
Skupenské stavy látek	2
Krystalová struktura	14
Základy termodynamiky	23
Chemická rovnováha	33
Roztoky a faktory ovlivňující rozpustnosti látek	38
Koligativní vlastnosti	49
pH kyselin a zásad	51
Molekulární transport	52
Výpočty z chemických vzorců a rovnic	53
Základy kinetiky a reakční mechanismy	55

Skupenské stavy látek

Odlišujeme tři skupenské stavy látek:

- plyny
- kapaliny
- pevné látky

Plyny a kapaliny souhrnně označujeme jako tekutiny.

Plyny

Ideální plyn

Obecně lze říci, že nikdy nic není tak jednoduché, aby to nemohlo být složitější. A obráceně – zdá-li se něco být příliš složité, určitě se to dá popsat nebo vysvětlit nějakým jednoduchým modelem. Chování látek podléhá velmi mnoha zákonitostem, z nichž ne všechny umíme matematicky popsat a o existenci některých z těchto zákonitostí ani nevíme. Přesto však některé základní principy chování látek jsou velmi podobné, společné velkým skupinám látek. Podle těchto společných vlastností pak vytváříme tzv. modely, představy o „ideálním“ chování látek. Tak mluvíme o ideálním plynu, ideálním roztoku, ideálním krystalu apod. Spolu s modelem musíme vždy zvážit, kdy se chování látky blíží chování modelu a jestli tedy za daných podmínek můžeme chování látky předpovídat na základě znalostí vlastností modelu.

Ideální plyn v přírodě neexistuje, je to pouze model. Za určitých podmínek se však chování reálných plynů blíží vlastnostem plynu ideálního.

Ideální plyn je definován těmito předpoklady:

- 1) molekuly mají určitou hmotnost, avšak jejich vlastní objem je nulový
- 2) mezimolekulové interakční síly (přitažlivé ani odpudivé) neexistují
- 3) molekuly se pohybují chaoticky, nezávisle na sobě
- 4) ideální plyn nelze zkapalnit
- 5) pro ideální plyn zcela přesně platí stavová rovnice: $p V = n R T$ (viz dále)

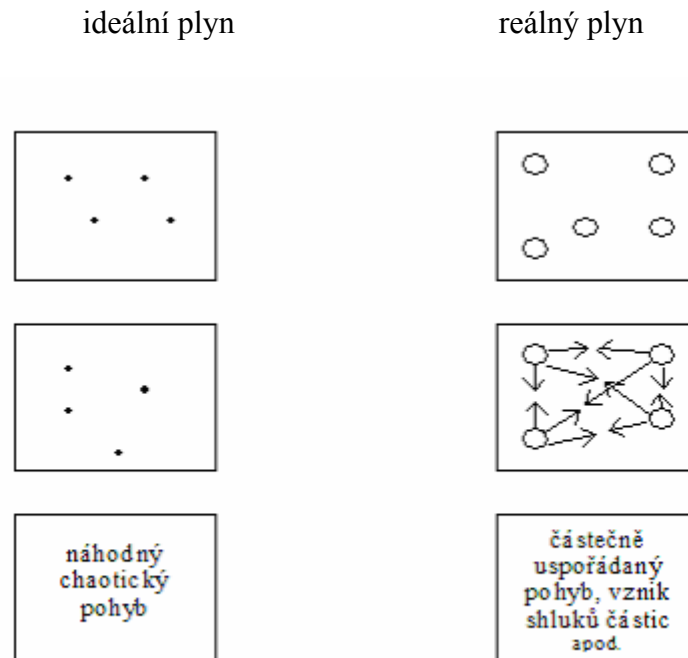
Typickou vlastností plynů je, že jejich molekuly jsou daleko od sebe, rychle se pohybují a vzájemně se jen málo ovlivňují. Z toho plyne, že plyn po umístění do jakékoli uzavřené nádoby během pár okamžiků rovnoměrně vyplní celý její objem.

Reálný plyn se bude chovat podobně jako ideální plyn. Proto chování reálného plynu můžeme popsat pomocí rovnic platných pro plyn ideální tím lépe, čím více se jeho chování blíží definici ideálního plynu, tj. tehdy když:

- jeho molekuly budou co nejmenší, vlastní objem molekul lze tedy oproti celkovému objemu soustavy zanedbat, např. He (g) je podobnější ideálnímu plynu více než např. C₂H₆ (g)
- molekuly se budou co nejméně silově ovlivňovat
- vzhledem ke vzdálenostem mezi molekulami a jejich velké kinetické energii lze zanedbat mezimolekulové interakční síly, např. H₂S (g) se chová více jako ideální plyn než H₂O (g) – u H₂O se více uplatňují přitažlivé síly (vodíkové můstky). Pro

daný plyn budou mezimolekulové interakce malé, pokud molekuly budou daleko od sebe (tj. při nízkém tlaku).

- předpoklad neuspořádaného zcela chaotického navzájem nezávislého pohybu jednotlivých molekul bude nejlépe splněn při vysoké teplotě, kdy kinetická energie translačního pohybu molekul převáží nad jejich vzájemnou potenciální energií.



Obr. 1: Srovnání vlastností ideálního a reálného plynu.

Z chování plynů byly vypořádány dílčí zákony, pomocí kterých bylo popsáno chování ideálního plynu, např.:

- **zákon Boyleův-Mariotteův** (1660): součin tlaku plynu p a jeho objemu V je pro dané množství plynu při konstantní teplotě konstantní

$$[n, T]^1 \Rightarrow p V = \text{konst.}$$

- **zákon Gay-Lussacův** (1802) vystihuje lineární závislost objemu na teplotě za konstantního tlaku

$$[n, p] \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{konst.}$$

- **zákon Charlesův** (1787) vystihuje lineární závislost tlaku plynu na teplotě při konstantním objemu

$$[n, V] \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{konst.}$$

- **zákon Avogadrův** (1811): „Stejně objemy ideálních plynů obsahují za stejné teploty a stejného tlaku stejný počet molekul.“

přednáška z FCh – zákon Gay-Lussacův, Charlesův – prosím doplnit

¹ Pokud symbol určité veličiny uzavřeme do hranaté závorky, říkáme tím, že tato veličina je konstantní.

Uvedené zákony vystihují dílčí vztahy proměnných p , V , T (vždy jedna musí být konstantní) pro konstantní množství plynu. Molární objem V_m je definován vztahem:

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (\text{viz též molární veličiny})$$

Z Avogadrova zákona vyplývá, že molární objem všech plynů (pokud jejich chování aproximujeme ideálním plynem) je za dané teploty a tlaku stejný. Např.

	T	p	molární objem ideálního plynu V_m je
za tzv. normálních podmínek	273,15 K	101,325 kPa	22,41 dm ³ mol ⁻¹
za tzv. standardních podmínek	298,15 K	101,325 kPa	24,47 dm ³ mol ⁻¹

, tj., , je.

, tj., , je molární objem ideálního plynu.

Spojením všech čtyř dílčích zákonů byla odvozena tzv. **stavová rovnice ideálního plynu**:

$$p V = n R T, \text{ kde}$$

p tlak (Pa)

V objem (m³)

n látkové množství plynu (mol)

R molární plynová konstanta (J K⁻¹ mol⁻¹)

T termodynamická teplota T (K)

Dnes, v době informační exploze, je vhodné naučit se pouze stavovou rovnici, pomocí které lze provést všechny výpočty týkající se stavového chování ideálního plynu. Dílčí zákony (historicky dříve objevené zákonitosti) z ní lze odvodit.

