

**Evropský sociální fond  
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti**

# **Analyticky významné rovnováhy v roztocích**

- acidobazické**
- komplexotvorné**
  - redoxní**
  - srážecí**

# Analyticky významné rovnováhy v roztocích

- ACIDOBAZICKÉ - pH, disociační konstanty

- neutralizační titrace
- úprava prostředí v kvalitativní analýze
- úprava prostředí u kvantitativních metod
- kapalinová chromatografie - LLC

- KOMPLEXOTVORNÉ - konstanty stability

- komplexometrické titrace - chelatometrie
- málo rozpustné komplexy - gravimetrie
- barevné komplexy - důkazové reakce, fotometrie
- bezbarvé komplexy - „maskování“

# Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ** - **standardní potenciály** (elektrodové)
  - redoxní titrace, reakce v kvalitativní analýze
  - elektrochemické metody
- **SRÁŽECÍ** - **součin rozpustnosti**, rozpustnost
  - dělení iontů v kvalitativní analýze
  - důkazové reakce
  - srážecí titrace
  - gravimetrie
  - separace - oddělení nežádoucích komponent

# Rovnováhy v roztocích

- **FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD** - reakční rovnováha

- nekorektní kinetické odvození
- rovnost rychlostí přímé a zpětné reakce
- korektní termodynamické odvození
  - Gibbsova energie
  - **chemický potenciál** - parciální molární

veličiny

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial n_i} \right)_{T, p, Q, n_{j \neq i}}$$

# Rovnováhy v roztocích

- FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD - reakční rovnováha
  - korektní termodynamické odvození
  - reakční změna Gibbsovy energie  $\Delta G_r$
  - chemická afinita - samovolný průběh reakce
  - $\Delta G_r < 0$
  - **ROVNOVÁHA**  $\Delta G_r = 0$   $\sum j J \rightarrow \sum u U$
  - neideální soustavy - aktivita, aktivitní koeficient
  - $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
  - $K = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i}$
  - rovnovážná konstanta - termodynamická  
- koncentrační

# Rovnováhy v roztocích

## • FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD

- rovnovážná konstanta - elektrolyty  
- neelektrolyty  
- vztah aktivity a koncentrace
- ionty v roztocích - střední aktivita iontů  
- střední aktivitní koeficient  
- **iontová síla roztoku**  
-  $I = 0,5 ( [A] z_A^2 + [B] z_B^2 + \dots )$

příklad - 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$I = 0,5 ( 0,2 \cdot 1 + 0,1 \cdot 2^2 ) = 0,3$$

# Rovnováhy v roztocích

- FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD

- ionty v roztocích - odhad aktivitních koeficientů  
*Debye-Hückelova teorie*

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_{+}| |z_{-}| \sqrt{I}$$

$$\gamma_{\pm}^{a+b} = \gamma_A^a \gamma_B^b$$

*pro  $A_a B_b$*

*empirické vztahy*

*teorie iontové asociace*

# Rovnováhy v roztocích

## • FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD

➤ ionty v roztocích - určení rovnovážných koncentrací

➤ úplná a částečná disociace

➤ *silné a slabé elektrolyty*

➤ 1) látková bilance nedisociovaných a disociovaných forem

➤ *princip zachování hmoty*

➤ příklad - vodný roztok  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$c_{\text{rel}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$



# Rovnováhy v roztocích

## • FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD

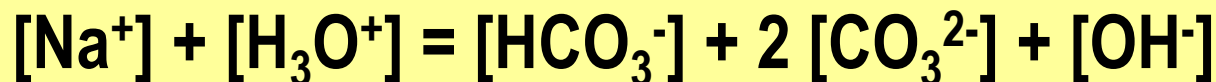
➤ ionty v roztocích - určení rovnovážných koncentrací

### ➤ 2) podmínka elektroneutrality

➤ *roztok je navenek elektroneutrální bez ohledu na probíhající chemické reakce*

➤ *suma kladných nábojů odpovídá sumě záporných nábojů*

➤ příklad - vodný roztok  $\text{NaHCO}_3$



# Rovnováhy v roztocích

- **ACIDOBAZICKÉ REAKCE - Arrhenius, Brønsted**
  - **protolytické reakce - protolyty - konjugovaný pár**
  - **aprotická rozpouštědla (např. benzen, hexan)**
  - **protická (polární) rozpouštědla**
    - **aprotogenní (např. pyridin)**
    - **amfiprotní**
      - **vyrovnaná (voda)**
      - **protofilní (aminy)**
      - **protogenní (bezvodá kyselina octová)**

