tá výchozí látka a a_i je její stechiometrický koeficient:



Dílčí reakční řády n_i vzhledem k reaktantům mohou mít jakoukoliv hodnotu (nemusí být rovny jedné) a pro řád reakce platí $n = \sum n_i$. Bude-li např. počáteční koncentrace j -té složky tak vysoká, že se ani po spotřebování ostatních reaktantů významně nezmění, můžeme potom její okamžitou koncentraci považovat za konstantní a položit ji rovnou koncentraci počáteční: $c_j = {}^0c_j$. Pro reakční rychlost tedy můžeme dle rovnice **151** psát:

$$r = k \cdot \prod_i c_i^{n_i} = k \cdot {}^0c_j^{n_j} \cdot \prod_{i \neq j} c_i^{n_i}$$

Výraz $k \cdot {}^0c_j^{n_j}$ je ovšem konstantní a na rovnici lze pohlížet jako na kinetickou rovnici reakce, které náleží rychlostní konstanta $k^* = k \cdot {}^0c_j^{n_j}$ a jejíž reakční řád je $n^* = n - n_j = \sum n_i - n_j$.

Ačkoliv jde pouze o zdánlivé snížení řádu, které nemění nic na podstatě reakce, přijatá aproximace $c_j = {}^0c_j$ výrazně zjednodušuje kinetický popis. Proto se této skutečnosti při experimentech často hojně využívá a aplikují se významně vyšší počáteční koncentrace jednoho i více reaktantů. V druhém případě se reakční řád zdánlivě snižuje o součet dílčích řádů látek, které jsou ve významném nadbytku a lze pro ně přijmout již zmíněnou aproximaci $c_j = {}^0c_j$. Osvětlíme nyní tuto záležitost blíže na příkladu reakce druhého řádu.

Vyšetříme stejnou reakci jako v minulé kapitole, která je prvního řádu vzhledem k oběma reaktantům a celkově řádu druhého:



Počáteční podmínky: Počáteční koncentrace složek jsou 0c_A , 0c_B a 0c_C a rychlostní konstanta reakce je k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$). Necht' je látka B ve velkém nadbytku (${}^0c_B \gg {}^0c_A$). Pro její okamžitou koncentraci potom v každém časovém okamžiku platí: $c_B = {}^0c_B = \text{const}$. Dle

rovnice **143** vyjádříme reakční rychlost prostřednictvím okamžité koncentrace látky A, dosadíme do rovnice **151**, separujeme proměnné a integrujeme jak naznačeno:

$$r = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot {}^0c_B \cdot c_A \qquad \int_{{}^0c_A}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -k \cdot a \cdot {}^0c_B \cdot \int_0^t dt$$

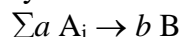
Po započtení mezí a odlogaritmování dostáváme závislost $c_A = c_A(t)$ ve tvaru **170**:

$$c_A = {}^0c_A \cdot e^{-k \cdot a \cdot {}^0c_B \cdot t} \qquad \mathbf{170}$$

Jde o téměř stejnou rovnici, kterou jsme v kapitole 9.3.1 odvodili pro reakce prvního řádu. Liší se pouze exponentem, který obsahuje navíc činitel 0c_B . Ten je ale konstantní a na uvažovanou reakci lze formálně pohlížet jako na reakci řádu prvního, které náleží rychlostní „pseudokonstanta“ $k \cdot a \cdot {}^0c_B$, jejíž hodnota ovšem závisí na 0c_B . Řídí-li se za těchto okolností reakce vyššího řádu kinetikou řádu prvního, říkáme, že probíhá v pseudomonomolekulárním režimu. Vše, co bylo řečeno v kap. 9.3.1 o kinetice zániku látky A a vzniku produktu B platí v plné míře pro látku A a produkt C ve zde uvažované reakci. V odvozených vztazích je pouze třeba substituovat odpovídajícím způsobem rychlostní konstantu. Nebudeme se touto soustavou proto blíže zabývat.

9.4.3 REAKCE ŘÁDU n PŘI STEJNÝCH KONCENTRACÍCH REAKTANTŮ.

Mějme reakci zahrnující větší počet výchozích látek kde každé z nich náleží stejný stechiometrický koeficient a , ale dílčí řády reakce vzhledem k nim (n_i) jsou obecně různé:



Rovnost stechiometrických koeficientů má za následek, že si jsou okamžité rychlosti zániku reaktantů v každém čase rovny. Tím se kinetický popis soustavy sice zjednoduší, ale při předpokládané různosti dílčích reakčních řádů může být získání kinetické rovnice v integrálním tvaru značně obtížné (viz závěr kap. 9.4.1). Budou-li však navíc stejné počáteční koncentrace všech reaktantů 0c_i , budou v každém čase stejné i jejich okamžité koncentrace c_i . Je tomu tak proto, že stejná počáteční množství reaktantů klesají stejnými rychlostmi bez ohledu na rozdílnost dílčích reakčních řádů. Ta by se projevila např. tehdy, kdybychom sledovali závislost počáteční reakční rychlosti na počáteční koncentraci jednotlivých reaktantů. Změna počáteční koncentrace řekněme i -tého reaktantu při stejných koncentracích zbývajících látek by indukovala jinou změnu počáteční rychlosti, než analogická změna počáteční koncentrace j -tého reaktantu, vůči němuž je dílčí řád reakce jiný. V uvažovaném systému tedy budou závislosti $c_i(t)$ pro všechny reaktanty stejné, což znamená, že závislostí $c_i(t)$ pro libovolně zvolený reaktant je úplně popsáno okamžité složení celé soustavy. Zvolme k tomuto účelu například výchozí látku A, za každé c_i v rovnici **151** dosadíme c_A a získáme následující vztah:

$$r = k \cdot \prod_i c_i^{n_i} = k \cdot \prod_i c_A^{n_i} = k \cdot c_A^{\sum n_i} = k \cdot c_A^n$$

Vyjádříme-li reakční rychlost pomocí okamžité koncentrace látky A (viz rov. **143**), dostaneme rovnici **171**:

$$r = \frac{d\xi_M}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n \qquad \mathbf{171}$$

Ta je však shodná s rovnicí **153**, kterou jsme v kap. 9.3.1 napsali pro případ jediného reaktantu A vstupujícího do reakce n -tého řádu. Proto bude i její integrovaná forma **172** totožná s rovnicí **155** uvedenou tamtéž:

$$c_A = \sqrt[n]{{}^0c_A^{1-n} + a \cdot k \cdot t \cdot (n-1)} \qquad \mathbf{172}$$

Tedy: Co platí pro látku A v reakci $a A \rightarrow b B$, to platí i pro každý reaktant zde diskutované reakce $\sum a A_i \rightarrow b B$. Je to logické. Protože si jsou koncentrace reaktantů stále rovny, můžeme druhou reakci formálně přepsat jako $a \sum A_i \rightarrow b B$, kde $\sum A_i$ je hypotetickou „molekulou“ tentokrát již jediného reaktantu. Potom pro „reaktant“ $\sum A_i$ platí tytéž vztahy, jako pro reaktant A v reakci $a A \rightarrow b B$ a samozřejmě musí stejné vztahy platit rovněž pro každý reaktant A_i . Z rovnice **172** je dále zřejmé, že má smysl jen tehdy, liší-li se celkový řád reakce od jedné ($n \neq 1$). Pokud je $n = 1$, přechází problém po „nahrazení“ všech reaktantů reaktantem A na problém reakce prvního řádu $a A \rightarrow b B$, kterým jsme se zabývali v kapitole 9.3.2. Vše, co jsme v kapitolách 9.3.1 a 9.3.2 řekli o reaktantu A a produktu B platí beze změny, včetně odvozených rovnic, pro každý reaktant A_i a produkt B v reakci $\sum a A_i \rightarrow b B$. Nebudeme se proto tímto případem dále zabývat.