Ze stavové rovnice lze odvodit vztah mezi hustotou a molární hmotností plynů:

Základní vztahy:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad n = \frac{m}{M} \quad p V = n R T$$

ρ hustota (kg m⁻³)

m hmotnost (kg)

V objem (m³)

n látkové množství (mol)

M molární hmotnost (kg mol⁻¹)

p tlak (Pa)

R molární plynová konstanta (J K⁻¹ mol⁻¹)

T termodynamická teplota (K)

Odvozené vztahy:

$$p V = n R T \quad | \quad n = \frac{m}{M} \quad | \quad = \quad p V = \frac{m}{M} R T \Rightarrow p M = \frac{m}{V} R T \quad | \quad V = \frac{m}{\rho} \quad | \quad =$$

$$p M = \rho R T \Rightarrow \rho = \frac{p M}{R T}$$

Směsi ideálních plynů

Ve směsi více ideálních plynů se molekuly navzájem neovlivňují, tzn. že každý plyn se chová tak, jako by byl ve společném prostoru o objemu V sám.

Pro každý plyn lze napsat stavovou rovnici ve tvaru:

$p_i V = n_i R T$	nebo	$p V_i = n_i R T$
p_i parciální tlak i-tého plynu, tj. tlak, který měl i-tý plyn, kdyby byl ve společném prostoru o objemu V sám		p tlak
V objem nádoby obsahující uvažovanou směs ideálních plynů		V_i parciální objem i-tého plynu
n_i látkové množství i-tého plynu		
R molární plynová konstanta		
T termodynamická teplota		

Celkový tlak p směsi ideálních plynů je roven součtu parciálních tlaků všech složek směsi. Tento vztah je znám jako **Daltonův zákon aditivity parciálních tlaků** (1801):

$$p = \sum_i p_i$$

Dáme-li do poměru parciální tlak p_i a celkový stav soustavy p (obojí vyjádřeno pomocí stavové rovnice $p = n \frac{R T}{V}$, resp $p_i = n_i \frac{R T}{V}$) dostáváme vztah:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \frac{R T}{V}}{n \frac{R T}{V}} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{neboli} \quad \frac{p_i}{p} = x_i$$

x_i molární zlomek i-té složky směsi

Tuto rovnici lze přepsat do tvaru

$$p_i = p x_i$$

Parciální tlak i-tého plynu je tedy úměrný molárnímu zlomku tohoto plynu a konstantou úměrnosti je celkový tlak. Součet parciálních tlaků všech složek soustavy je roven celkovému tlaku:

$$\sum_i p_i = \sum_i (p x_i) = p \sum_i x_i = p \cdot 1 = p,$$

což je známo pod označením **Daltonův zákon parciálních tlaků**:

$$\sum_i p_i = p$$

Pro parciální objem platí obdobný vztah jako pro parciální tlak:

$$V_i = V x_i$$

$$\sum_i V_i = \sum_i (V x_i) = V \sum_i x_i = V \cdot 1 = V,$$

označovaný jako **Amagatův zákon parciálních objemů**:

$$\sum_i V_i = V$$

Reálný plyn

Zákony pro ideální plyn (kdysi přibližně odporované a nyní pro zjednodušení používané) nepopisují reálné chování plynů dostatečně přesně. Nejmenší odchylky reálného chování od ideálního nastávají, pokud reálný plyn má malé špatně polarizovatelné molekuly neschopné tvorby vodíkových můstků a má nízký tlak a vysokou teplotu. V ostatních případech se vyskytují odchylky v chování reálných plynů od ideálního plynu. Vlastnosti reálných plynů jsou:

- vlastní objem molekul je větší než nula
- molekuly spolu interagují (přitahují se nebo odpuzují)
- reálný plyn je možno zkapalnit
- při expanzi do vakua se mění teplota reálného plynu (dojde k zahřátí či ochlazení, závisí na teplotě plynu na počátku expanze a na jeho tzv. inverzní teplotě – více bude probráno v rámci fyzikální chemie)

Pro popis chování reálných plynů nepostačuje s uspokojivou přesností stavová rovnice ideálního plynu. Používají se složitější vztahy, z nichž nejnámější je **van der Waalsova rovnice**:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R T, \text{ kde}$$

a, b... ..tabelované koeficienty; a charakterizuje mezimolekulové interakce,
b má význam vlastního objemu molekul

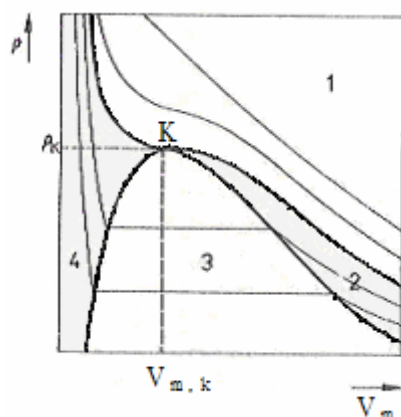
V_mmolární objem

R.....molární plynová konstanta

T.....termodynamická teplota

Zkapalňování plynů a kritický stav

Zkapalňování plynů se týká pouze plynů reálných. Provádíme-li při dostatečně nízké teplotě (Obr. 2, oblast 2) stlačování neboli kompresi plynů, dojde při určitém tlaku k vytvoření kapalně fáze. Při další kompresi za konstantního tlaku (Obr. 2, oblast 3) se postupně zkapalňují další podíly plynu, až plynná fáze úplně vymizí. Další snižování objemu vzniklé kapalně fáze je možné jen za cenu vysokých tlaků (Obr. 2, oblast 4). Nad tzv. **kritickou teplotou** (Obr. 2, oblast 1 a tučná čára na rozhraní oblastí 1,2, resp. 1,4) plyn není možno zkapalnit sebevětším tlakem.



Obr. 2: Zkapalňování plynů: 1 – oblast nad kritickou teplotou (plyn nelze pouhým stlačením zkapalnit), 2 – oblast pod kritickou teplotou (plyn lze zkapalnit pouhým stlačením), 3 – oblast koexistence kapaliny a páry, 4 – oblast kapaliny. Tenké čáry jsou izotermy. Tlusté čáry jsou hranice oblastí 1 – 4.

K kritický bod

p tlak

p_k kritický tlak – tlak potřebný při kritické teplotě ke zkapalnění plynu

V_m molární objem

$V_{m,k}$ kritický molární objem – objem, který zaujímá 1 mol látky při kritické teplotě a kritickém tlaku

Ne vždy bylo známo, že k tomu, aby bylo možno plyn zkapalnit, je nutno jej ochladit na teplotu nižší než je teplota kritická. Navíc některé plyny mají kritickou teplotu velmi nízkou (např. N_2 : $-146,9\text{ }^\circ\text{C}$; CO : $-140,1\text{ }^\circ\text{C}$; Ne : $-228,75\text{ }^\circ\text{C}$; H_2 : $-239,91\text{ }^\circ\text{C}$ apod.). Tak nízké teploty nebylo možno dříve dosáhnout a proto neexistoval žádný způsob, jak uvedené plyny zkapalnit. Proto bývaly označovány jako **permanентní** (= věčné, stálé, neměnné) **plyny**.