# Rovnováhy v roztocích

- ACIDOBAZICKÉ REAKCE - Arrhenius, Brønsted

- reakce ve vodném prostředí

- rovnovážná konstanta → disociační konstanta

- vztah konstant pro konjugovaný pár

- autoprotolýza vody → iontový součin vody

**hodnota součinu závisí na teplotě !**

↓  
pH a pOH

# Rovnováhy v roztocích

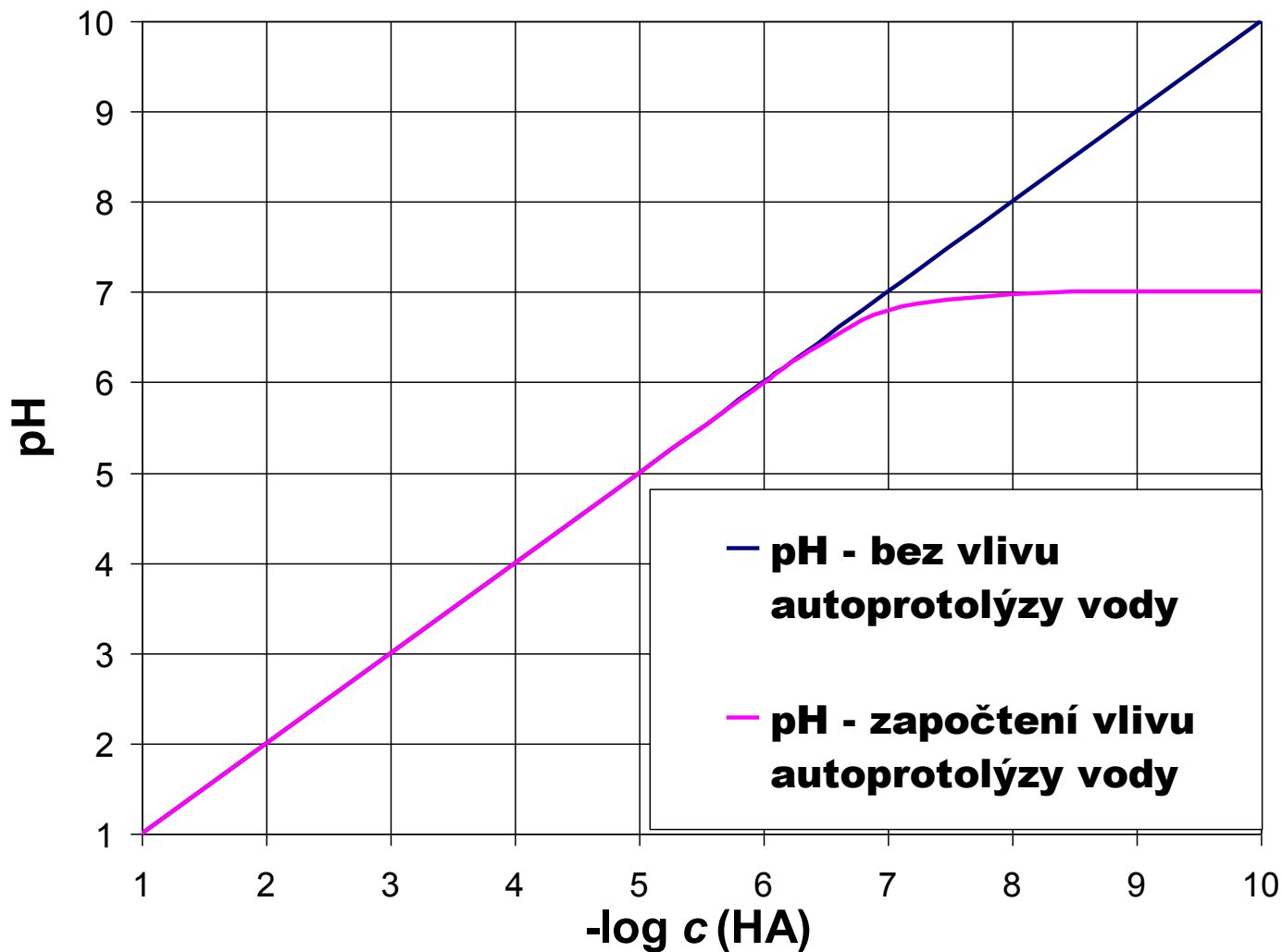
- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - „aktivity × koncentrace“**
  - **silné protolyty - úplná disociace**
  - **slabé protolyty - jednosytné, vícesytné**
  - **hydrolýza solí**
  - **amfolyty**
  - **tlumivé roztoky (pufry)**

# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - silné protolyty - úplná disociace**
  - **pH roztoku kyseliny HA -  $c_{\text{HA}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ?**
  - **pH roztoku kyseliny HA -  $c_{\text{HA}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$  ?**
  - **pH roztoku kyseliny HA -  $c_{\text{HA}} = 1 \cdot 10^1 \text{ mol.l}^{-1}$  ?**
- ➔ **NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY**
- ➔ **NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU ELEKTRONEUTRALITY**
- ➔ **NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI**

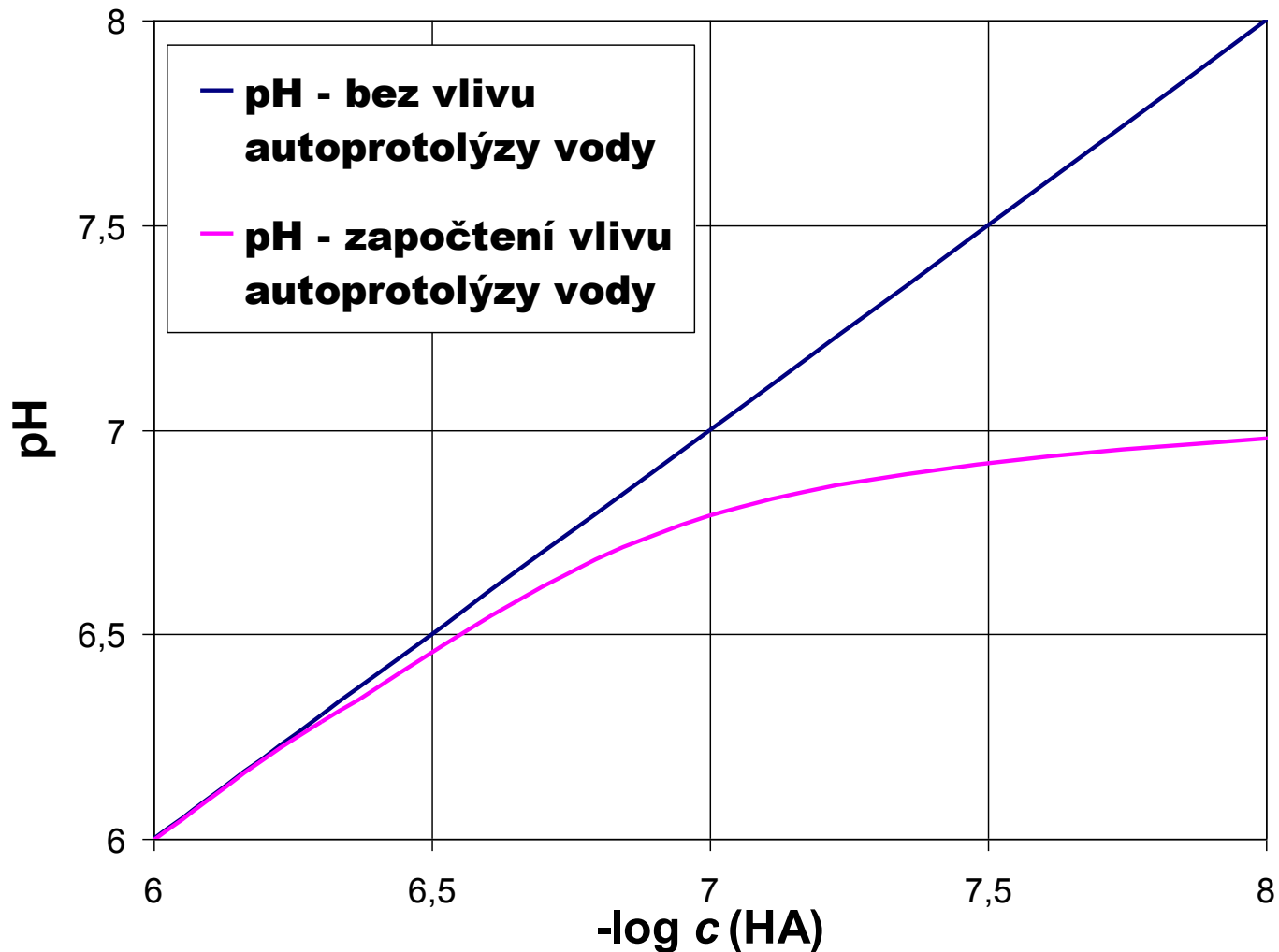
# Rovnováhy v roztocích

## pH silné jednosytné kyseliny



# Rovnováhy v roztocích

## pH silné jednosytné kyseliny



# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - silné protolyty - úplná disociace**
  - **pH roztoku báze B -  $c_B = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ?**
  - **pH roztoku báze B -  $c_B = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$  ?**
- ➔ **NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY**
- ➔ **NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU ELEKTRONEUTRALITY**
- ➔ **NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI**



# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - slabé protolyty - částečná disociace**
    - **DISOCIAČNÍ KONSTANTA**
    - **stupeň disociace -  $\alpha$**
  - ➔ **NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY**
  - ➔ **NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU ELEKTRONEUTRALITY**
  - ➔ **NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI**

# Rovnováhy v roztocích

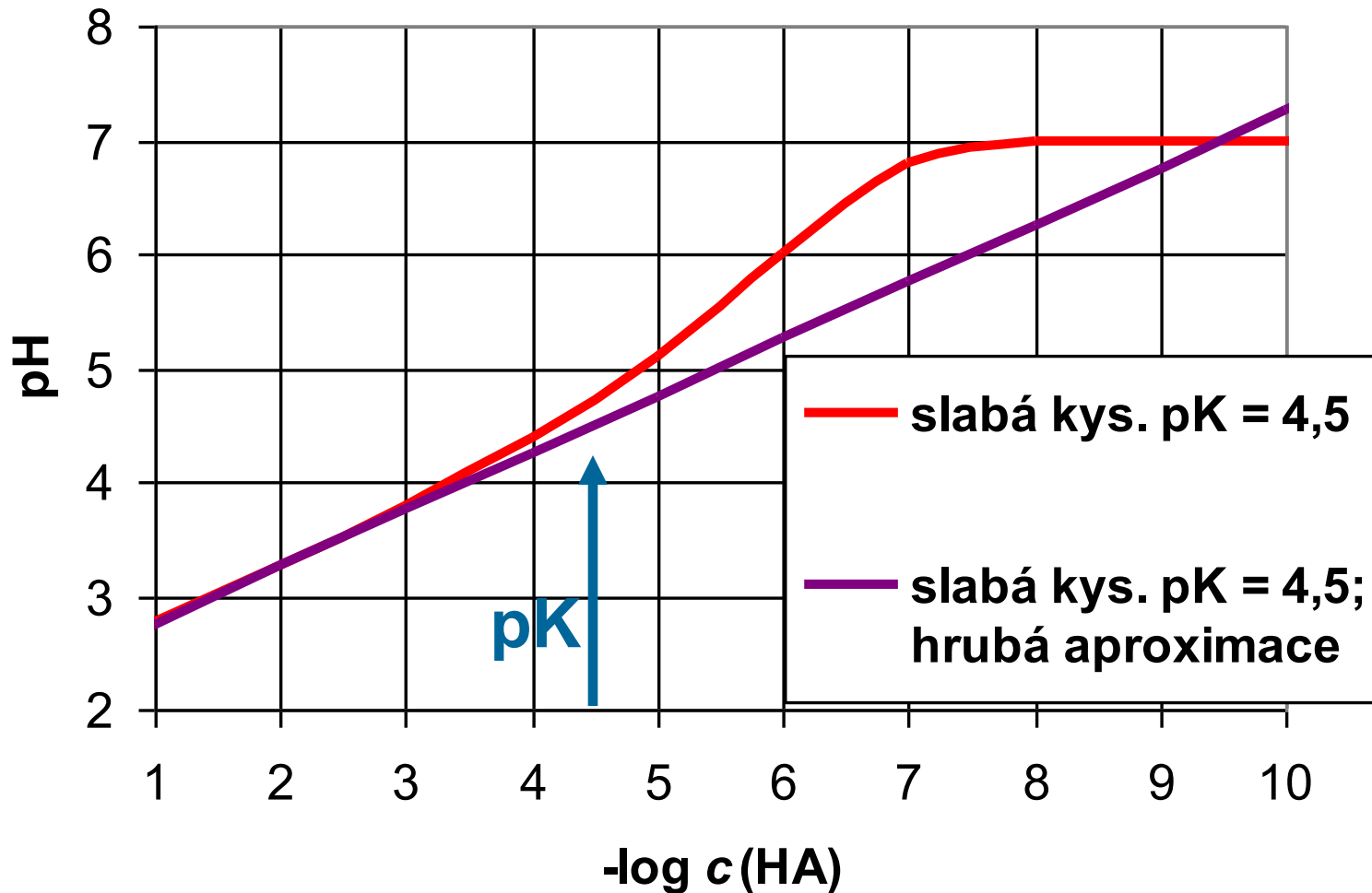
- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY** - vodné prostředí
  - výpočty pH - slabé protolyty - částečná disociace
    - **DISOCIAČNÍ KONSTANTA** a  $pK_a$
    - kyselina mravenčí ~ 3,77
    - kyselina octová ~ 4,76
    - kyselina propionová ~ 4,88
    - kyselina nitrooctová ~ 1,68
    - kyselina nitriloctová ~ 2,43
    - kyselina methoxyoctová ~ 3,53

# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - slabé jednosytné kyseliny -  
- částečná disociace**
    - **korektní výpočet  $[H_3O^+]$  - KUBICKÁ rovnice**
    - **zanedbání  $[OH^-]$  - KVADRATICKÁ rovnice**
    - **limitně nízký stupeň disociace**
      - *nejčastěji užívaná aproximace*

# Rovnováhy v roztocích

## pH slabé kyseliny



# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - slabé jednosytné báze -  
- částečná disociace**
    - **korektní výpočet  $[\text{OH}^-]$  - KUBICKÁ rovnice**
    - **zanedbání  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  - KVADRATICKÁ rovnice**
    - **limitně nízký stupeň disociace**
      - ***nejčastěji užívaná aproximace***

# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - soli slabých jednosytných kyselin**
    - soli slabých jednosytných bazí
    - **HYDROLÝZA**
  - ➔ **NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY**
  - ➔ **NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU**  
**ELEKTRONEUTRALITY - PROTIIONTY**
  - ➔ **NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI**

# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - slabé vícesytné kyseliny a báze -  
- částečná disociace**
  - **korektní řešení přes dílčí disociační  
konstanty, podmínku elektroneutality a  
látkové bilance**
  - **aproximativní řešení na základě  
posouzení vzájemná relace disociačních  
konstant do jednotlivých stupňů disociace**
    - **„1.stupeň + opravy“**

# Rovnováhy v roztocích

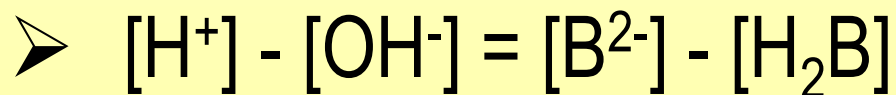
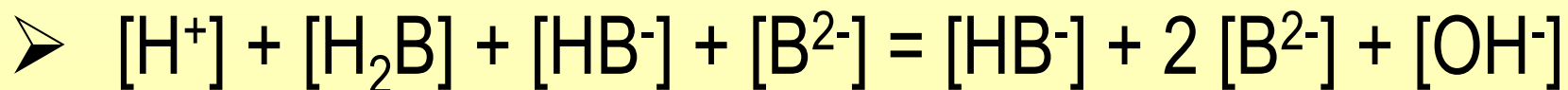
- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - roztoky amfolytů - *schopnost se chovat jak jako kyselina, tak jako báze***
    - **příklady - hydrogenftalan, hydrogensulfid**
    - **NaHB - HB<sup>-</sup>, B<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>B**
    - **látková bilance**
      - $[\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{B}] + [\text{HB}^-] + [\text{B}^{2-}] = c_{\text{rel}}(\text{NaHB})$
    - **podmínka elektroneutrality**
      - $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HB}^-] + 2 [\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$



# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**

- **roztoky amfolytů**



- otázka hodnot 1. a 2. disociační konstanty  
pro kyselinu  $H_2B$

# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - roztoky tlumivé (pufry)**
  - **částečná schopnost tlumit výkyvy pH**
  - **vysoké koncentrace obou složek konjugovaného páru  $HA + A^-$ , resp.  $B + BH^+$**
  - **příklad - octanový pufr -  $HAc + NaAc$**
  - **aproximativní rovnice - Henderson-Hasselbalchova**
  - **míra schopnosti tlumení - tlumivá (pufrační) kapacita  $\beta$**

# Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - **výpočty pH - roztoky tlumivé (pufry)**
    - **příklad - octanový pufr - HAc + NaAc**
    - **aproximativní rovnice -  
Henderson-Hasselbalchova**

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}} \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$$

# Rovnováhy v roztocích

- PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí

- výpočty pH - roztoky tlumivé (pufry)

- příklad - octanový pufr - HAc + NaAc

- míra schopnosti tlumení -

tlumivá (pufrační) kapacita  $\beta$

- míra změny hodnoty pH

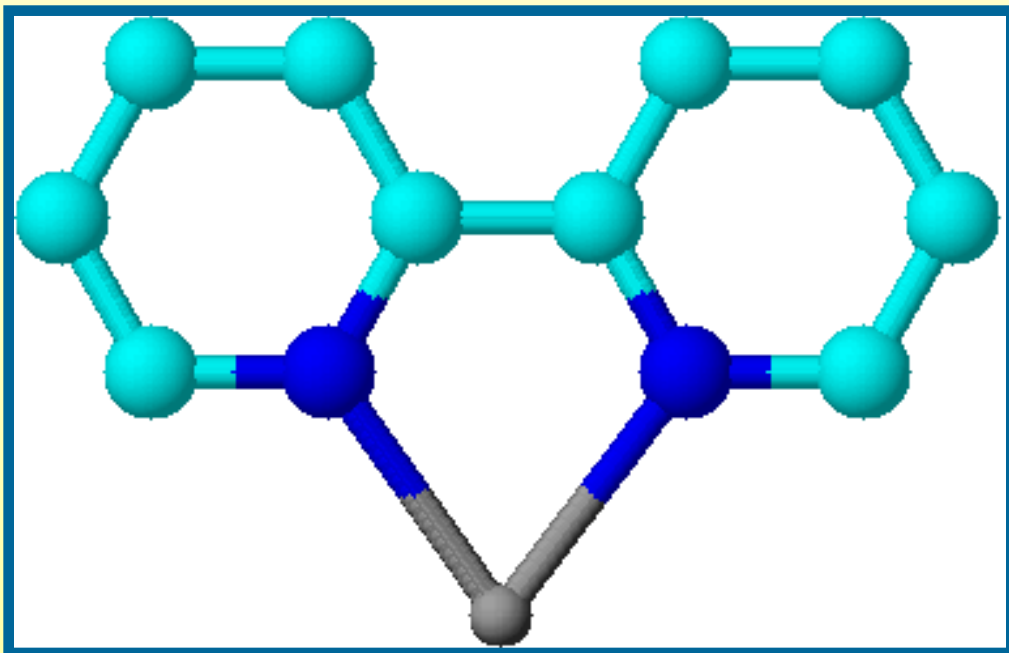
po přidavku kyseliny či báze

$$\Delta\text{pH} = - \frac{\Delta c_{\text{HA-sil}}}{\beta} = \frac{\Delta c_{\text{B-sil}}}{\beta}$$

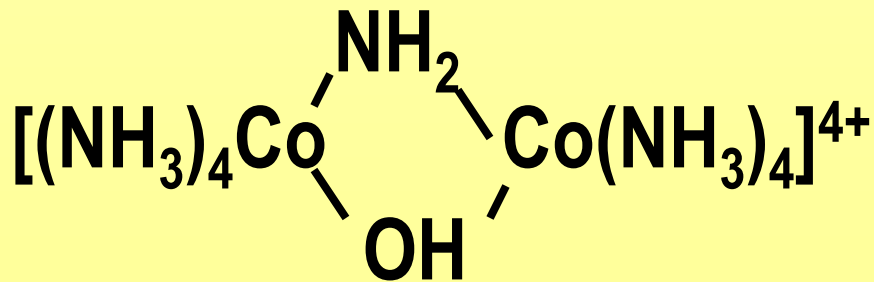
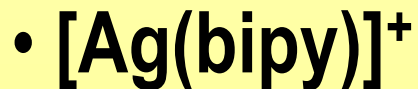
# Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXY - KOMPLEXNÍ (KOORDINAČNÍ) sloučeniny**
  - **centrální kov - ion - volné orbitaly (akceptor)**
  - **koordinační číslo - počet donorů**
  - **jednojaderný x vícejaderný komplex**
  - **ligand - elektronové páry (donorový atom)**
  - **koordinační (dativní) vazba**
  - **vaznost ligandu (EDTA - 6 vazeb)-(polydonorové l.)**
  - **smíšené komplexy - různé ligandy**

# Rovnováhy v roztocích



- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$



# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXY - KOMPLEXNÍ (KOORDINAČNÍ)

sloučeniny

➤ cyklické komplexy - cheláty

➤ aciskupiny (-COOH)

➤ cykloskupiny (-NH<sub>2</sub>)



➤ komplexní kationty, anionty, neelektrolyty

➤ aqua komplexy, vliv pH, hydrolýza

➤  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$

➤ vytěsňování vody jinými ligandy

# Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXY** - analyticky významné
  - barevné x bezbarvé
  - nabité x bez celkového náboje
  - rozpustné ve vodě x rozpustné v organických rozpouštědlech
- kvalitativní analýza**
  - zabarvení, odbarvení, sedlina, fluorescence
- komplexometrie - chelatometrie**
- gravimetrie**
- fotometrie, spektrofluorimetrie**
- elektroanalytické metody**



# Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXY - analyticky významné**
  - **aminkomplexy -  $\text{NH}_3$**
  - **halogen -  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$**
  - **thiokyanato -  $\text{SCN}^-$**
  - **kyano -  $\text{CN}^-$**
  - **hydroxo -  $\text{OH}^-$**
  - **thio -  $\text{S}^{2-}$**
  - **cheláty - EDTA; 1,10-fenanthrolin, diacetyldioxim  
2,2'-bipyridin**

# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- **konstanty stability komplexů - dílčí a celkové**
- **stechiometrie tvorby komplexů**
  - **1:1, 1:2, 1:3 ...** (vícejaderné komplexy)
  - **počet forem vedle sebe se vyskytujících**
- **komplexní kationty, anionty, neelektrolyty**
- **kinetika tvorby komplexů**
- **faktory ovlivňující stabilitu komplexů - vedlejší reakce**

# Rovnováhy v roztocích

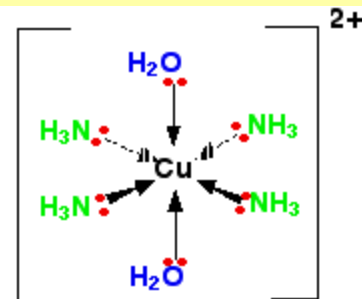
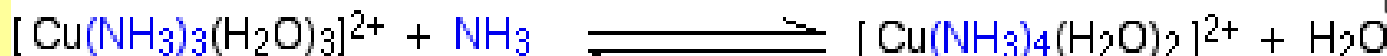
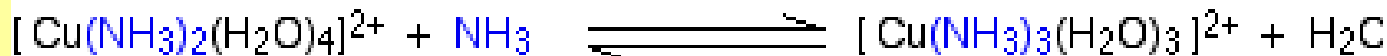
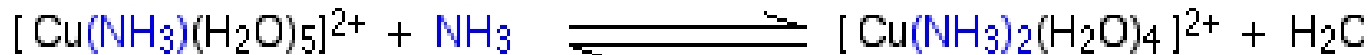
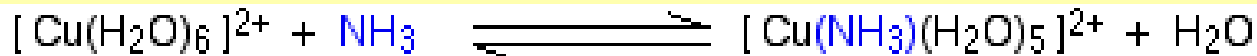
## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- konstanty stability komplexů - dílčí a celkové
- jednojaderné komplexy, nesmíšené
- $M + n L \rightleftharpoons ML_n$  ➔ celková konstanta -  $\beta$
- stupňovitý vznik ➔ n dílčích konstant
  - $ML_1, ML_2, ML_3, \dots, ML_n$
  - VÝSKYT VÍCE FOREM VEDLE SEBE !
  - zastoupení forem - dílčí konstanty stability

# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- $M + n L \rightleftharpoons ML_n$  ➔ celková konstanta -  $\beta$
- stupňovitý vznik ➔ n dílčích konstant
- $ML_1, ML_2, ML_3, \dots, ML_n$

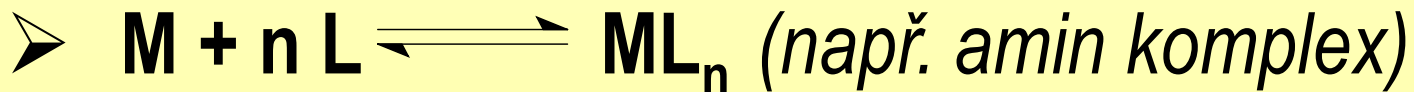


# Rovnováhy v roztocích

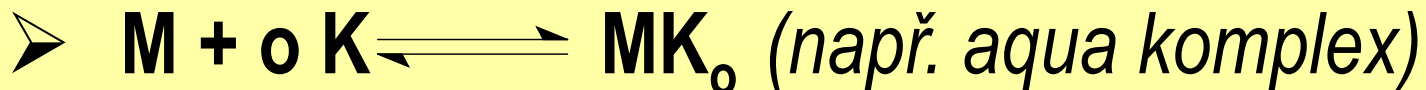
## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

➤ více možných ligandů v systému

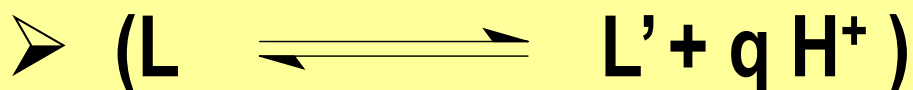
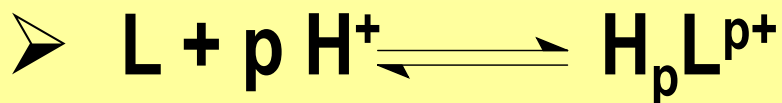
➤ hlavní komplexotvorná reakce



➤ vedlejší komplexotvorná reakce



➤ protolytické reakce ligandu



mnohé ligandy se chovají jako **BÁZE**  
*amoniak, pyridin*

# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

➤ látková bilance iontu M

$$➤ c_{\text{rel}}(\text{M}) = [\text{M}] + \sum_{i=1}^n [\text{ML}_i] + \sum_{j=1}^o [\text{MK}_j]$$

➤ látková bilance ligandu L

$$➤ c_{\text{rel}}(\text{L}) = [\text{L}] + \sum_{i=1}^n i [\text{ML}_i] + \sum_{k=1}^p [\text{H}_k \text{L}^{k+}]$$

➤ koncentrace iontu M nevázaného do hlavního komplexu - „PODMÍNĚNÁ KONCENTRACE“

$$➤ [\text{M}'] = [\text{M}] + \sum_{j=1}^o [\text{MK}_j]$$

# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- koncentrace ligandu L nevázaného do hlavního komplexu

- $[L'] = [L] + \sum_{k=1}^n [H_k L^{k+}]$

hodnota vyšší než 1

- $[L'] = [L] \alpha_L$

- $\alpha_L$  - koeficient vedlejší reakce ligandu

- $[M'] = [M] \alpha_M$

- $\alpha_M$  - koeficient vedlejší komplexotvorné reakce kovu M

hodnota vyšší než 1

# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- $[L']$  - podmíněná koncentrace ligandu
- $[M']$  - podmíněná koncentrace kovu M
- podmíněná konstanta stability
  - charakterizace tvorby komplexu za přítomnosti dalších složek ovlivňujících komplexotvornou rovnováhu
  - závislá na reakčních podmínkách
- $[ML']$  - podmíněná koncentrace hlavního komplexu

