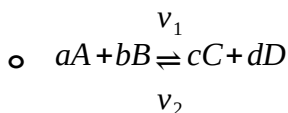


7. Chemické rovnováhy

- Chemická rovnováha

- Je stav, ve kterém chemická soustava nemění dále své složení, pokud se nezmění vnější podmínky. Ustavuje se v soustavách látek, kde probíhají zvrtné reakce. Reakce v obou směrech probíhá stejnou rychlostí, ale koncentrace se nemění – rovnovážná koncentrace. Chemické děje tedy probíhají, ale svými účinky se navzájem ruší – dynamická rovnováha.



- **Guldberg-Waageův zákon**

- Rychlost chemické reakce je v každém okamžiku úměrná molární koncentraci reagujících látek
- Reakce však neprobíhá pouze ve směru produktů, ale i zpětně ve směru reaktantů

- Rychlost přímé reakce: $v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$
- Rychlost zpětné reakce: $v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$
- Jsou-li na počátku pouze reaktanty, je rychlost přímé reakce v_1 vyšší než rychlost zpětné reakce v_2
- V průběhu reakce se rychlost reakce v_1 snižuje a rychlost reakce v_2 zvyšuje
- Chemická rovnováha nastává, když se $v_1 = v_2$

- Pak platí: $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$

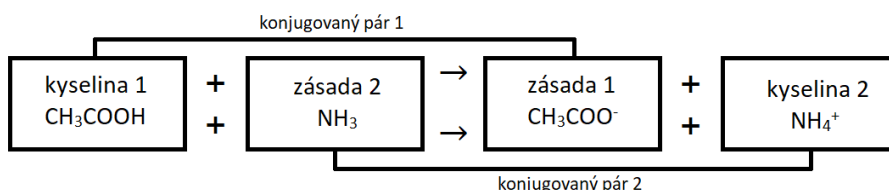
- $$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

- K_c – rovnovážná konstanta reakce
 - index c vyjadřuje, že k určení rovnovážné konstanty, byli použity rovnovážné látkové koncentrace
 - Vztah pro rovnovážnou konstantu je nezávislý na reakčním mechanismu
 - Čím je hodnota K_c vyšší, tím je v rovnovážné směsi více produktů než reaktantů
 - Čím je hodnota K_c nižší, tím je v rovnovážné směsi více reaktantů než produktů
- $[A]$, $[B]$ – rovnovážné látkové koncentrace reaktantů
- $[C]$, $[D]$ – rovnovážné látkové koncentrace produktů
- a , b , c , d – stechiometrické koeficienty
- k_1 , k_2 – rychlostní konstanty nezávislé na látkové koncentraci, jejich poměr je při stálé teplotě konstantní
 - U plynných látek se místo koncentrace používá parciální tlak $p_i = x_i \cdot p$
 - x_i – molární zlomek plynu v plynné směsi
 - p – celkový tlak