Kapaliny

Charakteristickou vlastností kapalin je, že jejich molekuly jsou poměrně stěsnané při zachování volné pohyblivosti. To způsobuje, že objem kapalin je velmi málo závislý na tlaku, ale tvar kapaliny se přizpůsobuje tvaru nádoby.

Tenze páry

Z povrchu kapalin i pevných látek se vždy (při libovolné teplotě i tlaku) uvolňují ve větším či menším množství molekuly, které přecházejí do plynné fáze. Parciální tlak této plynné fáze v prostoru nad povrchem kondenzované fáze (kapaliny nebo pevné látky) nazýváme **tenze páry**.

Rovnováha mezi kondenzovanou fází a její párou je dynamická. V daném časovém intervalu zkondenzuje z páry stejné množství molekul, jaké se z kapaliny vypaří nebo z pevné látky vysublimuje.

Se vzrůstající teplotou tenze páry roste. Při určité teplotě dosáhne tenze páry vnějšího tlaku a v případě rovnováhy kapalina – plyn začne kapalina vřít. Teplota, při níž dosáhne tenze par nad kapalinou vnějšího tlaku, se nazývá **teplota varu**.

Fyzikálně chemická definice teploty varu je:

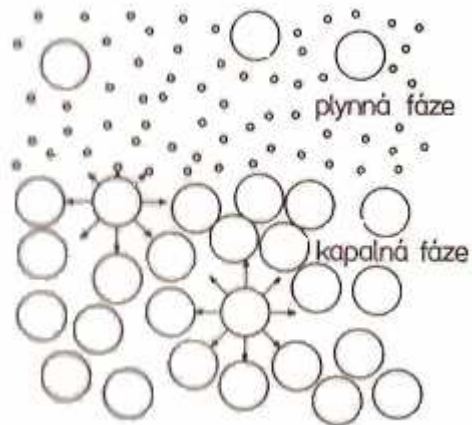
Teplota varu je teplota, při níž tenze par nad kapalinou dosáhne vnějšího tlaku.

Je nutné připomenout **definici fyzikální** a odlišovat je od sebe:

Teplota varu je teplota, při níž se kapalina odpařuje z celého objemu (nikoli jen z povrchu).

Povrchové napětí kapalin

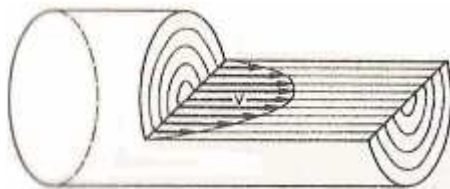
Kapaliny se chovají tak, jako by jejich povrch byl pokryt tenkou pružnou vrstvou, jež se snaží stáhnout povrch kapaliny, aby měl co nejmenší velikost. Odborně řečeno, v povrchu kapaliny je napětí, tzv. **povrchové napětí**. Ideálním tvarem kapalné látky je proto koule, protože při daném objemu má nejmenší povrch. Ke zvětšení povrchu kapaliny je potřeba dodat energii.



Obr. 3: Schématické znázornění sil působících na molekulu uvnitř kapaliny a na jejím povrchu. Síly působící směrem dovnitř do kapalně fáze jsou větší, což způsobuje vznik povrchového napětí.

Viskozita kapalin

Viskozita je důsledkem smykových napětí v reálné kapalině.



Obr. 4: Rozložení rychlosti vrstviček kapaliny proudící trubici.

Velmi jednoduše ji můžeme zavést i takto:

- viskozita je míra neochoty tekutiny téci – např. med má větší neochotu téci než voda (odborně říkáme, že má větší viskozitu)
- viskozita je míra odporu, který tekutina klade pohybujícím se tělesům – utíkámeli ve vodě, je náš pohyb pomalejší a namáhavější, než kdybychom utíkali ve vzduchu (z toho plyne, že viskozita vody je větší než viskozita vzduchu)

Viskozita kapalin s rostoucí teplotou klesá, u plynů naopak roste.

Pevné látky

V pevném skupenství jsou atomy, ionty a molekuly rozmístěny tak, že vytvářejí pravidelnou **krystalovou mřížku**. Podrobněji je toto téma probráno v kapitole Krystalová struktura.

Zahříváme-li pevnou látku, vzrůstá intenzita pohybu částic v krystalické struktuře. Při dostatečném zahřátí se zrychlí pohyb částic natolik, že jejich kinetická energie převládne nad energií vazebnou a tím se naruší krystalická struktura. To se projeví změnou skupenství z pevného na kapalné. Tento děj se nazývá **tání**. Během tání stejně jako během každé skupenské přeměny se teplota soustavy nemění.

Teplota, při které je za daného vnějšího tlaku pevná látka a její kapalná fáze v rovnováze, se nazývá **teplota tání**.

Stejně jako u kapalin je nad pevnými látkami tenze páry. Při teplotě, při níž tenze páry nad pevnou látkou dosáhne vnějšího tlaku, dojde k hromadné přeměně pevné látky na plynnou fázi. Tento děj se nazývá **sublimace**. Obdobně jako vypařování i sublimace probíhá při všech teplotách.

Fázové rovnováhy

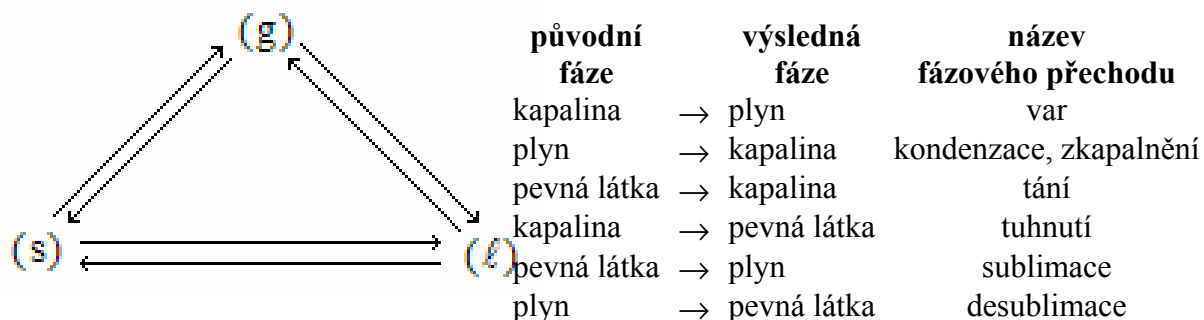
Jestliže systém tvořený dvěma nebo více fázemi je ve stavu termodynamické rovnováhy, říkáme, že v systému je ustavena **fázová rovnováha**.

Děj, při kterém přechází (mění se) určité množství látky z jedné fáze do druhé, nazýváme **fázový přechod**. Fázové přechody dělíme na přechody 1. a 2. druhu.

Fázové přechody 1. druhu jsou známy pod označením skupenské přeměny.

Fázové přeměny 2. druhu jsou např. přeměny různých krystalových modifikací.

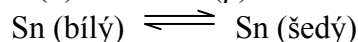
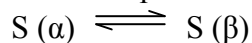
Typické fázové přechody 1. druhu v jednosložkových soustavách jsou:



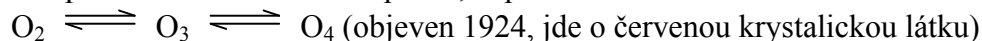
Všechny uvedené typy fázových přechodů existují i u vícesložkových soustav, mohou však při nich nastávat i další děje: rozpouštění plynu v kapalině, rozpouštění pevné látky v kapalině, extrakce, adsorpce, chemická reakce a další.