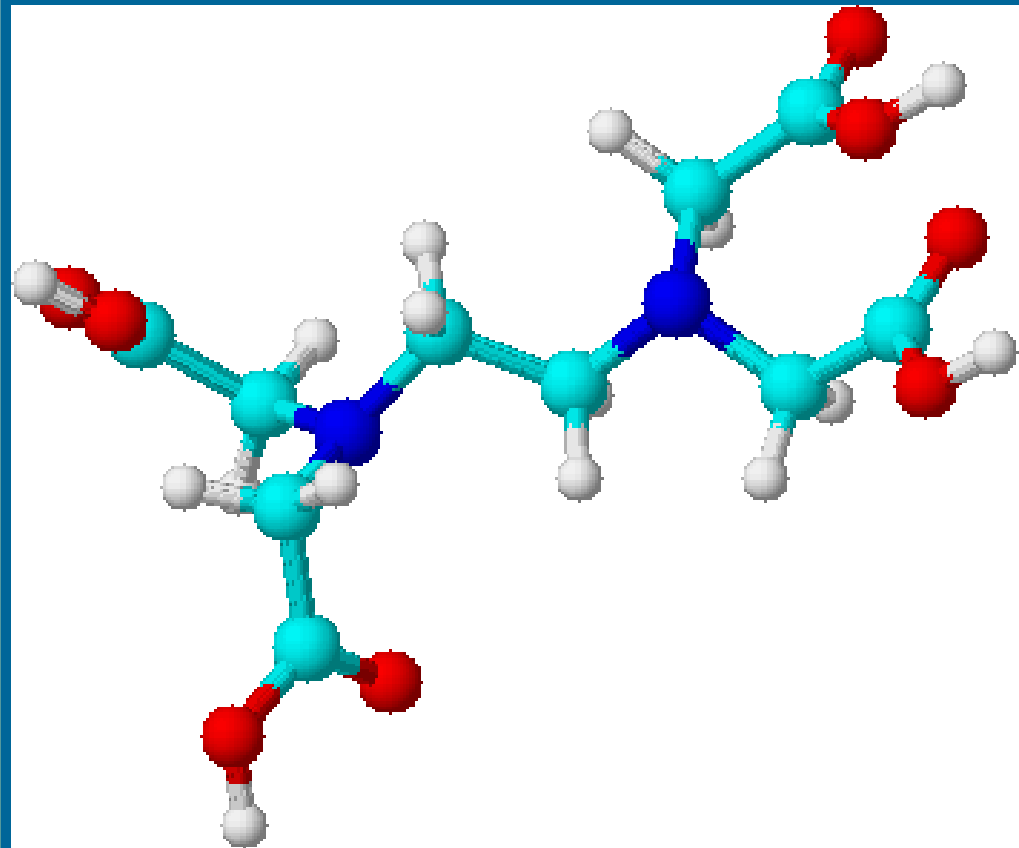


# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- příklad EDTA
- 4 x -COOH
- 2 x -N

*(protonovatelný)  
(běžně se  
neuvažuje)*



dílčí disociační konstanty  $K_1, K_2, K_3, K_4$

$$pK_1 = 2,0$$

$$pK_2 = 2,67$$

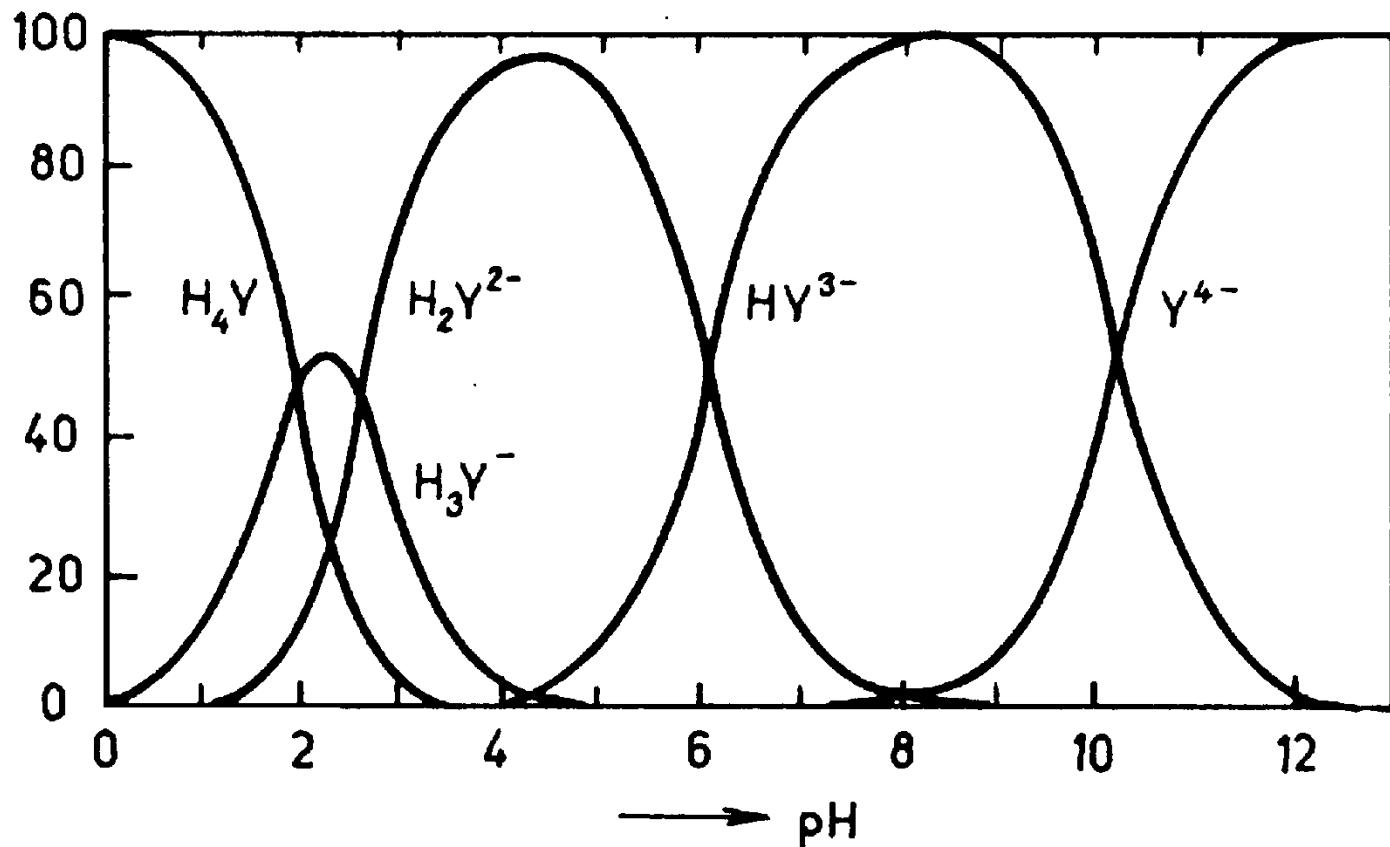
$$pK_3 = 6,16$$

$$pK_4 = 10,26$$

# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- příklad EDTA - distribuce forem dle pH



# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

➤ příklad EDTA - titrace  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Bi}^{3+}$

➤  $+\log K(\text{PbY}^{2-}) = 18$        $+\log K(\text{BiY}^-) = 27,9$

▪  $20^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,1$

➤ vedlejší reakce ligandu - protolytické rovnováhy

➤  $[\text{H}_4\text{Y}]$ ,  $[\text{H}_3\text{Y}^-]$ ,  $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ ,  $[\text{HY}^{3-}]$ ,  $[\text{Y}^{4-}]$