Dosadíte-li do rovnice **172** za řád reakce $n = 2$, dostanete rovnici pro okamžité koncentrace reaktantů zanikajících v reakci druhého řádu $a A + b B \rightarrow c C$ za podmínek $a = b$ a ${}^0c_A = {}^0c_B$. To je zároveň řešení případu, na který jsme upozornili v závěru kapitoly 9.4.1.

9.5 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Příklad 1

Jednoduché reakci prvního řádu $A \rightarrow B$ náleží poločas $t_{1/2} = 250$ s. Vypočítejte počáteční reakční rychlost 0r , reakční rychlost r_{150} v čase 150 s, reakční rychlost $r_{1/2}$ v poločase reakce a průměrnou reakční rychlost r_p v časovém intervalu 150 - 500 s. Počáteční koncentrace reaktantu činila ${}^0c_A = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Řešení:

a) Nejprve dle vztahu **157** vypočteme z reakčního poločasu rychlostní konstantu reakce:

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 250 = 2,77 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b) Dle rovnice **151** pro okamžitou reakční rychlost zde sledované reakce platí $r = d\xi_M / dt = k \cdot c_A$. Pro počáteční rychlost tedy můžeme psát:

$${}^0r = k \cdot {}^0c_A = 2,77 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00 \cdot 10^{-2} = \mathbf{2,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

c) Abychom vypočítali hodnotu rychlosti r_{150} , potřebujeme znát koncentraci reaktantu c_A v čase 150 s. Tu nalezneme snadno ze vztahu, který jsme odvodili v kapitole 9.3.2:

$$\begin{aligned} c_A &= {}^0c_A \cdot \exp(-k \cdot t) = 8,00 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-2,77 \cdot 10^{-3} \cdot 150) = \\ &= 8,00 \cdot 10^{-2} \cdot 0,660 = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Pro hledanou rychlost r_{150} pak můžeme psát:

$$r_{150} = k \cdot c_A = 2,77 \cdot 10^{-3} \cdot 5,28 \cdot 10^{-2} = \mathbf{1,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Samozřejmě bychom mohli hodnotu r_{150} vypočítat jako $r_{150} = {}^0r \cdot \exp(-k \cdot 150)$. Explicitní vyjádření hodnoty c_A v čase 150 s však usnadní řešení poslední části úlohy.

d) Protože reaktant vstupuje do reakce se stechiometrickým faktorem 1, není třeba reakční rychlost $r_{1/2}$ v poločase nijak zvláště počítat, neboť okamžitá koncentrace reaktantu je právě polovinou koncentrace počáteční:

$$r_{1/2} = k \cdot c_A = k \cdot {}^0c_A / 2 = {}^0r / 2 = 2,22 \cdot 10^{-4} / 2 = \mathbf{1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

e) Průměrná reakční rychlost je dána vztahem $r_p = \Delta \xi_M / \Delta t = (\xi_{M2} - \xi_{M1}) / (t_2 - t_1)$, kde $\xi_{M1,2}$ jsou hodnoty uskutečněného molaritního rozsahu reakce v časech t_1 a t_2 (viz kapitola 9.1). Pro změnu $\Delta \xi_M$ v našem případě platí: $\Delta \xi_M = \xi_{M2} - \xi_{M1} = c_{A1} - c_{A2}$. K výpočtu průměrné reakční rychlosti dle zadání tedy potřebujeme znát koncentraci reaktantu v časech 150 a 500 s. První z nich jsme již vypočítali v části řešení c): $c_{A1} = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Čas 500 s odpovídá dvěma

poločasům reakce, koncentrace reaktantu proto bude právě čtvrtinou jeho počáteční koncentrace a můžeme tedy psát: $c_{A2} = c_{A1} / 4 = 8,00 \cdot 10^{-2} / 4 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Nyní již snadno vypočítáme hledanou průměrnou rychlost:

$$r_p = (c_{A1} - c_{A2}) / (t_2 - t_1) = (5,28 \cdot 10^{-2} - 2,00 \cdot 10^{-2}) / (500 - 150) = \mathbf{9,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Závěr: Hledaným reakčním rychlostem náleží tyto hodnoty: ${}^0 r = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $r_{150} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $r_{1/2} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $r_p = 9,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Příklad 2

Látka A vstupuje do dvou paralelních reakcí prvního řádu, v nichž zaniká s efektivním (pozorovaným) poločasem $T_e = 112 \text{ s}$.



Rychlostní konstanta první reakce má při určité teplotě hodnotu $k_1 = 4,60 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty druhé reakce k_2 , která jí náleží za stejných podmínek.

Řešení:

Jde o případ dvou paralelních reakcí prvního řádu vycházejících z jediného reaktantu, který jsme vyšetřili v kapitole 9.3.3. Je třeba mít na zřeteli, že rychlost zániku látky A v druhé reakci je, díky stechiometrii, dvojnásobkem její reakční rychlosti. Jinak bychom snadno nesprávně našli dvojnásobnou hodnotu k_2 . Potom, aniž bychom odvozovali vztah potřebný k výpočtu k_2 , můžeme podle rovnice **161** pro hledanou konstantu k_2 psát:

$$k_2 = (\ln 2 - T_e \cdot k_1) / 2 \cdot T_e = (\ln 2 - 112 \cdot 4,60 \cdot 10^{-3}) / 2 \cdot 112 = \mathbf{7,73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

Závěr: Rychlostní konstanta druhé reakce má hodnotu $k_2 = 7,73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Příklad 3

O látku A si konkurují dvě paralelní reakce, přičemž první z nich je prvního řádu a náleží jí rychlostní konstanta $k_1 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Druhá reakce, která probíhá mezi látkou A a látkou B, je prvního řádu vzhledem ke každému reaktantu a její rychlostní konstanta činí $k_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Počáteční koncentrace reaktantů byly následující: ${}^0 c_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a ${}^0 c_B = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jaké budou molární zlomky produktů x_C a x_D v jejich směsi, která byla z původní reakční směsi odseparována po úplném zreagování reaktantu A? V čase $t = 0$ nebyly v soustavě přítomny žádné produkty, objem soustavy je konstantní.

Řešení:

Obecné řešení případu dvou paralelních reakcí tohoto typu není příliš snadné. Nabízí se však možnost využít nápadně velkého rozdílu počátečních koncentrací reaktantů, který naznačuje, že by druhá reakce mohla probíhat v pseudomonomolekulárním režimu a simulovat kinetiku reakcí prvního řádu, jak jsme ukázali v kapitole 9.4.2. Ze zadání vidíme: Kdyby **všechna** látka A zreagovala výlučně s látkou B, počáteční koncentrace látky B by klesla asi o 0,8 %. Ve skutečnosti však bude tento pokles ještě menší, neboť část látky A se spotřebuje v první reakci. Předpoklad pseudokinetiky prvního řádu je u druhé reakce tedy oprávněný, a ta bude formálně probíhat jako reakce prvního řádu s rychlostní konstantou $k^* = k_2 \cdot {}^0 c_B$, neboť ${}^0 c_B$ je po celou dobu přijatelně konstantní. Tím se problém redukuje na soustavu dvou paralelních reakcí prvního řádu vycházejících z jediného reaktantu A, který jsme popsali v kapitole 9.3.3. Tam jsme ukázali (viz rovnice **160**), že v případě nepřítomnosti produktů na počátku reakce je poměr jejich látkových množství (též poměr koncentrací, je-li konstantní objem, což předpokládáme) v každém časovém okamžiku roven poměru rychlostí jejich vzniku, který je

v tomto případě v čase konstantní. Pro rychlosti reakcí, které jsou zde totožné s rychlostmi vzniku produktů, neboť obě látky vznikají se stechiometrickým koeficientem 1, můžeme psát:

$$r_1 = k_1 \cdot c_A \qquad r_2 = k^* \cdot c_A = k_2 \cdot {}^0c_B \cdot c_A$$

Uvážíme-li podmínky zadání a vše svrchu řečené, pro poměr koncentrací produktů c_C / c_D , jakož i pro poměr jejich látkových množství ve výsledné směsi n_C / n_D musí platit:

$$\begin{aligned} c_C / c_D = n_C / n_D = r_1 / r_2 = k_1 / (k_2 \cdot {}^0c_B) &= 8,0 \cdot 10^{-3} / (3,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2) = 8,0 / 3,6 = \\ &= [8,0 / (8,0 + 3,6)] / [3,6 / (8,0 + 3,6)] = (8,0 / 11,6) / (3,6 / 11,6) = \mathbf{0,69 / 0,31} \end{aligned}$$

Odtud netěžko uzavřít: Molárním zlomkům produktů v jejich směsi náleží po skončení reakce hodnoty $x_C = 0,69$ a $x_D = 0,31$.