Příklady fázových přeměn 2. druhu jsou:

- změna alotropické modifikace, např.



- změna počtu atomů v molekule prvku, např.



- změna feromagnetických vlastností, např. u Fe při zahřátí na vysokou teplotu

Bod varu

Bodem varu se u čisté látky nazývá dvojice vzájemně závislých hodnot: teplota varu a tlak varu. Teplota varu je teplota, při níž tenze par nad kapalinou dosáhne vnějšího tlaku. U směsi je bod varu určen teplotou varu, tlakem varu a složením kapalně fáze.

Normální bod varu je určen teplotou varu při normálním tlaku ($p = 101,325 \text{ kPa}$) a v případě směsi také složením této směsi.

Bod tání a bod tuhnutí

Bod tání je určen teplotou a tlakem tání a v případě směsi také složením této směsi. Teplota tání je teplota, kterou má pevná fáze o daném složení, pokud je ve fázové rovnováze se svou kapalinou při zvoleném tlaku p .

Normální bod tání je určen normální teplotou tání, normálním tlakem ($p = 101,325 \text{ kPa}$) a v případě směsi také složením této směsi.

Bod tuhnutí je určen teplotou tuhnutí, odpovídajícím tlakem a složením kapaliny. U čisté látky je bod tuhnutí totožný s bodem tání. Teplota tuhnutí je teplota, kterou má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou pevnou fází při zvoleném tlaku p .

Trojný bod

Pojem *trojný bod* se používá jen u čistých látek. **Trojný bod** je kombinace tlaku a teploty, při níž jsou v rovnováze 3 fáze téže látky (nemusí se nutně jednat o 3 skupenství, může jít např. i o 2 fáze pevné a 1 kapalnou apod.).

V jednosložkové soustavě mohou vedle sebe existovat nanejvýš 3 fáze, jak plyne z Gibbsova fázového zákona (viz dále). Systém v trojném bodě nemá žádný stupeň volnosti (viz dále).

Trojné body ve fázových diagramech některých látek

		$p \text{ (Pa)}$	$t \text{ (}^\circ\text{C)}$
voda ^{a)}		613,2	0,0075
CO ₂		$5 \cdot 10^5$	- 56,4
síra ^{b)}	(T ₁)	1,8	95,6
	(T ₂)	$1,4 \cdot 10^8$	153,7
	(T ₃)	3,73	119

^{a)} hodnoty platí pro hexagonální krystalovou strukturu ledu, která existuje za běžných tlaků; za vysokých tlaků existují jiné struktury ledu

^{b)} trojné body označeny jako ve fázovém diagramu (viz Obr. 11)

Gibbsův fázový zákon

Gibbsův fázový zákon charakterizuje fázové rovnováhy v heterogenních soustavách. Je znám ve tvaru:

$$v + f = s + 2, \text{ kde}$$

- vpočet stupňů volnosti = počet intenzivních² stavových veličin, které můžeme nezávisle na sobě měnit, aniž by se tím změnil počet fází v soustavě
- spočet složek = minimální počet čistých látek, jimiž lze danou soustavu realizovat
- f.....počet fází (fáze je část soustavy, která má v celém svém objemu stejné vlastnosti chemické i fyzikální. Na tvaru a velikosti částic nezáleží. Každá fyzikálně nebo chemicky odlišná, homogenní a mechanicky oddělitelná část soustavy představuje samostatnou fázi.)

Podle počtu stupňů volnosti označujeme soustavy jako

- invariantní ($v = 0$),
 univariantní ($v = 1$),
 bivariantní ($v = 2$),
 trivariantní ($v = 3$), atd.

Příklad:

Bylo smícháno 1 mol plynného amoniaku, 1 mol plynného chlorovodíku a 4 mol pevného chloridu amonného. Kolik stupňů volnosti má vzniklá soustava?

Řešení: $v + f = s + 2$

Dosazujeme: $f = 2$ počet fází – jedna fáze pevná a jedna plynná
 $s = 1$ počet složek soustavy – amoniak a chlorovodík v poměru 1:1 lze připravit z chloridu amonného, jedinou složkou soustavy je tedy chlorid amonný $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$

Dosazením do Gibbsova zákona:

$$v + f = s + 2$$

$$v + 2 = 1 + 2$$

$$v = 1 \Rightarrow \text{soustava má 1 stupeň volnosti (univariantní)}$$

Příklad:

Bylo smícháno 1 mol plynného amoniaku, 2 mol plynného chlorovodíku a 4 mol pevného chloridu amonného. Kolik stupňů volnosti má vzniklá soustava?

Řešení: $v + f = s + 2$

Dosazujeme: $f = 2$ počet fází – jedna fáze pevná a jedna plynná
 $s = 2$ počet složek soustavy – amoniak a chlorovodík v poměru 1:2 nelze připravit pouze rozkladem chloridu amonného, proto má soustava 2 složky

Dosazením do Gibbsova zákona:

$$v + f = s + 2$$

$$v + 2 = 2 + 2$$

$$v = 2 \Rightarrow \text{soustava má 2 stupně volnosti (bivariantní)}$$

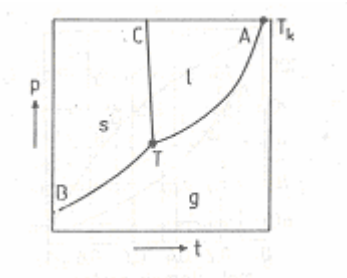
Fázové diagramy

Pod pojmem **fázový diagram** rozumíme graf, z něhož lze určit, v jaké fázi nebo fázích se systém nachází za dané teploty, tlaku a celkového složení systému.

Existují různé typy fázových diagramů. V zásadě je členíme podle počtu složek v systému. Máme pak fázové diagramy pro soustavu jednosložkovou, dvousložkovou a tříložkovou. Pro složitější soustavy nastávají problémy se znázorněním ve dvourozměrném prostoru (papír, obrazovka počítače).

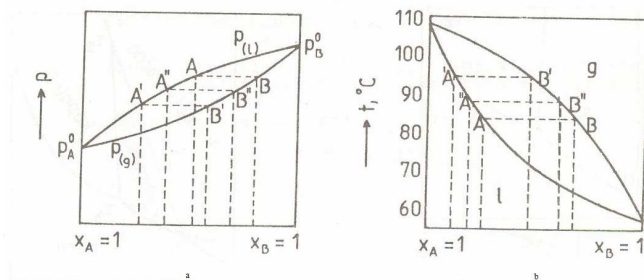
² Intenzivní stavová veličina je taková, jejíž hodnota nezávisí na velikosti soustavy, např. koncentrace, teplota.

Následující obrázky jsou příklady fázových diagramů. Zatím je důležité zapamatovat si základní tvary fázových diagramů.

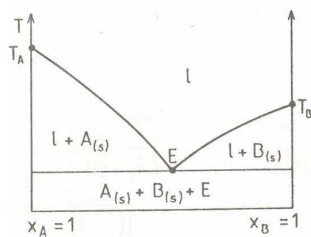


Obr. 5: Fázový diagram jednosložkové soustavy.