➤  $[\text{L}'] = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$

➤ koeficienty vedlejší protolytické reakce EDTA  
tabelovány pro různé pH

# Rovnováhy v roztocích

## • KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

- koeficienty vedlejší protolytické reakce EDTA  
výpočty pro různé pH - zahrnutí všech  $K_i$

pH	0	1	2	3	4	5	6	7
$\log \alpha_H$	21,4	17,4	13,7	10,8	8,6	6,6	4,8	3,4

pH	8	9	10	11
$\log \alpha_H$	2,3	1,4	0,5	0,1

- zjednodušené výpočty - převaha určité formy při daném pH

# Rovnováhy v roztocích

## • SRÁŽECÍ REAKCE

- součin rozpustnosti
- rozpustnost látky - čisté
- forma sraženin, stechiometrické složení
- filtrovatelnost
- faktory ovlivňující tvorbu sraženin
- faktory ovlivňující stabilitu sraženin
- kinetika tvorby sraženin

# Rovnováhy v roztocích

## • SRÁŽECÍ REAKCE

- heterogenní rovnováha - rovnováha složek v obou fázích
- rovnost chemických potenciálů složek v obou fázích - málo rozpustná látka  $M_m B_b$
- termodynamický **SOUČIN ROZPUSTNOSTI**
  - závislost na teplotě - rozpouštěcí teplo
- koncentrační (zdánlivý) součin rozpustnosti
  - závislost na teplotě, závislost na iontové síle

# Rovnováhy v roztocích

## • SRÁŽECÍ REAKCE

- **OVLIVNĚNÍ ROZPUSTNOSTI sraženin**
  - přebytek jednoho z iontů tvořících sraženinu
  - vliv cizích iontů - iontová síla
  - vliv teploty
- **VLIV VEDLEJŠÍCH REAKCÍ**
  - protolytické reakce - stabilita sraženin
  - komplexotvorné reakce - stabilita sraženin
  - srážecí reakce - směsi sraženin
    - odměrná analýza +
    - vážková analýza -

# Rovnováhy v roztocích

## • SRÁŽECÍ REAKCE

### ➤ VLIV VEDLEJŠÍCH REAKCÍ

- koncentrace všech rozpustných forem, v nichž se vyskytují složky, vytvářející sraženinu

### ➤ PODMÍNĚNÝ SOUČIN ROZPUSTNOSTI

- koncentrace všech rozpustných forem

$$[M'] = [M] \alpha_M \qquad [B'] = [B] \alpha_B$$

$\alpha_M$  - koeficient vedlejší reakce kovu M

$\alpha_B$  - koeficient vedlejší reakce aniontu B



# Rovnováhy v roztocích

## • SRÁŽECÍ REAKCE

➤ **ROZPUSTNOST** - koncentrace rozpuštěné látky  
v nasyceném roztoku -  $c(M_m B_b)$

- obsah rozpuštěné látky v nasyceném  
roztoku -  $g.l^{-1}$  (při dané teplotě)

➤ nasycený roztok vzniklý rozpuštěním  
čisté tuhé látky v čisté vodě

$$\blacksquare c(M_m B_b) = [M]/m = [B]/b$$

$$\blacksquare K_s(M_m B_b) = [M]^m \cdot [B]^b$$

# Rovnováhy v roztocích

## • SRÁŽECÍ REAKCE

- **ROZPUSTNOST - koncentrace rozpuštěné látky v nasyceném roztoku**
  - nasycený roztok vzniklý rozpuštěním čisté tuhé látky v čisté vodě

**SROVNÁVÁNÍ ROZPUSTNOSTÍ  
a SOUČINŮ ROZPUSTNOSTI  
RŮZNÝCH LÁTEK NAVZÁJEM !  
/AgCl, Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/**

# Rovnováhy v roztocích

**SROVNÁVÁNÍ ROZPUSTNOSTÍ  
a SOUČINŮ ROZPUSTNOSTI  
RŮZNÝCH LÁTEK NAVZÁJEM !**

***/AgCl, Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/***

$$pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$$

$$pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$$

$$pK_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 15,84$$

# Rovnováhy v roztocích

## • SRÁŽECÍ REAKCE

### ➤ FORMA SRAŽENIN

➤ koloidní

➤ amorfní

➤ krystalické

### ➔ VOLBA REAKČNÍCH PODMÍNEK

### ➤ RYCHLOST A PRŮBĚH SRÁŽENÍ

➤ nukleace, růst zrn, koagulace

➤ míra přesycení roztoku

➤ homogenita prostředí

➤ náboj částic

# Rovnováhy v roztocích

## • REDOXNÍ REAKCE

- redoxní pár - oxidační činidlo, redukční činidlo
- standardní potenciály elektrodových reakcí -  
- redoxní potenciály
  - Nernstova rovnice
- samovolný průběh
- průběh vynucený vloženým napětím
- faktory ovlivňující průběh redoxních reakcí

# Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ REAKCE** - výměna elektronů mezi dvěma redoxními páry
  - redoxní pár - oxidační činidlo Ox ( $\text{Fe}^{3+}$ ),  
- redukční činidlo Red ( $\text{Fe}^{2+}$ )
  - oxidační činidlo přijímá elektrony
    - **REDUKUJE SE**
  - redukční činidlo poskytuje elektrony
    - **OXIDUJE SE**

# Rovnováhy v roztocích

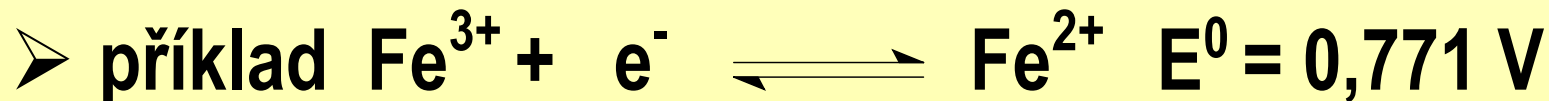
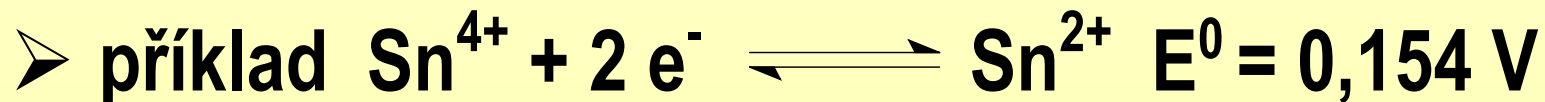
## • REDOXNÍ REAKCE

- standardní potenciály elektrodových reakcí -  
- redoxní potenciály
  - Nernstova rovnice
- stupnice elektrodových potenciálů
  - volba nuly na stupnici
- tabelované hodnoty
- zápis poloreakcí - **elektrony a oxidovaná forma**  
**VLEVO (IUPAC)**