Závěr: Molární zlomky produktů po skončení reakce jsou $x_C = 0,69$ a $x_D = 0,31$. Stejně hodnoty bychom našli, kdybychom produkty separovali kdykoliv během reakce, neboť poměr rychlostí jejich vzniku je stále stejný.

Příklad 4

Rychlostní konstanta reakce $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ má při teplotě 25 °C hodnotu $k = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Jaký je poločas neutralisace silné kyseliny silnou zásadou $t_{1/2}$, jestliže v okamžiku smísení byly koncentrace obou látek stejné a činily $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$?

Řešení:

Z rozměru rychlostní konstanty je zřejmé, že se jedná o reakci druhého řádu $n = 2$. Vliv autoionisace vody a případné hydrolyzy vznikající soli na koncentrace reagujících iontů není třeba uvažovat, neboť koncentrace iontů pocházejících z autoionisace je minimálně o tři řády nižší než počáteční koncentrace reaktantů a sůl silné kyseliny a silné zásady hydrolyze nepodléhá. Počáteční koncentrace oxoniových a hydroxidových iontů 0c_i jsou tedy stejné a rovnají se koncentraci obou látek v okamžiku smísení: ${}^0c_i = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Protože oba ionty zanikají se stejným stechiometrickým koeficientem $a = 1$, budou v každém časovém okamžiku stejné i jejich okamžité koncentrace c_i . Jedná se tedy o soustavu, kterou jsme v obecnější formě pro libovolný počet reaktantů vyšetřili v kapitole 9.4.3. Tam jsme též ukázali, že časové závislosti koncentrací reaktantů jsou identické s časovou závislostí koncentrace jediného reaktantu zanikajícího v reakci téhož řádu (viz kapitola 9.3.1). Proto i pro charakteristický čas zde sledované reakce (charakteristický čas zániku reagujících iontů) musí platit rovnice **156**:

$$t_x = {}^0c_i^{1-n} \cdot \frac{x^{1-n} - 1}{a \cdot k \cdot (n-1)}$$

Dosadíme do rovnice $a = 1$, $n = 2$ a $x = 1/2$, neboť v poločase platí $x = c_i / {}^0c_i = 1/2$ a pro hodnotu $t_{1/2}$ dostáváme:

$$t_{1/2} = {}^0c_i^{1-2} \cdot \frac{(\frac{1}{2})^{1-2} - 1}{k \cdot (2-1)} = \frac{1}{{}^0c_i \cdot k} = \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3 \cdot 10^{11}} = \mathbf{7,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}}$$

Závěr: Při počáteční koncentraci oxoniových a hydroxidových iontů $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a teplotě 25 °C je poločas neutralizační reakce $7,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

Příklad 5

Bromičnanové a bromidové ionty poskytují reakci v kyselém prostředí elementární brom (tzv. obrácená disproportionace):



Při konstantní teplotě byla sledována závislost počáteční rychlosti reakce 0r (reakční rychlost v čase $t = 0$) na počátečním složení reakční směsi. Výsledky čtyř experimentů jsou shrnuty v následující tabulce, kde symbol 0c označuje počáteční koncentraci příslušného reaktantu. Najděte z těchto dat dílčí reakční řády, celkový řád reakce a rychlostní konstantu k za předpokladu, že se reakce řídí kinetickou rovnicí mocninného typu **151**.

Experiment	${}^0c(\text{BrO}_3^-)$ mol·l ⁻¹	${}^0c(\text{Br}^-)$ mol·l ⁻¹	${}^0c(\text{H}^+)$ mol·l ⁻¹	Měřená počáteční reakční rychlost (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,10	0,10	0,10	${}^0r_1 = 8,0 \cdot 10^{-4}$
2	0,20	0,10	0,10	${}^0r_2 = 1,6 \cdot 10^{-3}$
3	0,20	0,20	0,10	${}^0r_3 = 3,2 \cdot 10^{-3}$
4	0,10	0,10	0,20	${}^0r_4 = 3,2 \cdot 10^{-3}$

Řešení:

Vyjádříme počáteční rychlost uvažované reakce rovnicí **151**, kde symboly x , y a z znamenají dílčí reakční řády vzhledem k jednotlivým složkám:

$${}^0r = k \cdot [{}^0c(\text{BrO}_3^-)]^x \cdot [{}^0c(\text{Br}^-)]^y \cdot [{}^0c(\text{H}^+)]^z$$

Z poměru počátečních rychlostí získaných v experimentech, které se například liší počáteční koncentrací bromičnanových iontů, zatímco koncentrace ostatních reaktantů jsou stejné, nalezneme dílčí řád reakce x . Obdobně postupujeme i v dalších případech:

$$\frac{{}^0r_2}{{}^0r_1} = \frac{k \cdot [{}^0c(\text{BrO}_3^-)_2]^x \cdot [{}^0c(\text{Br}^-)_2]^y \cdot [{}^0c(\text{H}^+)_2]^z}{k \cdot [{}^0c(\text{BrO}_3^-)_1]^x \cdot [{}^0c(\text{Br}^-)_1]^y \cdot [{}^0c(\text{H}^+)_1]^z} = \frac{[{}^0c(\text{BrO}_3^-)_2]^x}{[{}^0c(\text{BrO}_3^-)_1]^x}$$

Po dosazení dostáváme: ${}^0r_2 / {}^0r_1 = 1,6 \cdot 10^{-3} / 8,0 \cdot 10^{-4} = [0,20 / 0,10]^x$, tedy $2 = 2^x$. Odtud jednoznačně plyne $x = 1$. Analogicky najdeme z poměru ${}^0r_3 / {}^0r_2$ řád reakce y vzhledem k bromidovým iontům a dostaneme $y = 1$. Konečně z poměru ${}^0r_4 / {}^0r_1$ získáme hodnotu $z = 2$. Pro celkový řád reakce tedy platí: $n = x + y + z = 4$.

Rychlostní konstantu nyní můžeme vypočítat z výsledků kteréhokoliv experimentu. Zvolíme-li k tomuto účelu experiment 1, dostaneme:

$$k = \frac{{}^0r_1}{{}^0c(\text{BrO}_3^-)_1 \cdot {}^0c(\text{Br}^-)_1 \cdot [{}^0c(\text{H}^+)_1]^2} = \frac{8,0 \cdot 10^{-4}}{0,10 \cdot 0,10 \cdot 0,10^2} = 8,0 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{l}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Sami se přesvědčete, že k témuž výsledku dojdete na základě dat z dalších experimentů.

Závěr: Dílčí reakční řády vzhledem k bromičnanovým a bromidovým iontům jsou rovny jedné, řád vzhledem k oxoniovým iontům je roven dvěma a celkový řád reakce je čtyři. Rychlostní konstantě náleží při teplotě vedení experimentů hodnota $8,0 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{l}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Příklad 6

Při konstantní teplotě T a konstantním objemu reaktoru V byla sledována kinetika rozkladu oxidu dusičného probíhajícího v plynné fázi dle následující rovnice:



Počáteční molární koncentrace N_2O_5 v čase $t = 0$ činila ${}^0c_A = 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a v soustavě nebyly přítomny žádné reakční produkty. V následující tabulce jsou shrnuty nalezené hodnoty okamžité koncentrace N_2O_5 v závislosti na čase t .

t (s)	50	100	200	300	400
c_A (mol·l ⁻¹)	0,0692	0,0500	0,0264	0,0130	0,00574

Rozhodněte, a) zda jde o reakci prvního či druhého řádu, b) určete její poločas $T_{1/2}$ a vypočítejte c) okamžitou koncentraci kyslíku c_O v čase $t = 2 \cdot T_{1/2}$.