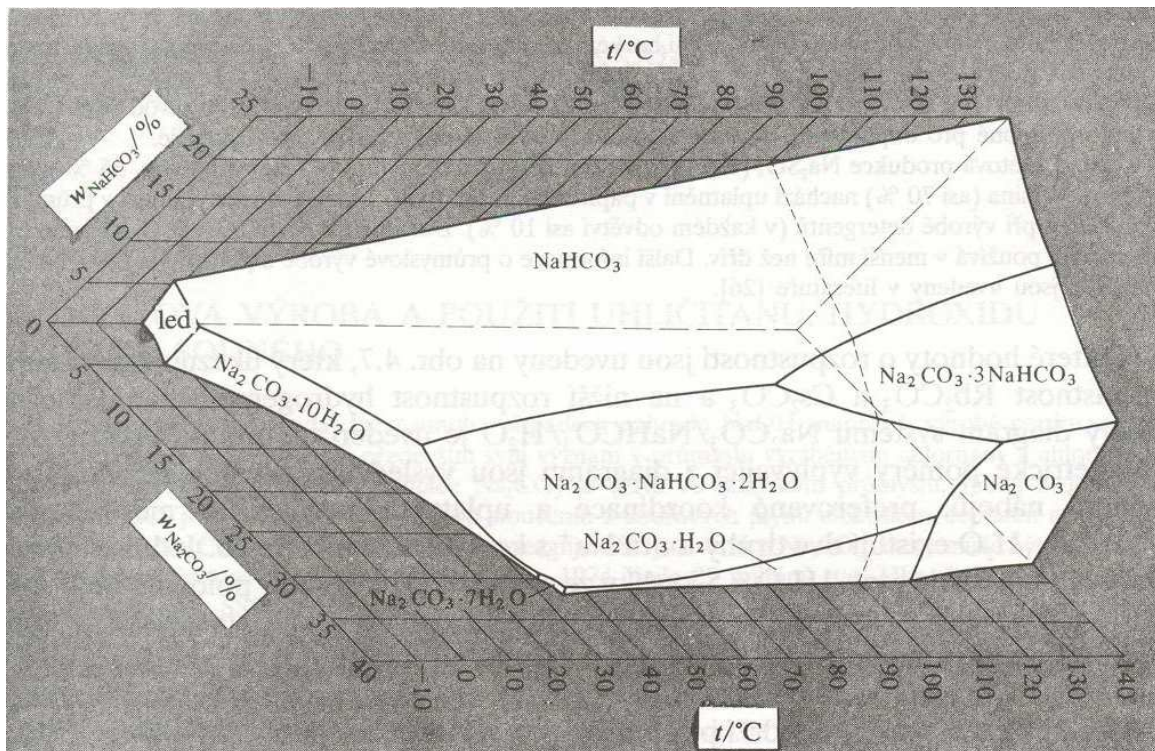
Křivky: TA – vypařování,
TB – sublimace,
TC – tání.
Body: T – trojný bod,
T_k – kritická teplota.



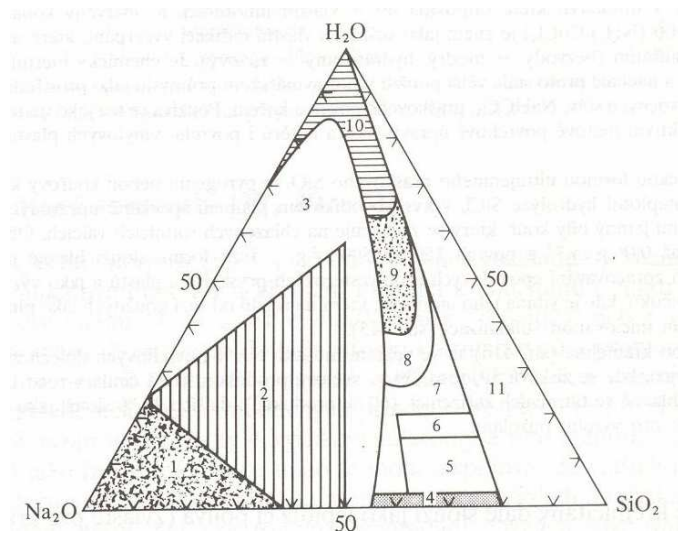
Obr. 6: Fázové diagramy dvou neomezeně mísitelných kapalin: a – diagram izotermický, b – diagram izobarický



Obr. 7: Fázový diagram kondenzované soustavy. Složky jsou nemísitelné v tuhé fázi; v kapalně fázi jsou mísitelné a netvoří sloučeninu.

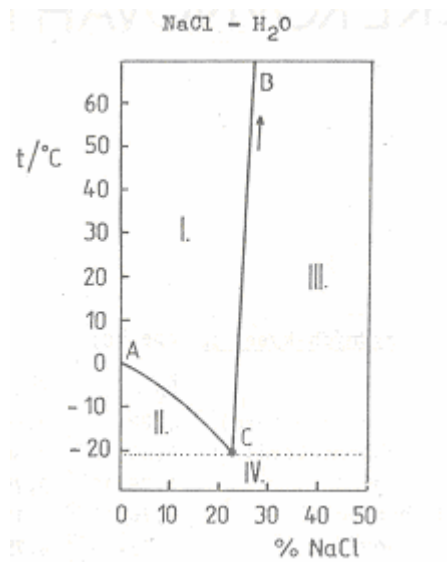


Obr. 8: Trojrozměrný fázový diagram $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Obr. 9: Zjednodušený ternární fázový diagram systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Komerčně důležité oblasti jsou vystínovány:

- 1 – bezvodý „ Na_4SiO_4 “ a jeho zrnité směsi s NaOH,
- 2 – zrnité krystalické alkalické křemičitany, jako Na_2SiO_3 a jeho hydráty,
- 3 – částečně krystalizované směsi,
- 4 – skla,
- 5 – hydratovaná skla,
- 6 – dehydratované kapaliny,
- 7 – polotuhé látky a gely,
- 8 – nestálé viskózní kapaliny,
- 9 – běžné komerční kapaliny,
- 10 – zředěné kapaliny,
- 11 – nestálé kapaliny a gely



Obr. 10: Fázový diagram soustavy NaCl – voda.

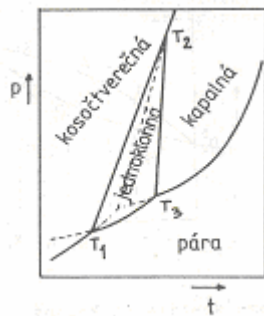
Oblasti:

- I – zředěný roztok NaCl,
- II – led a zředěný roztok NaCl,
- III – pevný NaCl a nasycený roztok NaCl.

Křivky:

- A – vymrzání ledu,
- B – rozpustnost NaCl.

Bod C je tzv. kryohydratický (eutektický) bod.



Obr. 11: Fázový diagram síry.