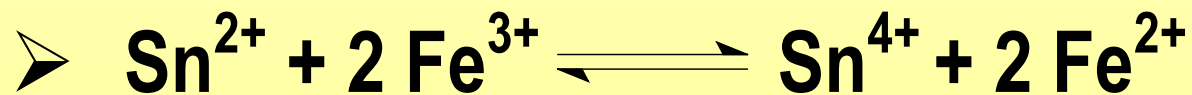
# Rovnováhy v roztocích

## • REDOXNÍ REAKCE

➤ zápis poloreakcí - jeden redoxní pár



➤ chemická reakce - dva redoxní páry



➤ **BILANCE počtu elektronů v poloreakcích**

➤ vyčíslování redoxních rovnic

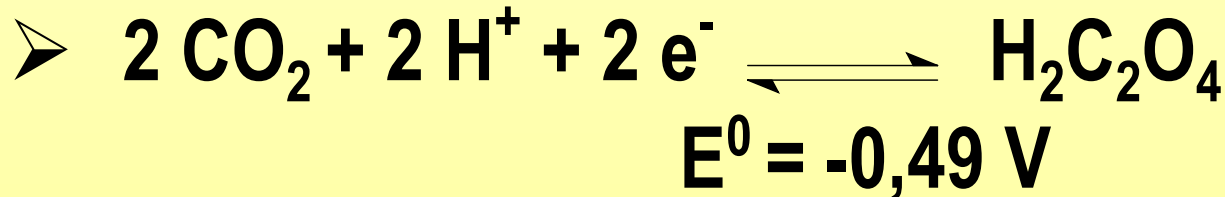
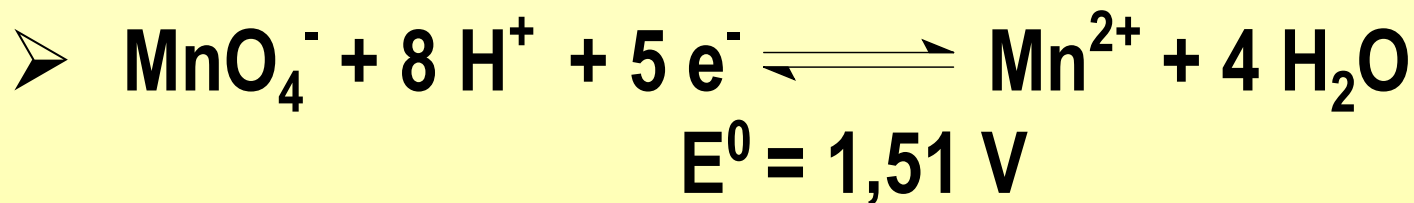
➤ samovolný průběh - dle vztahu redox potenciálů



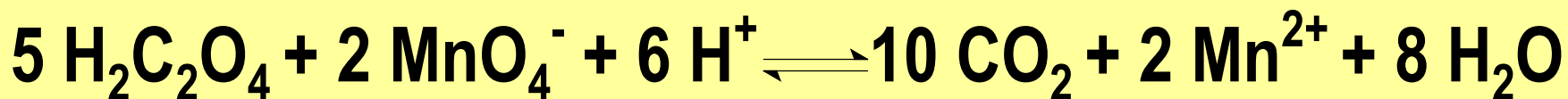
# Rovnováhy v roztocích

## • REDOXNÍ REAKCE

➤ zápis poloreakcí - jeden redoxní pár



➤ chemická reakce - dva redoxní páry



# Rovnováhy v roztocích

## • REDOXNÍ REAKCE

- oxidační číslo (oxidační stav, oxidační stupeň, *mocenství*)
- formální náboj na atomu  
elektrony vazeb z atomu vycházejících  
přiděleny elektronegativnějšímu atomu
- $\text{MnO}_4^-$  -  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Fe}^{\text{II}}$
- **fluor - vždy  $\text{F}^{-\text{I}}$**

# Rovnováhy v roztocích

## • REDOXNÍ REAKCE

- **standardní elektrodový potenciál**  
**x formální elektrodový potenciál**
- **koncentrace místo aktivit**
- **podmínky odlišné od standardních**
- **nejednotná definice**
  - **jednotkové koncentrace složek, vystupujících v Nernstově rovnici, specifikované koncentrace dalších látek (pufry, indiferentní elektrolyty atp.)**
  - **specifikované pH, iontová síla, parciální tlaky**

# Rovnováhy v roztocích

- REDOXNÍ REAKCE → standardní elektrodový potenciál  
x formální elektrodový potenciál
- PŘÍKLAD - pár  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  - potenciály

• standardní	1,33 V	
• formální	0,93 V	0,1 M HCl
• formální	0,97 V	0,5 M HCl
• formální	1,00 V	1,0 M HCl
• formální	1,03 V	1,0 M HClO <sub>4</sub>
• formální	1,08 V	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
• formální	1,15 V	4,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

# Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ REAKCE → katalýza**
  - zrychlení průběhu reakcí - zlepšení analytického využití dané reakce
  - tvorba přechodných sloučenin, meziproductů
  - **VLIV na MECHANISMUS reakce**
  - **katalyzátor REDOX reakcí - přenos náboje**
    - **jodid - oxidace na jod a zpětná redukce**
    - **manganaté ionty - oxidace na manganité a zpětná redukce**
    - **$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+$**

# Rovnováhy v roztocích

- REDOXNÍ REAKCE → **oxidační činidla**
  - **ozon** - oxidace  $\text{Mn}^{2+}$  na  $\text{MnO}_4^-$  (katalýza  $\text{Ag}^+$ )
    - *ozon i kyslík - plynné*
  - **peroxodisíran** - oxidace  $\text{Ce}^{3+}$  na  $\text{Ce}^{4+}$   
(katalýza  $\text{Ag}^+$ )
  - **manganistan** - oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$   
(kyselé prostředí)
  - **manganistan** - oxidace nenasycených org. I.  
(alkalické prostředí)

# Rovnováhy v roztocích

- REDOXNÍ REAKCE → **oxidační činidla**
  - **oxid olovičitý** - oxidace  $\text{Mn}^{2+}$  na  $\text{MnO}_4^-$ 
    - oxidace  $\text{Cr}^{3+}$  na  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
  - **oxid stříbrnatý** - oxidace  $\text{Mn}^{2+}$  na  $\text{MnO}_4^-$ 
    - oxidace  $\text{Cr}^{3+}$  na  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   
(4M  $\text{HClO}_4$ )
  - **peroxid vodíku** - v **ALKALICKÉM** prostředí
    - oxidace hydroxid železnatý na železitý
    - oxidace hydroxid kobaltnatý na kobaltitý

# Rovnováhy v roztocích

- REDOXNÍ REAKCE → **redukční činidla**
  - peroxid vodíku - v KYSELÉM prostředí
    - redukce manganistan na  $Mn^{2+}$  ionty
  - oxid siřičitý - nadbytek lze snadno odstranit (např. vyvařením)  
redukce - arseničnan na arsenitan
  - chlorid cínatý - redukce  $Fe^{3+}$  na  $Fe^{2+}$ ,  
 $Hg^{2+}$  na rtuťné či rtuť
  - kovy, kovové slitiny, amalgamy kovů - např.  
redukce práškovým zinkem