Řešení:

a) Jde o bimolekulární reakci jediného reaktantu. Bude-li druhého řádu, musí pro ni platit rovnice **154a**, kde položíme $n = 2$, $a = 2$ (stechiometrický koeficient u N_2O_5 je roven dvěma) a $k = k_2$, kde k_2 ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) je rychlostní konstanta reakce druhého řádu. Dostaneme tak rovnice 1a a 1b, kde jsme explicitně vyjádřili rychlostní konstantu k_2 :

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + 2 \cdot k_2 \cdot t \quad 1a \quad \Rightarrow \quad k_2 = \frac{1}{2 \cdot t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} \right) \quad 1b$$

Půjde-li o reakci řádu prvního, můžeme dle vztahů v kapitole 9.3.2 psát rovnice 2a a 2b, kde k_1 (s^{-1}) je rychlostní konstanta reakce prvního řádu:

$$c_A = c_A^0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad 2a \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_A^0}{c_A} \quad 2b$$

Při posouzení řádu reakce bychom mohli postupovat následovně: Z rovnice 2a plyne, že pro případ $n = 1$ musí platit $\ln c_A = \ln c_A^0 - k_1 \cdot t$. Pro $n = 2$ platí rovnice 1b, z níž dostaneme $1/c_A = 2 \cdot k_2 \cdot t + 1/c_A^0$. Pro případ $n = 1$ je tedy závislost $\ln c_A = f(t)$ lineární, zatímco pro $n = 2$ bude lineární závislost $1/c_A = f(t)$. Vynesením experimentálních hodnot do grafu či provedením lineární regrese v souřadnicích $1/c_A - t$ resp. $\ln c_A - t$ zjistíme, která závislost splňuje podmínku linearity, čímž rozhodneme o řádu reakce. Z regrese zároveň vyplyne hodnota směrnice přímky, odkud snadno vypočítáme rychlostní konstantu.

Druhá možnost spočívá ve výpočtu hodnot rychlostních konstant dle rovnic 1b a 2b. Bude-li např. hodnota k_2 s časem kolísat v mezích přesnosti měření a konstanta k_1 vykazovat s časem jednoznačné změny mimo pásmo experimentálních chyb, znamená to, že je reakce řádu druhého. Pro instruktivnost tohoto přístupu jej zde použijeme. V následující tabulce jsou shrnuty hodnoty k_1 a k_2 vypočtené z experimentálních dat.

t (s)	50	100	200	300	400
c_A ($mol \cdot l^{-1}$)	0,0692	0,0500	0,0264	0,0130	0,00574
k_2 ($mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$)	$4,45 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$6,97 \cdot 10^{-2}$	$11,2 \cdot 10^{-2}$	$20,5 \cdot 10^{-2}$
k_1 (s^{-1})	$3,68 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-3}$
Průměrná hodnota rychlostní konstanty k_1 : $k_1 = 3,47 \cdot 10^{-3} s^{-1}$					

Odtud je vidět, že hodnoty k_2 s rostoucím časem a uskutečněným rozsahem reakce systematicky rostou. Hodnoty k_1 však kolísají kolem průměrné hodnoty $k_1 = 3,47 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ v rozmezí cca $\pm 5\%$. Experimentální chyba 5% je při stanovení rychlostní konstanty velmi přijatelná. Můžeme proto uzavřít: Uvažovaná reakce je prvního řádu a při dané teplotě jí náleží rychlostní konstanta $k_1 = 3,47 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

b) Pro poločas reakce dle rovnice **157** dostáváme:

$$T_{1/2} = \ln 2 / (a \cdot k) = 0,6932 / (2 \cdot 3,47 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{99,9 \text{ s}}$$

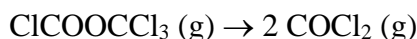
c) Protože na počátku reakce nebyl kyslík v soustavě přítomen, můžeme pro jeho koncentraci c_O v čase t : $c_O = (c_A^0 - c_A) / 2$ (viz též bilanční rovnice **145**). Jde tedy pouze o to, najít koncentraci oxidu dusičného c_A v čase $t = 2 \cdot T_{1/2}$. Uvědomíme-li si význam poločasu reakce, lze okamžitě psát: $c_A = c_A^0 / 4$. Pro koncentraci kyslíku pak dostáváme:

$$c_O = (c_A^0 - c_A) / 2 = c_A^0 \cdot (1 - 0,25) / 2 = c_A^0 \cdot (1 - 0,25) / 2 = 0,1000 \cdot 0,75 / 2 = \mathbf{3,750 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}}$$

Závěr: Rozklad oxidu dusičného probíhá jako reakce prvního řádu, které při teplotě T náleží rychlostní konstanta $k_1 = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a poločas 99,9 s. Po dvou poločasech bude koncentrace kyslíku v soustavě činit $3,750 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příklad 7

Rozklad chloromravenčanu trichlormethylnatého na fosgen probíhá v plynné fázi podle následující stechiometrické rovnice:



Kinetika reakce byla sledována v reaktoru konstantního objemu měřením závislosti tlaku soustavy P_s na čase t . V čase $t = 0$ nebyl v systému přítomen žádný fosgen, a tlak soustavy měl hodnotu ${}^0P_s = 2,004 \text{ kPa}$. Experiment byl veden při konstantní teplotě $t = 280 \text{ }^\circ\text{C}$. Výsledky měření jsou shrnuty v následující tabulce. Zjistěte z nich, jaký je řád reakce a vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty k při experimentální teplotě. Předpokládejte ideální chování plynné reakční směsi.

t (s)	51	206	454	751	1132	1575	2215
P_s (kPa)	2,064	2,232	2,476	2,710	2,969	3,197	3,452

Řešení:

Jak jsme ukázali v předešlém příkladě, k určení řádu reakce lze užít různých přístupů. I zde využijeme metody výpočtu rychlostní konstanty z jednotlivých experimentálních bodů a na základě její „konstantnosti“ posoudíme, nakolik je předpokládaný řád reakce pravděpodobný. V daném případě jde o monomolekulární reakci, a proto je předpoklad prvního řádu značně pravděpodobný. Pro přehlednost následujících vztahů budeme označovat chloromravenčan trichlormethylnatý symbolem A. Je-li vskutku jeho rozklad reakcí prvního řádu, potom musí pro rychlostní konstantu reakce k platit (viz kap. 9.3.2) následující vztah 1, kde 0c_A a c_A je počáteční a okamžitá molární koncentrace reaktantu:

$$k = \ln ({}^0c_A/c_A) / t \quad 1$$

Protože v čase $t = 0$ nebyl v soustavě přítomen žádný fosgen, je počáteční tlak soustavy roven počátečnímu tlaku reaktantu - tj. ${}^0P_s = {}^0P_A$. Pro počáteční a okamžitou molární koncentraci reaktantu plynou ze stavové rovnice ideálního plynu vztahy 2 a 3, kde symbol P_A označuje okamžitý parciální tlak reaktantu (viz též rovnice 50 v kap. 4.5):

$${}^0c_A = {}^0P_A \cdot 10^{-3} / R \cdot T \quad 2 \qquad c_A = P_A \cdot 10^{-3} / R \cdot T \quad 3$$