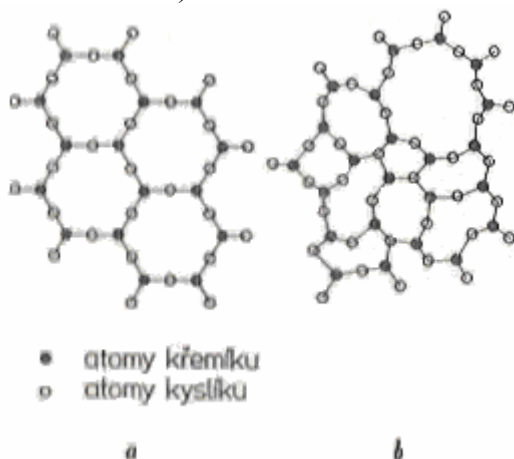
Krystalová struktura

Ve skupenství pevném jsou molekuly či atomy fixovány na pevné polohy (kolem kterých atomy, ionty, resp. atomové či iontové skupiny kmitají). Z toho vyplývají takové vlastnosti pevných látek jako stálost tvaru a objemu, mechanická pevnost a velká hustota.

Mohou nastat dva případy:

- Uspořádání molekul nebo atomů je pravidelné. V tomto případě jde o **krystalické látky**. Vznikají při pomalém ochlazování kapalně fáze.
- Pevné látky bez pravidelné struktury nazýváme **amorfní látky**. Jejich struktura se podobá struktuře kapalin, v kterých ustal tepelný pohyb molekul. Proto se amorfní látky někdy považují za podchlazené kapaliny s velmi vysokou viskozitou. Vznikají při rychlém ochlazení kapalně fáze pod teplotu skelného přechodu.

Příkladem látky, která může existovat jako krystal nebo jako látka amorfní, je uhlík (krystalická látka – diamant, grafit, amorfní látka – saze) nebo SiO_2 (krystalická látka – křemen, amorfní látka – sklo).



Obr. 12: Znázornění struktury: a – křemen, b – křemenné sklo. Vazby v obou případech jsou stejného charakteru, v křemenu jsou všechny stejně dlouhé (a tedy i stejně pevné), ve skle se délkou vazby liší (a tím i svou pevností).

Přechod mezi pevnými a kapalnými látkami tvoří tzv. **tekuté (kapalné) krystaly**. Jsou to látky mající charakter (např. viskozitu) kapaliny, ale jeví dvojlom a je prokázána určitá vnitřní struktura.

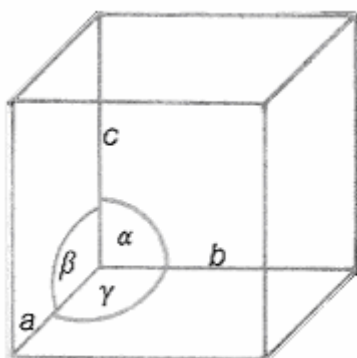
- Tekuté krystaly tvoří nejčastěji sloučeniny s výrazně nesymetrickými molekulami. Molekuly tyčinkovitého tvaru se seskupují paralelně do vrstev tvořících dobře definované roviny. Roviny po sobě dobře kloužou, což se projevuje tokem. Jde o uspořádání **smektické**. Příkladem je diethylester azoxybenzoové kyseliny.
- Nemají-li tyčinkovité molekuly bočné interakce, nevytvářejí vrstvy, ale orientace molekul zůstává zachována; tvoří větší svazky, které se mohou podélně pohybovat. V tomto případě jde o uspořádání **nematické**. Příkladem je p-azoxyanisol, p-azoxyfenetol nebo dibenzalbenzidin.
-

Krystalografie

Představa o vnitřní stavbě pevných látek vznikla na základě studia krystalů. **Krystal** je přirozeně vzniklé těleso, vyznačující se pravidelným geometrickým tvarem a rovinnými plochami. Uspořádáním vnějších krystalových ploch se zabývá **krystalografie**.

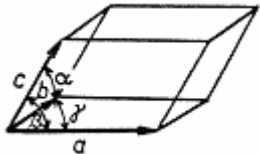
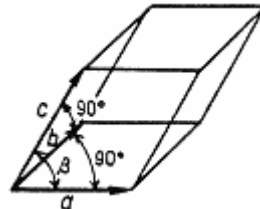
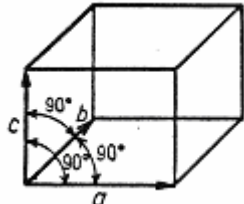
V krystalografii používáme zjednodušujících nákresů. V **krystalické mřížce** znázorňujeme jednotlivé atomy, ionty nebo molekuly bez ohledu na jejich velikost jako body, přičemž místa, kde leží jejich středy, přesněji těžiště iontů nebo jiných částic, se nazývají **uzly**. Způsob uspořádání těchto uzlů (částic) v krystalu se nazývá **krystalická struktura**. Důležitá je skutečnost, že v každé krystalické struktuře můžeme určit rovnoběžnostěn, v němž je takové uspořádání částic, jaké se pravidelně opakuje v celém krystalu. Takovýto rovnoběžnostěn se nazývá **základní (elementární) buňka**. Ze základních buněk je pak vybudován celý krystal, podobně jako je vybudováno zdivo z cihel.

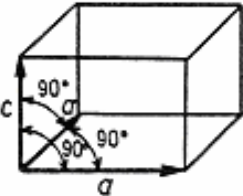

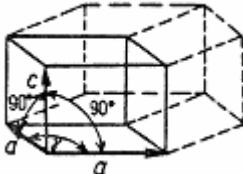
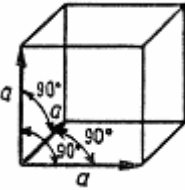
Krystalografie charakterizuje plochy krystalů a jimi proložené roviny pomocí tří os a úseků a , b a c , které na nich roviny vytínají. Délky stran a , b , c a úhly α , β , γ , které tyto hrany spolu svírají, nazýváme **mřížkové parametry**.



Obr. 13: Mřížkové parametry základní buňky.

Podle symetrie můžeme krystaly rozdělit do sedmi **krystalových soustav**:

krystalová soustava	krystalová mřížka elementární buňky	mřížkové parametry elementární buňky	příklady
trojklonná (triklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
jednoklonná (monoklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_3AlF_6 , $\text{S} (\beta)$
kosočtverečná (rombická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	CaCO_3 (aragonit), $\text{S} (\alpha)$, KNO_3 , K_2SO_4

čtverečná (tetragonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	CuFeS ₂ (chalkopyrit), SnO ₂ , TiO ₂
klencová (trigonální, romboedrická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	CaCO ₃ (kalcit), křemen, magnezit
šesterečná (hexagonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	grafit, ZnS (wurtzit), Zn, Cd, Mg
krychlová (kubická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, diamant, ZnS (sfalerit), CaF ₂

Různý tvar krystalů je dán tím, že jejich vnější přirozené plochy jsou proloženy plochami nebo jeho vrcholy těchto elementárních krystalů.

Polymorfie je jev, kdy sloučenina může existovat v různých krystalických modifikacích (soustavách). Příkladem polymorfie je CaCO₃ (aragonit, kalcit) a ZnS (sfalerit, wurtzit).

Alotropie je jev, kdy prvek může existovat v různých krystalických modifikacích (soustavách). Příkladem alotropie je S (α , β).

Izomorfie - ionty, atomy nebo molekuly některých látek, které tvoří krystal stejného typu, se mohou ve svých krystalech zastupovat. Vznikají přitom tzv. **směsné krystaly**.