- **Le Chatelierův-Braunův princip**
 - Porušením chemické rovnováhy vnějším zásahem (akce), je vyvolán děj (reakce), který vede ke zrušení účinku tohoto vnějšího zásahu a nastolení chemické rovnováhy.
 - Chemickou rovnováhu lze ovlivnit
 - Změnou tlaku (u reakcí, při nichž se mění látkové množství plynných reakčních složek)
 - Zvýšení tlaku vede k reakci ve směru zmenšení látkového množství složek v soustavě
 - Snížení tlaku vede k reakci ve směru zvýšení látkového množství složek v soustavě
 - Změnou teploty
 - Zvyšování teploty podpoří reakci, při níž se teplo spotřebovává
 - Snížování teploty podpoří reakci, při níž se teplo uvolňuje
 - Změnou koncentrace
 - Přidáním výchozích látek bude po určitou dobu probíhat reakce přímá, aby došlo ke spotřebování přidaného reaktantu
 - Přidáním produktů bude po určitou dobu probíhat reakce zpětná, aby došlo ke spotřebování přidaného produktu
- **Chemická rovnováha v roztocích elektrolytů**
 - Elektrolyty jsou sloučeniny, jejichž molekuly se při rozpouštění nebo tavení disociují na ionty
 - Roztoky nebo taveniny takových sloučenin jsou schopny vést elektrický proud
 - Silné elektrolyty jsou v roztoku téměř pouze ve formě iontů
 - Slabé elektrolyty jsou v roztoku většinou ve formě elektroneutrálních molekul a jen částečně ve formě iontů
 - **Rovnováha v protolytických (acidobazických) reakcích**
 - Dochází v nich k přenosu kationtů H^+
 - Ustanovuje se tzv. protolytická rovnováha
 - Každá protolytická reakce skládá z dvou současně probíhajících reakcí
 - Příjmu kationtu H^+ a uvolnění kationtu H^+
 - **Arrheniova teorie kyselin a zásad**
 - Kyseliny jsou látky, které jsou schopné ve vodných roztocích odštěpit vodíkový kation H^+
 - Zásady jsou látky, které jsou schopné poskytovat ve vodných roztocích hydroxidový anion OH^-
 - Vodíkový kationt H^+ není ve vodném prostředí samostatné existence
 - Ve vodném roztoku je hydratován a vyskytuje se především ve formě oxoniového kationtu H_3O^+

▪ **Brönsted-Lowryho teorie kyselin a zásad**

- Kyselina je látka schopná uvolňovat kation H^+ a jeho uvolněním se stává zásadou
- Zásada je látka schopná přijímat kation H^+ a jeho přijetím se stává kyselinou
- Konjugovaný pár tvoří vždy dvojice kyselina-zásada lišící se o proton



- K předání protonu může dojít i mezi samostatnými molekulami protického rozpouštědla, což je látka, která se v tomto případě chová jako kyselina i jako zásada
 - Má amfoterní (obojaký) charakter neboli je amfolytem
 - Předání protonu mezi molekulami protického rozpouštědla se nazývá autoprotolýza
 - Tento děj nastává např. u vody nebo amoniaku

▪ **Lewisova teorie kyselin a zásad**

- Kyselina je látka s volným orbitalem, tedy akceptor elektronového páru
- Zásada je látka s volným elektronovým párem nebo záporným elektrickým nábojem, tedy donor elektronového páru

▪ **Síla kyselin a zásad**

- Síla kyselin – kyselina je tím silnější, čím snadněji odštěpí proton, a naopak zásada je tím silnější, čím snadněji proton váže
- Síla zásad – čím je silnější, tím slabší je její konjugovaná kyselina
- **Disociační konstanty**
 - Disociace kyselin a zásad v roztocích vede k ustanovení protolytické rovnováhy
 - Protolytickou rovnováhu charakterizují disociační konstanty
 - **Konstanta acidity – K_A**
 - Čím je hodnota konstanty K_A menší, tím je kyselina slabší
 - Slabé kyseliny mají konstantu acidity výrazně nižší než 1
 - $K_A = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$
 - **Konstanta bazicity – K_B**
 - Čím je hodnota konstanty K_B menší, tím je zásada slabší
 - Slabé zásady mají konstantu bazicity výrazně nižší než 1
 - $K_B = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$

Síla kyselin a zásad	Disociační konstanta
Slabé	$K_A, K_B < 10^{-4}$
Středně silné	$10^{-4} < K_A, K_B < 10^{-2}$
Silné	$K_A, K_B > 10^{-2}$