Nyní je třeba vyjádřit P_A pomocí okamžitého tlaku soustavy P_s . Ze stechiometrie reakce a skutečnosti, že na počátku byl v soustavě pouze reaktant, plyne rovnice 4:

$$P_A = {}^0P_A - P_s + {}^0P_s = 2 \cdot {}^0P_s - P_s \quad 4$$

K témuž výsledku byste dospěli na základě rovnice 150, kterou jsme odvodili pro obecnou reakci $a A + b B \rightarrow c C$. Pro náš případ tam stačí pouze dosadit $a = 1$, $b = 0$, $c = 2$ a ${}^0P_A = {}^0P_s$. Výraz pro P_A nyní dosadíme do rovnice 3 a z takto modifikované rovnice 3 dosadíme za c_A do rovnice 1. Do rovnice 1 rovněž dosadíme za 0c_A z rovnice 2 a získáme finální vztah 5, který použijeme k výpočtu hodnot rychlostní konstanty z experimentálních dat.

$$k = \ln [{}^0P_s / (2 \cdot {}^0P_s - P_s)] / t \quad 5$$

Hodnoty rychlostních konstant vypočtené z rovnice 5 jsou shrnuty v následující tabulce.

t (s)	51	206	454	751
k (s^{-1})	$5,960 \cdot 10^{-4}$	$5,863 \cdot 10^{-4}$	$5,916 \cdot 10^{-4}$	$5,783 \cdot 10^{-4}$
t (s)	1132	1575	2215	
k (s^{-1})	$5,803 \cdot 10^{-4}$	$5,744 \cdot 10^{-4}$	$5,788 \cdot 10^{-4}$	
Průměrná hodnota: $k = 5,837 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$				

Z tabulky je vidět, že rozdíl nejvyšší a nejnižší hodnoty rychlostní konstanty činí necelá 4 % hodnoty průměrné. Lze tedy považovat první řád rozkladné reakce chloromravenčanu trichlormethylnatého za prokázaný. Ovšemže i zde bylo možno provést lineární regresi experimentálních hodnot, přičemž směrnice regresní přímky $\ln [{}^0P_s / (2 \cdot {}^0P_s - P_s)] = k \cdot t$ by přímo udávala hodnotu rychlostní konstanty.

Přepočítání molárních koncentrací na tlaky, který jsme zde důsledně předvedli, byl v tomto případě zbytečný. Do rovnice 1 by stačilo dosazovat za c_A hodnoty P_A dle vztahu 4, za 0c_A dosadit 0P_s a získali bychom stejný výsledek, neboť konstanty úměrnosti mezi tlakem a molární koncentrací by se v argumentu logaritmu krátily. Uvedený postup je však nutno dodržovat, jestliže jde o reakci jiného než prvního řádu. To je ostatně zjevné z kinetických rovnic, s nimiž jste se v této kapitole seznámili.

Závěr: Rozklad chloromravenčanu trichlormethylnatého probíhá jako reakce prvního řádu, které při teplotě 280 °C náleží rychlostní konstanta $k = 5,837 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Příklad 8

Reakce $2 \text{ NO}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2\text{F} (\text{g})$ probíhá jako reakce druhého řádu, přičemž je vzhledem ke každému reaktantu řádu prvního. Při teplotě 27 °C jí náleží rychlostní konstanta $k = 38 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Vypočítejte, jaké budou koncentrace všech složek v čase $t = 10 \text{ s}$, jestliže do reaktoru o objemu $V = 400 \text{ l}$ bylo při této teplotě zavedeno ${}^0n_A = 2,00 \text{ mol}$ oxidu dusičitého a ${}^0n_B = 3,00 \text{ mol}$ fluoru, přičemž v soustavě nebyl přítomen žádný produkt. Dále vypočítejte počáteční reakční rychlost 0r a reakční rychlost r_{10} v čase 10 s.

Řešení:

Jde o reakci dvou reaktantů rozdílných počátečních koncentrací při nestechiometrickém složení reakční směsi, přičemž jsou dílčí reakční řády rovny jedné. Tento případ jsme vyšetřili v kapitole 9.4.1. Pro úspornost textu a lepší přehlednost tam odvozených a zde použitých vztahů přijmeme tyto substituce: $\text{NO}_2 \equiv \text{A}$, $\text{F}_2 \equiv \text{B}$ a $\text{NO}_2\text{F} \equiv \text{C}$. Zde sledovanou reakci pak zapíšeme v následujícím obecném tvaru, kde $a = 2$, $b = 1$ a $c = 2$:



Ten je ovšem totožný s obecnou reakcí analysovanou v kapitole 9.4.1 a proto i vztahů tam odvozených můžeme použít zde. Pro počáteční koncentrace reaktantů, které budeme k výpočtům potřebovat, ze zadání plyne: ${}^0c_A = {}^0n_A / V(\text{l}) = 2,00 / 400 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, ${}^0c_B = {}^0n_B / V(\text{l}) = 3,00 / 400 = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a ${}^0c_C = 0$.

a) Nejprve máme vypočítat okamžité koncentrace všech složek v čase $t = 10 \text{ s}$. V kapitole 9.4.1 jsme popsali dva možné přístupy. Použijeme ten, který spočívá ve výpočtu uskutečněného molaritního rozsahu reakce $\xi_M (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ v daném čase t , jak to vyjadřuje rovnice 167:

$$\xi_M = \frac{{}^0c_A \cdot {}^0c_B \cdot (1 - e^{-Q \cdot t})}{{}^0c_B \cdot a - {}^0c_A \cdot b \cdot e^{-Q \cdot t}} \quad \text{kde } Q = k \cdot ({}^0c_A \cdot b - {}^0c_B \cdot a)$$

Pro součinitel Q v exponentu exponenciální funkce po dosazení dostáváme:

$$Q = k \cdot ({}^0c_A \cdot b - {}^0c_B \cdot a) = 38 \cdot (5,00 \cdot 10^{-3} - 7,50 \cdot 10^{-3} \cdot 2) = -0,38 \text{ s}^{-1}$$

Odtud pro uskutečněný molaritní rozsah reakce plyne:

$$\xi_M = \frac{{}^0c_A \cdot {}^0c_B \cdot (1 - e^{-Q \cdot t})}{{}^0c_B \cdot a - {}^0c_A \cdot b \cdot e^{-Q \cdot t}} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 7,50 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - e^{-0,38 \cdot 10})}{7,50 \cdot 10^{-3} \cdot 2 - 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-0,38 \cdot 10}} = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Známe-li hodnotu ξ_M v čase $t = 0$, nezbyvá než aplikovat bilanční rovnice 162 a vypočítat okamžité koncentrace reakčních složek:

$$c_A = {}^0c_A - a \cdot \xi_M = 5,00 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 2,46 \cdot 10^{-3} = \mathbf{8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c_B = {}^0c_B - b \cdot \xi_M = 7,50 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 2,46 \cdot 10^{-3} = \mathbf{5,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c_C = {}^0c_C + c \cdot \xi_M = 0 + 2 \cdot 2,46 \cdot 10^{-3} = \mathbf{4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Tím je první část problému zodpovězena.

b) Nyní je třeba vypočítat reakční rychlosti 0r a r_{10} v časech $t = 0$ a $t = 10$ s. Koncentrace reaktantů v těchto časech známe a dle rovnice **51** můžeme psát:

$${}^0r = k \cdot {}^0c_A \cdot {}^0c_B = 38 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 7,50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$r_{10} = k \cdot c_A \cdot c_B = 38 \cdot 8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 5,04 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Tím je úloha plně vyřešena.

Závěr: V čase $t = 10$ s budou koncentrace NO_2 , F_2 a NO_2F v témže pořadí činit $8,00 \cdot 10^{-5}$, $5,04 \cdot 10^{-3}$ a $4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Počáteční reakční rychlost a rychlost reakce v čase $t = 10$ s jsou $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Příklad 9

Byla sledována závislost rychlostní konstanty reakce $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ na teplotě. Reakce je druhého řádu a měření poskytla výsledky shrnuté v následující tabulce. Vypočítejte hodnoty frekvenčního faktoru A a aktivační energie reakce E_a .