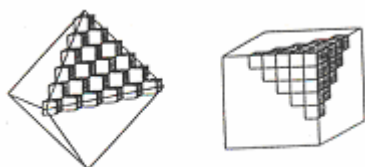
Podmínky vzniku směsných krystalů

- 1) stejný typ krystalové mřížky a soustavy pro obě látky, např. krystalová soustava
- 2) stejný charakter vazby, např. iontová
- 3) blízké objemy zastupujících se částic

Krystalové mřížky

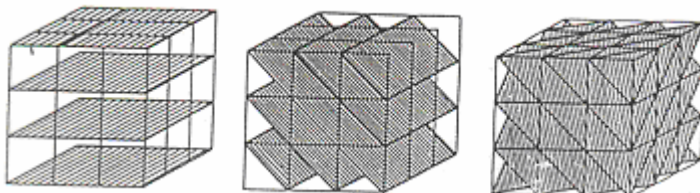
Atomy nebo molekuly jsou v krystalu uspořádány pravidelně, tzn. mají geometrický tvar.

Elementární (základní) buňka je seskupení částic tvořících základní a jednoduchou stavební jednotku krystalu.



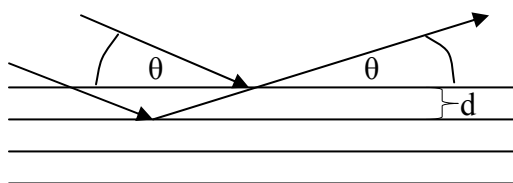
Obr. 1: Složení osmistěnu a krychle z elementárních krychliček

Mezirovinná vzdálenost může záviset na orientaci rovin.



Obr. 15: Orientace rovin

Pro výpočet vzdálenosti krystalických rovin platí Braggova rovnice: Dopadá-li svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření na krystalovou rovinu, nastává po jejich odrazu od krystalové roviny interferenční maximum tehdy, je-li:



$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

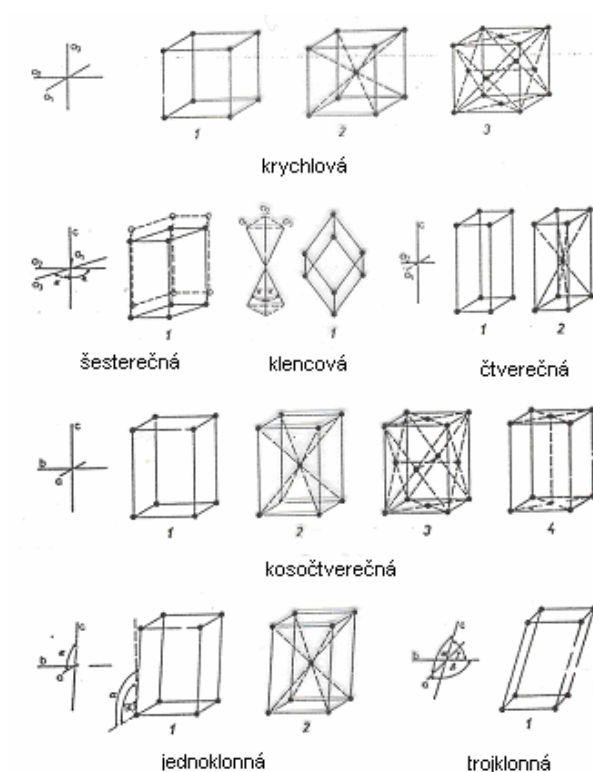
dmřížková konstanta, tj. vzdálenost krystalových rovin (m)

θúhel, který svírají dopadající paprsky s krystalovou plochou, na niž dopadají ($^{\circ}$)

nřád maxima (přirozené číslo)

λvlnová délka rentgenového záření (m)

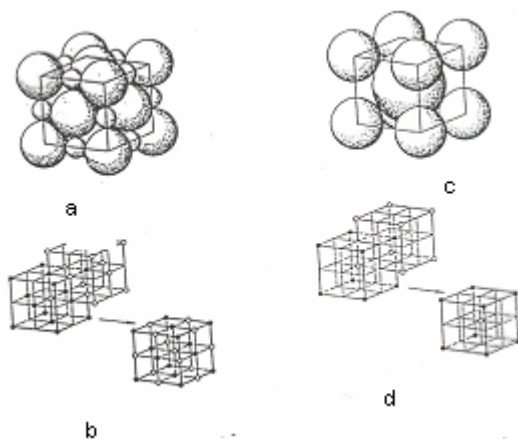
Bravais (1848) ukázal, že je čtrnáct základních mřížek, ke kterým lze přiřadit kteroukoli z prostorových mřížek.



Obr. 16: Osní kříže krystalografické soustavy a Bravaisovy mřížky. Mřížka 1 – jednoduchá, 2 - tělesně centrovaná, 3 – plošně centrovaná, 4 – bazálně centrovaná

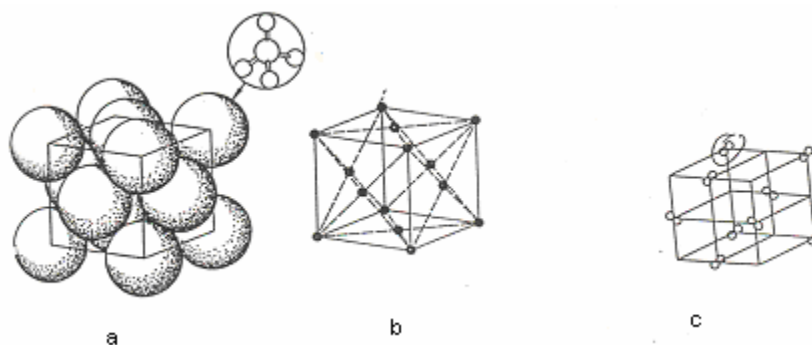
Typy krystalů

- a) iontové krystaly – v klíčových bodech elementární buňky jsou ionty. Působí v nich elektrostatické síly a díky nim drží pohromadě. Příkladem iontového krystalu je NaCl – v klíčových bodech se nachází Na^+ a Cl^- .



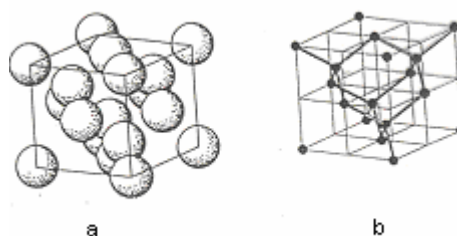
Obr. 17: krystalová struktura NaCl a CsCl; a – model struktury NaCl, b – schéma vzniku krystalové mřížky u NaCl, c – model struktury CsCl, d – schéma vzniku krystalové mřížky u CsCl

- b) molekulové krystaly – v klíčových bodech buňky jsou celé molekuly. Působí v nich vodíkové můstky a slabé vazebné interakce. Příkladem molekulového krystalu je voda.