- **Síla kyslíkatých kyselin:**
 - Velmi slabé kyseliny – obecný vzorec: H_nXO_n
 - Slabé kyseliny – obecný vzorec: H_nXO_{n+1}
 - Silné kyseliny – obecný vzorec: H_nXO_{n+2}
 - Velmi silné kyseliny – obecný vzorec: H_nXO_{n+3}
- **Síla bezkyslíkatých kyselin**
 - Ze všech bezkyslíkatých kyselin jsou nejsilnější kyseliny halogenovodíkové
 - Síla halogenovodíkových kyselin stoupá od fluorovodíku k jodovodíku
 - Kyselina fluorovodíková je považována za slabou kyselinu
 - Bezkyšlíkaté kyseliny odvozené od chalkogenů jsou podstatně slabší
- Organické kyseliny jsou považovány za slabé
- **Iontový součin a pH vody**
 - Voda je amfoterní látka, může vázat i štěpit kation H^+
 - Disociace čisté vody se nazývá autoprotolýza vody
 - $2 H_2O \rightarrow H_3O^{+} + OH^{-}$
 - Iontový součin vody
 - $K_v = [H_3O^{+}][OH^{-}] = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - Jelikož platí, že: $K_v = K_c \cdot [H_2O]^2$
 - $[H_3O^{+}] = [OH^{-}] = 10^{-7}$
 - $pH = -\log[H_3O^{+}] = -\log 10^{-7} = 7$
- **Vyjadřování kyselosti a zásaditosti roztoků látek**

Klasifikace roztoků podle stupnice pH (při 25 °C)		
$[H_3O^{+}] > [OH^{-}]$	$pH < 7$	Roztok je kyselý
$[H_3O^{+}] = [OH^{-}]$	$pH = 7$	Roztok je neutrální
$[H_3O^{+}] < [OH^{-}]$	$pH > 7$	Roztok je zásaditý

- $pH + pOH = 14$
- pH silných kyselin
 - Jednosytné: $pH = -\log c$
 - Dvojsytné: $pH = -\log 2c$
- pH silných zásad
 - Jednosytné: $pH = 14 + \log c$
 - Dvojsytné: $pH = 14 + \log 2c$
- pH slabých jednosytných kyselin a zásad

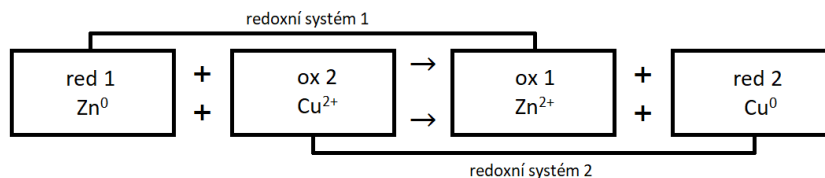
- Disociační stupeň – α
 - udává se v procentech nebo v desetinném čísle
 - poměr koncentrace disociované formy kyseliny či zásady k její celkové koncentraci
- Kyseliny: $pH = -\log \sqrt{K_A \cdot c}$
 - $K_A = c \cdot \alpha^2$
 - $\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c}}$
 - $[H_3O^+] = c \cdot \alpha$
- Zásady: $pH = 14 + \log \sqrt{K_B \cdot c}$
 - $K_B = c \cdot \alpha^2$
 - $\alpha = \sqrt{\frac{K_B}{c}}$
 - $[OH^-] = c \cdot \alpha$
- **Neutralizace**
 - Je vzájemná chemická reakce kyselin a zásad, kde produkty jsou soli dané kyseliny a voda vznikající reakcí oxoniového kationtu a hydroxidového aniontu
- **Hydrolýza solí**
 - Je reakce iontů soli s vodou za vzniku oxoniových kationtů nebo hydroxidových aniontů
 - Vzniklý roztok může být neutrální, kyselý nebo zásaditý
 - pH roztoku závisí na síle kyseliny a zásady z jejichž neutralizací daná sůl vznikla
 - **Hydrolýza kationtu**
 - Pokud je hydroxid, ze kterého kationt pochází slabou zásadou bude probíhat reakce, kde dojde k zvýšení koncentrace H_3O^+ iontů v roztoku
 - $M^+ + 2 H_2O \rightarrow MOH + H_3O^+$
 - Při hydrolýze kationtu bude docházet ke snižování hodnoty pH roztoku
 - Průběh hydrolýzy bude podporovat alkalické prostředí, kyselé ji bude naopak potlačovat
 - **Hydrolýza aniontu**
 - Pokud je kyselina, ze které anion pochází slabou kyselinou bude probíhat reakce, kde dojde k zvýšení koncentrace OH^- iontů v roztoku
 - $A^- + 2 H_2O \rightarrow HA + OH^-$
 - Při hydrolýze aniontu bude docházet ke zvyšování hodnoty pH roztoku
 - Průběh hydrolýzy bude podporovat kyselé prostředí, alkalické ji bude naopak potlačovat
 - Kationty silných hydroxidů a anionty silných kyselin, nepodléhají hydrolýze, jelikož zůstávají v roztoku téměř úplně nedisociované