T (K)	195	230	260	298	369
k ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,08 \cdot 10^9$	$2,95 \cdot 10^9$	$5,42 \cdot 10^9$	$12,0 \cdot 10^9$	$35,5 \cdot 10^9$

Řešení:

Na základě Arrheniovy rovnice **152** lze hledané parametry určit několika způsoby:

a) Vyneseme-li experimentální hodnoty do grafu v souřadnicích $\ln k = f(1/T)$ obdržíme přímku, jejíž směrnice činí $-E_a/R$ a úsek na ose $\ln k$ je roven $\ln A$. To vyplývá z logaritmického tvaru Arrheniovy rovnice: $\ln k = \ln A - (E_a/R) \cdot 1/T$.

b) Namísto grafického řešení proložíme experimentálními hodnotami regresní přímku - tj. matematickou cestou (například tzv. „metoda nejmenších čtverců“) nalezneme konstanty regresní přímky (nejpravděpodobnější hodnotu směrnice a úseku). Programy pro lineární regresi jsou dnes běžně instalovány v kalkulátorech a dříve značně pracný výpočet nečiní zvláštních obtíží.

c) Další možnost spočívá ve výpočtu hodnot aktivační energie z libovolných dvojic rychlostních konstant a jim odpovídajících teplot. Protože ani aktivační energie ani frekvenční faktor na teplotě nezávisí, můžeme dle rovnice **152** pro hodnotu E_a psát:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Ze získaných výsledků poté vypočítáme průměrnou hodnotu E_a , té použijeme k výpočtu frekvenčního faktoru z jednotlivých experimentálních hodnot k a nakonec vypočítáme průměrnou hodnotu A .

Použijeme postupu b) a najdeme parametry regresní přímky $\ln k = \ln A - (E_a/R) \cdot 1/T$. Regresi experimentálních hodnot tak pro směrnici a úsek dostaneme:

$$-E_a/R = -1,44 \cdot 10^3 \text{ K} \qquad \ln A = 28,071 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Odtud pro hledané veličiny plyne:

$$E_a = R \cdot 1,44 \cdot 10^3 = 8,314 \cdot 1,44 \cdot 10^3 = \mathbf{12,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$A = \exp(28,071) = \mathbf{1,55 \cdot 10^{12} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Závěr: Reakci oxidu dusnatého s ozonem náleží aktivační energie $E_a = 12,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a frekvenční faktor $A = 1,55 \cdot 10^{12} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Příklad 10

V soustavě probíhají dvě paralelní reakce prvního řádu, kterým náleží následující arrheniovské parametry:

	<i>Frekvenční faktor:</i>	<i>Aktivační energie:</i>	<i>Rychlostní konstanta:</i>
Reakce 1: $A \rightarrow B$	$A_1 = 1,20 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$E_{a1} = 21,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	k_1
Reakce 2: $A \rightarrow C$	$A_2 = 8,92 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$E_{a2} = 33,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	k_2

Při jaké teplotě T je třeba reakci vést, aby z celkového látkového množství produktů připadalo na produkt B právě 75 %? Na počátku reakce nebyly v soustavě žádné produkty přítomny.

Řešení:

Protože jde o paralelní reakce prvního řádu, platí, že poměr látkových množství i koncentrací produktů $\phi = n_B / n_C = c_B / c_C$ je stejný, rovná se poměru rychlostí jejich vzniku, který je v tomto případě přímo roven poměru reakčních rychlostí r_1 / r_2 a nezávisí na čase (viz kapitola 9.3.3). Tedy: $\phi = r_1 / r_2 = k_1 \cdot c_A / k_2 \cdot c_A = k_1 / k_2$. Má-li dle zadání vzniknout 3 × více produktu B, musí být splněn požadavek $\phi = k_1 / k_2 = 3$. Jde tedy o to, najít teplotu, při které bude mít rychlostní konstanta k_1 třikrát větší hodnotu. Vyjádříme proto hodnoty obou rychlostních konstant při hledané teplotě T pomocí Arrheniovy rovnice **152** a dosadíme do podmínky $\phi = k_1 / k_2$. Odtud vyjádříme teplotu, dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme:

$$T = \frac{E_{a2} - E_{a1}}{R \cdot \ln(\phi \cdot A_2 / A_1)} = \frac{33,0 \cdot 10^3 - 21,2 \cdot 10^3}{8,314 \cdot \ln(3 \cdot 8,92 \cdot 10^{12} / 1,20 \cdot 10^{12})} = \frac{11,8 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 3,105} = \mathbf{457 \text{ K}}$$

Závěr: K zajištění žádaného poměru výtěžků produktů B a C je třeba reakci vést při teplotě 457 K, tj. 184 °C.

Příklad 11

Radionuklid ^{64}Cu podléhá třem paralelním jaderným přeměnám:

1. $^{64}\text{Cu} \xrightarrow{\text{záchyt elektronu } EZ} ^{64}\text{Ni}$ (stabilní nuklid)
2. $^{64}\text{Cu} \xrightarrow{\text{emise negatronu } \beta^-} ^{64}\text{Zn}$ (stabilní nuklid)
3. $^{64}\text{Cu} \xrightarrow{\text{emise pozitronu } \beta^+} ^{64}\text{Ni}$ (stabilní nuklid)

Procesem EZ rozumíme záchyt obalového elektronu jádrem, který vede ke snížení protonového čísla nuklidu - tedy ke stejnému výsledku jako emise pozitronu. Transmutační konstanty jednotlivých dějů jsou následující :

$\lambda_1 = 2,267 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, $\lambda_2 = 2,105 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ a $\lambda_3 = 1,026 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. Jaké jsou dílčí poločasy zániku nuklidu ^{64}Cu v jednotlivých procesech a s jakým úhrnným (efektivním) poločasem zaniká? Vyjádřete efektivní poločas pomocí poločasů dílčích.

Řešení:

Formálně jde o problém tří paralelních reakcí prvního řádu, v nichž výchozí látka zaniká se stechiometrickým koeficientem rovným jedné. V kapitole 1.4.2 byly podány základní definice aktivity. V kapitole 9.3.2 jsme upozornili na platnost tam odvozených vztahů i pro případ radioaktivních přeměn, nahradíme-li počáteční a okamžité koncentrace reaktantu počtem atomů radionuklidu 0N a N , rychlostní konstantu transmutační konstantou λ a reakční rychlost aktivitou. V kapitole 9.3.3 byl analyzován souběh dvou reakcí prvního řádu, který lze v duchu nastíněných zásad zobecnit i pro vícečetné paralelní radioaktivní přeměny. Z rovnic

158 a 159 je zjevné, že radionuklid ^{64}Cu zaniká s kinetikou reakce prvního řádu, jejíž celková transmutační konstanta λ je rovna součtu transmutačních konstant jednotlivých přeměn. Tedy:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 2,267 \cdot 10^{-2} + 2,105 \cdot 10^{-2} + 1,026 \cdot 10^{-2} = 5,398 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

Dle rovnice **157** můžeme pro efektivní poločas přeměny nuklidu T_e kdy platí $N / {}^0N = 1/2$, psát:

$$T_e = \ln 2 / \lambda = \ln 2 / 5,398 \cdot 10^{-2} = \mathbf{12,84 \text{ h}}$$

Představíme-li si, že by jedna každá přeměna probíhala sama, potom by pro poločasy přeměny radionuklidu T_i muselo platit:

$$T_1 = \ln 2 / \lambda_1 = \ln 2 / 2,267 \cdot 10^{-2} = \mathbf{30,58 \text{ h}} \quad T_2 = \ln 2 / \lambda_2 = \ln 2 / 2,105 \cdot 10^{-2} = \mathbf{32,93 \text{ h}}$$

$$T_3 = \ln 2 / \lambda_3 = \ln 2 / 1,026 \cdot 10^{-2} = \mathbf{67,56 \text{ h}}$$

Dosadíme do vztahu pro T_e výraz $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \ln 2 / T_1 + \ln 2 / T_2 + \ln 2 / T_3$, čímž ve smyslu zadání vyjádříme T_e pomocí dílčích poločasů. Do rovnice pro kontrolu dosadíme vypočítané hodnoty dílčích poločasů, vyčíslíme a výsledek porovnáme s dříve nalezenou hodnotou T_e .

$$T_e = \frac{T_1 \cdot T_2 \cdot T_3}{T_1 \cdot T_2 + T_1 \cdot T_3 + T_2 \cdot T_3} = \frac{30,58 \cdot 32,93 \cdot 67,56}{30,58 \cdot 32,93 + 30,58 \cdot 67,56 + 32,93 \cdot 67,56} = 12,84 \text{ h}$$

Jak je vidět, výsledná hodnota T_e zcela souhlasí s hodnotou vypočítanou z transmutační konstanty.