▪ Acidobazické indikátory

- Jsou organická barviva, která mění barvu podle koncentrace oxoniových kationtů v roztoku
- Slouží k orientačnímu stanovení kyselosti či zásaditosti roztoku
- Jsou to slabé kyseliny nebo zásady, jejichž nedisociovaná forma se barevně liší od disociované
- Nejběžnější indikátory: fenolftalein, lakmus, methylooranž, methylová žluť
- V laboratořích se nejčastěji používají univerzální indikátorové papírky
- K přesnému zjištění hodnoty pH se používají speciální měřicí přístroje tzv. pH-metry

○ Chemická rovnováha v redoxních reakcích

- Redoxní rovnováha se ustaví v reakční soustavě, kde probíhá oxidačně-redukční reakce, při které dochází k přenosu elektronů
- Redoxní systém tvoří dvojice částic lišící se o jeden nebo více elektronů



- Oxidační činidlo je látka, která oxiduje jinou látku, přijímá od ní elektrony a sama se tak redukuje
- Redukční činidlo je látka, která redukuje jinou látku, poskytuje jí elektrony a sama se tak oxiduje
- Redoxní rovnováhu charakterizuje rovnovážná konstanta: $K_c = \frac{[\text{red 2}][\text{ox 1}]}{[\text{ox 2}][\text{red 1}]}$
- **Beketova řada kovů**
 - Je sestavena podle chování kovů ve vodném prostředí, podle jejich schopnosti odštěpovat elektrony a tvořit kationty
 - Neušlechtilé kovy
 - Jsou kovy v řadě nalevo od vodíku a jsou schopny vytěsnit vodík z kyselin
 - Ušlechtilé kovy
 - Jsou kovy v řadě napravo od vodíku a nejsou schopny vytěsnit vodík z kyselin
 - Kovy stojící v řadě více vlevo snadněji tvoří kationty a jsou schopny redukovat kationty kovů stojící v řadě od nich napravo
 - Označuje se též jako elektrochemická řada napětí, neboť řadí kovy podle jejich vzrůstajících standardních elektrodových potenciálů
 - Čím je standardní elektrodový potenciál negativnější, tím snadněji kov uvolňuje elektron a tvoří kation

▪ Galvanický člunek

- Je zdroj stejnosměrného napětí, který funguje na principu spontánních redoxních dějů.
- Skládá se ze dvou poločlánků, z nichž každý obsahuje elektrodu ponořenou do roztoku elektrolytu
- Katoda je kladná a anoda je záporná, obvykle jsou vyrobeny z různých kovů a jsou vodivě spojeny
- Princip
 - Z anody vstupují do roztoku další ionty kovu, roztok se nabíjí kladně a elektroda záporně (na anodě probíhá oxidace)
 - Z roztoku se na katodu vylučuje jiný kov, roztok se nabíjí záporně a elektroda kladně (na katodě probíhá redukce)
 - Na rozhraní kovu vzniká elektrolytická dvojvrstva, ve které je elektrické pole, mezi kovem a roztokem je elektromotorické napětí
 - Spojením elektrod proudí vodičem elektrony z anody do katody a vzniká elektrický proud
- Primární galvanický člunek
 - Nelze ho po vybití obnovit
- Sekundární galvanický člunek – akumulátor
 - Polarizační člunek, v němž při nabíjení probíhá elektrolýza
 - Při jeho vybíjení se stává zdrojem elektromotorického napětí
 - Rovnice olověného akumulátoru
 - $Pb + 2 H_2 SO_4 + PbO_2 \rightleftharpoons 2 PbSO_4 + 2 H_2 O$