Závěr: Parciálním poločasům přeměny nuklidu ^{64}Cu náleží tyto hodnoty: $T_1 = 30,58$ hodin, $T_2 = 32,93$ hodin a $T_3 = 67,56$ hodin. Efektivní poločas přeměny činí $T_e = 12,84$ hodin.

9.6 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

1. Reakci prvního řádu $A \rightarrow \text{Produkty}$ náleží poločas 20,0 min. Vypočítejte a) rychlostní konstantu reakce k a b) čas t , za který zreaguje 75 % původního množství látky A.
2. V reakci prvního řádu $A \rightarrow \text{Produkty}$ zreaguje při určité teplotě za 65 sekund 45,0 % látky A. Vypočítejte rychlostní konstantu k a poločas $T_{1/2}$ reakce.
3. V reakci prvního řádu $2A \rightarrow \text{Produkty}$ zreaguje při konstantní teplotě T 35 % původního množství látky A za 325 s. Vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty reakce k a za jak dlouho zreaguje 70 % (čas t_1) a 90 % (čas t_2) reaktantu.
4. Poločas rozpadu radionuklidu ^{239}Pu je 24,360 r (let), nuklidu ^{241}Pu náleží poločas přeměny 13 r. a) Vypočítejte transmutační konstanty ^{239}Pu (λ_1) a ^{241}Pu (λ_2). b) Jaká aktivita A odpovídá takovému množství čistého ^{241}Pu , jehož hmotnost je 5,0 g? Jaká bude hmotnost nuklidu, který z tohoto množství zbude za 1,0 let, 10 let a 100 let? Molární hmotnost ^{241}Pu je 241,057 g·mol⁻¹.
5. Izotop fosforu ^{32}P se rozpadá s poločasem 14,3 d (dnů). Za jak dlouho se rozpadne 95 % určitého vzorku tohoto radionuklidu?
6. Cyklobutan se termicky rozkládá na ethylen dle následující stechiometrické rovnice:

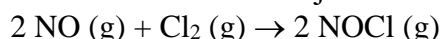
$$\text{C}_4\text{H}_8 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}$$
 Při teplotě 438 °C má její rychlostní konstanta hodnotu $k = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Za jakou dobu bude molární poměr ethylen / cyklobutan v reakční směsi roven a) 1, b) 100?
7. Reakci druhého řádu $A \rightarrow \text{Produkty}$ náleží při počáteční koncentraci látky A ${}^0c_A = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ poločas $T_{1/2} = 143 \text{ s}$. Jaká je hodnota rychlostní konstanty k ?
8. Při dvou různých počátečních koncentracích látky A, pro které platilo ${}^0c_1 / {}^0c_2 = 1/2$ byl měřen poločas reakce $A \rightarrow \text{Produkty}$. Poměr hodnot nalezených poločasů činil $t_1 / t_2 = 0,841$. Jaký je řád reakce n ?

9. Za vysokých teplot se kyselina octová rozkládá ve dvou paralelních reakcích za vzniku methanu, oxidu uhličitého, ketenu a vody:



Při teplotě 1189 K náleží rychlostním konstantám reakcí 1 a 2 tyto hodnoty: $k_1 = 3,74 \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 4,65 \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte: a) Za jakou dobu t zbude v soustavě 1 % původního množství kyseliny. b) Kolik procent původního množství kyseliny se přemění na keten po jejím úplném spotřebování. c) Bude platit závěr b) v každém časovém okamžiku ve vztahu k právě zreagovanému množství kyseliny?

10. Při teplotě $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ byla studována kinetika následující reakce:



Přítom byla experimentálně určena závislost počáteční reakční rychlosti 0r na počáteční koncentraci oxidu dusnatého ${}^0c_{\text{NO}}$ a chloru ${}^0c_{\text{Cl}}$. Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

0r ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,18	0,35	1,45
${}^0c_{\text{NO}}$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,10	0,10	0,20
${}^0c_{\text{Cl}}$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,10	0,20	0,20

Najděte z těchto dat dílčí reakční řády n_{NO} a n_{Cl} , napište úplnou kinetickou rovnici a vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty při experimentální teplotě.

11. Za vyšších teplot se chlorid nitrosylu rozkládá: $2 \text{NOCl} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$. Při určité teplotě byla měřena počáteční rychlost rozkladu nitrosylu ${}^0r_{\text{NOCl}}$ v závislosti na jeho počáteční koncentraci ${}^0c_{\text{NOCl}}$. V tabulce shrnující výsledky je počáteční koncentrace NOCl vyjádřena počtem molekul látky v jednom kubickém centimetru plynu - tj. $[{}^0c_{\text{NOCl}}] = \text{cm}^{-3}$. Rychlost rozkladu nitrosylu je vyjádřena jako $r_{\text{NOCl}} = -dc_{\text{NOCl}}/dt$ a tedy $[r_{\text{NOCl}}] = \text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$.

${}^0c_{\text{NOCl}}$ (cm^{-3})	$3,0\cdot 10^{16}$	$2,0\cdot 10^{16}$	$1,0\cdot 10^{16}$	$4,0\cdot 10^{16}$
${}^0r_{\text{NOCl}}$ ($\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)	$5,98\cdot 10^4$	$2,66\cdot 10^4$	$6,64\cdot 10^3$	$1,06\cdot 10^5$

Určete z těchto dat řád reakce, napište diferenciální kinetickou rovnici pro rychlost reakce r a vypočítejte rychlostní konstantu k vyjádřenou standardním způsobem pomocí molární koncentrace. Předpokládejte ideální chování plynné reakční směsi.

12. Butadien tvoří dimer podle této rovnice: $2 \text{C}_4\text{H}_6 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12} (\text{g})$. V následující tabulce je uvedena experimentálně získaná závislost okamžité koncentrace butadienu $c(\text{C}_4\text{H}_6)$ na čase t při určité konstantní teplotě.

t (s)	0	1000	1800	2800
$c(\text{C}_4\text{H}_6)$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,01000	0,00625	0,00476	0,00370
t (s)	3600	4400	5200	6200
$c(\text{C}_4\text{H}_6)$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,00313	0,00270	0,00241	0,00208

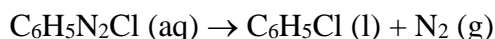
Na základě těchto dat rozhodněte, zda jde o reakci prvního či druhého řádu, vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty k a poločas reakce $T_{1/2}$. Předpokládejte, že pro reakční rychlost platí kinetická rovnice mocninného typu.

13. Dimerisace butadienu $2 \text{C}_4\text{H}_6 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12} (\text{g})$ byla sledována měřením tlaku soustavy P_s při teplotě $326 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž v čase $t = 0$ v reaktoru nebyl přítomen žádný dimer. Výsledky experimentu jsou shrnuty v následující tabulce:

t (s)	P_s (torr)	t (s)	P_s (torr)	t (s)	P_s (torr)
0	632,0	1751	535,4	7140	432,8
367	606,6	2550	509,3	10600	405,3
731	584,2	3652	482,8		
1038	567,3	5403	453,3		

Jaká je hodnota rychlostní konstanty k ? Byl experiment veden při nižší nebo vyšší teplotě než v předcházejícím příkladě? Pokud jde o kinetickou rovnici a řád reakce, vyjděte z toho, co jste v minulém příkladě zjistili. Pro výpočet vezměte $1 \text{ torr} = 133,32 \text{ Pa}$.