▪ Elektrolýza

- Elektrochemický děj, při němž průchodem stejnosměrného elektrického proudu roztokem nebo taveninou elektrolytu dochází k látkovým změnám
- Uskutečňuje se v elektrolyzéru obsahující elektrolyt, zápornou katodu a kladnou anodu
- Princip
 - Tavenina nebo roztok elektrolytu obsahuje volně pohyblivé ionty vykonávající neuspořádaný pohyb, které jsou schopné přenášet elektrický náboj (elektrolytická vodivost)
 - Vložením elektrod do elektrolytu a jejich připojením je zdroji stejnosměrného napětí vzniká uvnitř elektrolytu elektrické pole
 - Kationty směřují ke katodě, na níž probíhá redukce
 - Anionty směřují k anodě, na níž probíhá oxidace

- **1. Faradayův zákon**

- Hmotnost látky vyloučené na elektrodě je přímo úměrná prošlému elektrickému náboji, který přenesl ionty při elektrolýze
- $m = A \cdot Q$
 - A – elektrochemický ekvivalent
 - Q – náboj prošlý elektrolytem a platí, že: $Q = I \cdot t$

- **2. Faradayův zákon**

- Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní neboli elektrochemický ekvivalent A závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky
- $A = \frac{M}{z \cdot F}$
 - M – molární hmotnost vyloučené látky
 - z – počet přenesených elektronů na jednu zreagovanou molekulu nebo ion
 - F – Faradayova konstanta
 - Platí, že: $F = e \cdot N_A = 9,6487 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - e – elementární náboj
 - N_A – Avogadrova konstanta

- **Chemická rovnováha ve srážecích reakcích**

- Sůl je silný elektrolyt a úplně disociuje
- Pokud přidáme do rozpouštědla více soli než je schopnost se za daného tlaku a teploty rozpustit, aby vznikl nasycený roztok, tak se mezi rozpuštěnou a nerozpuštěnou látku ustanovuje heterogenní rovnováha
- **Součin rozpustnosti – K_s**
 - Čím je jeho hodnota nižší, tím je látka méně rozpustná
 - Čím je teplota vyšší tím je vyšší i hodnota K_s
 - $M_a N_{b(s)} \rightleftharpoons a M_{(aq)}^{b+} + b N_{(aq)}^{a-}$
 - $K_s = [M^{b+}]^a [N^{a-}]^b = (a \cdot s_i)^a (b \cdot s_i)^b = a^a \cdot b^b \cdot s_i^{a+b}$
 - $pK_s = -\log K_s$
- **Molární rozpustnost – s_i**
 - Udává se v jednotkách $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
 - $s_i = \frac{k_i}{M}$
- **Hmotnostní koncentrace – k_i**
 - Udává se v jednotkách $\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$
 - $k_i = \frac{m}{V_{\odot}}$
- **Příklad: $PbCl_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2Cl^{-}$**
 - $pK_s = 4,79$
 - $K_s = 1,62 \cdot 10^{-5}$
 - $K_s = [Pb^{2+}] [Cl^{-}]^2 = s_i(2 \cdot s_i)^2 = 4 s_i^3$

- $s_i = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-2}$
- $s_i M = \frac{m}{V_{\odot \rightarrow}} \quad m = V \cdot s_i \cdot M$

- Chemická rovnováha se ustanovuje i v komplexotvorných reakcích