14. Byla sledována kinetika reakce $\text{O}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Počáteční koncentrace atomárního kyslíku měla hodnotu $5,0 \cdot 10^9 \text{ atom/cm}^3$, oxid dusičitý byl přítomen ve velkém nadbytku o počáteční koncentraci $1,0 \cdot 10^{13} \text{ molek./cm}^3$. V časech $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$, $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ a $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ náležely koncentraci atomárního kyslíku v témže pořadí tyto hodnoty: $1,9 \cdot 10^9$, $6,8 \cdot 10^8$ a $2,5 \cdot 10^8 \text{ atom/cm}^3$. Dále víte, že dílčí řád reakce vzhledem k NO_2 je roven jedné. Určete dílčí řád reakce NO vzhledem k atomárnímu kyslíku, napište diferenciální kinetickou rovnici pro reakční rychlost r a vypočítejte střední hodnotu rychlostní konstanty k .
15. Benzendiazoniumchlorid (dále Bz) se ve vodném roztoku rozkládá za vývoje plynného dusíku N_2 :

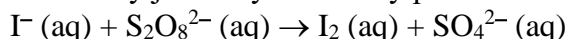


Kinetika rozkladu Bz byla sledována měřením časové závislosti objemu vzniklého dusíku V_{N} při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 101325 Pa . Tak byla získána následující data:

t (s)	6	9	14	22	30
V_{N} (ml)	19,3	26,0	36,0	45,0	50,4

Objem dusíku odpovídající úplnému rozkladu Bz měřený za stejných podmínek činil $V_t = 58,3 \text{ ml}$, objem reakčního roztoku považujte za konstantní a náležela mu hodnota $V_l = 40,0 \text{ ml}$. Najděte diferenciální kinetickou rovnici (rovnici pro reakční rychlost r), napište její integrovanou formu pro okamžitou koncentraci Bz c_{Bz} a vypočítejte průměrnou hodnotu rychlostní konstanty k . Návod: Ze zadané hodnoty V_t nejprve najděte počáteční koncentraci Bz ${}^0c_{\text{Bz}}$.

16. Peroxodisírany jsou redukovány jodidovými anionty podle této rovnice:



V následující tabulce jsou uvedeny výsledky měření počáteční reakční rychlosti 0r v závislosti na počáteční koncentraci jodidu ${}^0c_{\text{I}}$ a peroxodisíranu ${}^0c_{\text{PD}}$, které byly získány při teplotě $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

${}^0c_{\text{I}} (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$	0,080	0,040	0,080	0,032	0,060
${}^0c_{\text{PD}} (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$	0,040	0,040	0,020	0,040	0,030
${}^0r (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$12,50 \cdot 10^{-6}$	$6,250 \cdot 10^{-6}$	$5,560 \cdot 10^{-6}$	$4,350 \cdot 10^{-6}$	$6,410 \cdot 10^{-6}$

Stanovte dílčí řády reakce, napište úplnou kinetickou rovnici a vypočítejte průměrnou hodnotu rychlostní konstanty k odpovídající teplotě experimentu.

17. Pro jaký řád n reakce typu $a \text{ A} \rightarrow \text{Produkty}$ řídící se kinetickou rovnicí $r = k \cdot c_{\text{A}}^n$ bude dosaženo úplné přeměny reaktantu ($c_{\text{A}} = 0$) v konečném čase t ? Návod: Vyjděte z rovnice 154b.

- 18.** Reakci $2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ náleží při teplotách 629 K a 700 K rychlostní konstanta $3,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Vypočítejte hodnotu aktivační energie E_a a frekvenčního faktoru A .
- 19.** Jaká aktivační energie E_a náleží reakci, jejíž rychlost v důsledku zvýšení teploty z hodnoty 25°C na 35°C vzrostla při stejných koncentracích reaktantů dvakrát?
- 20.** Poměr poločasů následujících dvou reakcí má při teplotě $T = 380 \text{ K}$ hodnotu $t_2 / t_1 = 9$.
Reakce 1: $\text{A} \rightarrow \text{Produkty}$ *Reakce 2:* $\text{B} \rightarrow \text{Produkty}$
Parametry reakce 1: $t_1; A_1; E_{a1}$ *Parametry reakce 2:* $t_2; A_2; E_{a2}$
 Pro poměr jejich frekvenčních faktorů platí: $A_2 / A_1 = 2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, přičemž první reakce je prvního řádu. Vypočítejte rozdíl jejich aktivačních energií vité-li, že počáteční koncentrace látky B činila $0,500 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- 21.** Reakci $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$, která je 1. řádu, náleží hodnota aktivační energie $E_A = 103,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a frekvenční faktor činí $A = 2,05 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte a) hodnotu rychlostní konstanty k_0 při teplotě $t = 0^\circ\text{C}$ a b) poločasy reakce při teplotách -50°C , 0°C a 50°C .

9.7 VÝSLEDKY PŘÍKLADŮ K 9. KAPITOLE.

- 1.** $k = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t = 40 \text{ min}$ **2.** $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; T_{1/2} = 75 \text{ s}$ **3.** $k = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_1 = 905 \text{ s}$, $t_2 = 1731 \text{ s}$ **4. a)** $\lambda_1 = 2,845 \cdot 10^{-5} \text{ r}^{-1}$; $\lambda_2 = 0,053 \text{ r}^{-1}$ **b)** $A = 2,1 \cdot 10^{13} \text{ Bq}$; 4,7 g za rok, 2,9 g za 10 let a 0,024 g za 100 let **5.** Za 62 dnů. **6. a)** 1635 s; **b)** 15852 s **7.** $k = 0,12 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
8. $n = 0,750$ **9. a)** $t = 0,55 \text{ s}$; **b)** 55,4 %; **c)** ano **10.** $n_{\text{NO}} = 2$; $n_{\text{Cl}} = 1$; $r = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{Cl}}$; $k = 30 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ **11.** $n = 2$; $r = k \cdot c_{\text{NCl}}^2$; $k = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ **12.** Druhý řád, $k = 3,07 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $T_{1/2} = 1630 \text{ s}$. **13.** $k = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, experimentální teplota byla nižší než v předešlém případě. **14.** $n_{\text{O}} = 1$; $r = k \cdot c(\text{O}) \cdot c(\text{NO}_2)$; $k = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{atom}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 6,0 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ **15.** $r = k \cdot c_{\text{Bz}}$; $c_{\text{Bz}} = c_{\text{Bz}}^0 \cdot \exp(-k \cdot t)$; $k = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ **16.** $n_{\text{I}} = 1$; $n_{\text{PD}} = 1$; $r = k \cdot c_{\text{I}} \cdot c_{\text{PD}}$; $k = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ **17.** $n < 1$ **18.** $E_a = 190,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 1,9 \cdot 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ **19.** $E_a = 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **20.** $E_{a2} - E_{a1} = 5,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **21.** a) $3,76 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, b) poločasy v pořadí rostoucí teploty: $2,43 \cdot 10^{10} \text{ s}$; $9,22 \cdot 10^5 \text{ s}$; 813 s.

10 Literatura.

1. Klikorka, J., Hanzlík, J. (redaktoři): Názvosloví anorganické chemie (pravidla k roku 1985), ACADEMIA, Praha 1987, 183 s.
2. Bláha, K. a kol.: Nomenklatura organické chemie, ACADEMIA, Praha 1985, 444 s.
3. Mička, Z., Havlíček, D., Lukeš, I., Mosinger, J., Vojtíšek, P.: Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie, KAROLINUM - nakladatelství Univerzity Karlovy, Praha 1998, skriptum, 138 s.
4. Flemr, V., Holečková, E.: Úlohy z názvosloví a chemických výpočtů v anorganické chemii, Ediční a audiovizuální centrum Vysoké školy chemickotechnologické, Praha 1996, skriptum, 205 s.
5. Sýkora, V., Zátka V.: Příruční tabulky pro chemiky, SNTL, Praha 1967, 294 s.
6. Küster-Thiel.: Chemickoanalytické výpočetní tabulky, ACADEMIA, Praha 1988, 328 s.