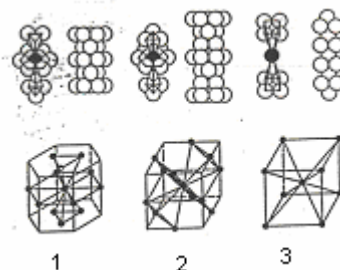
Obr. 18: krystalická struktura methanu a – model struktury, b- krystalová mřížka; c- krystalová struktura jodu

- c) atomové krystaly – v klíčových bodech buňky jsou atomy.
- lokalizované vazby – př. diamant – kovalentní vazba C — C, koordinační číslo uhlíku je 4



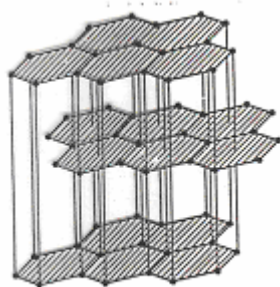
Obr. 19: krystalická struktura diamantu: a – model struktury, b – kuličkový model orientovaný do krychlové mřížky

- delokalizované vazby – př. kovy – kovová vazba



Obr. 20: krystalické struktury kovů: a – model struktury, b – krystalové mřížky; 1 – šesterečná, 2 – krychlová plošně centrovaná, 3 – krychlová tělesně centrovaná

- d) vrstevnaté krystaly – ve vrstvách jsou vazby velmi pevné, ale mezi jednotlivými vrstvami je vazba velmi slabá. Příkladem vrstevnatých krystalů je grafit a kyseliny boritá.



Obr. 21: Krystalová mřížka grafitu. Šrafováním jsou vyznačeny vrstvy atomů vázaných kovalentními vazbami.

Krystalové mřížky kovů

Krystalové mřížky kovů tvoří atomy s delokalizovanými vazbami. Atomy jsou stejné, mají tvar koule a snaží se uspořádat co nejtěsněji k sobě. Nejtěsnější uspořádání je hexagonální, vrstvy se skládají nad sebe. Jsou tři možnosti uspořádání:

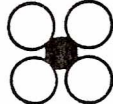

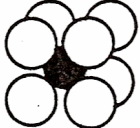
elementární buňka	vyplnění prostoru
hexagonální	75 %
krychlová plošně centrovaná	75%
krychlová tělesně centrovaná	68%

Krystalové mřížky iontových krystalů

V klíčových bodech elementární buňky jsou jednotlivé ionty, zastoupení iontů v mřížce musí odpovídat zastoupení iontů ve stechiometrickém vzorci sloučeniny. Vázané ionty mají navzájem různé poloměry, kationty jsou často menší než anionty, proto při znázorňování krystalové struktury kationty umístíme so mezer mezi dotýkající se anionty.

O typu elementární buňky rozhodne poměr $\frac{r_+}{r_-}$.

poměr poloměrů kationtu a aniontu	způsob koordinace	koordinační číslo	znázornění
$\leq 0,155$	lineární	2	
$0,155 - 0,255$	trojúhelníkový	3	
$0,255 - 0,414$	tetraedrický	4	

0,414 – 0,732	čtvercový	4	
	oktaedrický	6	
0,732 – 1,000	krychlový	8	

Krystalické mřížky kovalentních látek

a) molekulové krystaly

O obsazení elementární buňky nerozhodují rozměry atomu, ale tvar molekul.

V krystalické mřížce tak mohou vzniknout dutiny (např. u hlinitokřemičitanů), tzv. zedická voda. V klíčových bodech elementární buňky jsou těžiště molekul. Molekuly jsou pohromadě drženy vodíkovými můstky nebo slabými vazebnými interakcemi. Molekulové krystaly mají nízkou teplotu tání a těkavost.

b) atomové krystaly

Klíčové body elementární buňky jsou obsazen atomy mezi nimi jsou kovalentní vazby. Tato krystaly jsou obrovské makromolekuly s lokalizovanými vazbami konkrétně umístěné mezi atomy. Atomové krystaly jsou elektricky vodivé, extrémně tvrdé, mají vysoké teploty tání (řádově 1000°C), jsou nerozpustné ve vodě.

c) vrstevnaté krystaly

Ve vrstvě krystalů jsou atomy drženy kovalentními vazbami, mezi vrstvami působí van der Waalovy síly. Vrstevnaté krystaly jsou podél vrstev štípatelné a otírají se

d) klatkráty

Klatkráty vznikají tím, že v dutině krystalu je zachycena cizí molekula nebo atom, mají stechiometrické složení.

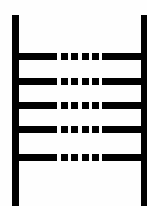


e) interhalátové (vmezeřené) sloučeniny

Interhalátové sloučeniny mohou existovat i v roztoku. Příklady interkalace jsou:

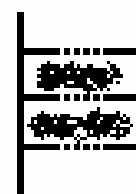
- komplex DNA-ethyldienbromid používaný k detekci DNA v molekulární biologii

páry bází (A=T nebo C=G)



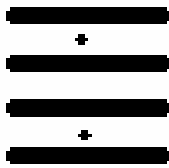
+ EtBr

interkalace →



jiná struktura →
fialově floreskuje

- grafit + atomy alkalických kovů (K, Rb, Cs)
C₈M červená, C₂₄M modrá, C₆₄Na fialová



• atomy alkalických kovů

Krystalová voda

- koordinovaná voda - je umístěna v klíčových bodech buňky, příkladem je $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- iontová voda – příkladem je voda v $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- mřížková voda – molekula vody je přímo v klíčovém bodě elementární buňky, příkladem je led
- zeolitická voda – voda se vyskytuje v prostorách nebo dutinách buňky, příkladem jsou hlinitokřemičitany

Základy termodynamiky

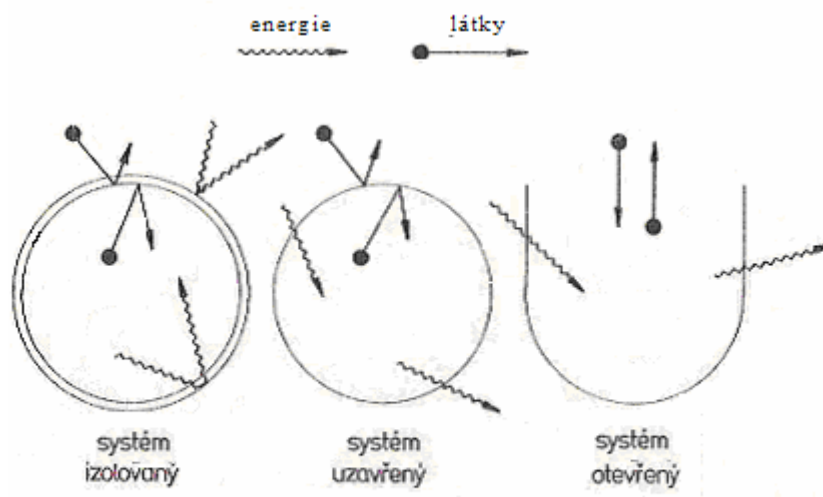
Termodynamika

Energetickou stránkou popisu soustav a jejich změn se zabývá obsáhlá fyzikální disciplína – **termodynamika**. Z široké oblasti obecné termodynamiky se chemická termodynamika zajímá zejména o chemické děje. Všímá si hlavně energetické bilance chemických dějů a rovnováh, které se v průběhu dějů ustaví.

Základní pojmy termodynamiky

Termodynamická soustava (systém) je ta část prostoru, kterou sledujeme. Zbytek prostoru nazýváme **okolí**. Systém může být:

- *izolovaný* - tento systém nevyměňuje s okolím látky energii, ani v něm nenastává látková výměna s okolím, např. obsah uzavřené Dewarovy nádoby (tzv. termoska)
- *uzavřený* - tento systém vyměňuje s okolím látky energii, ale není v něm látková výměna, např. obsah uzavřené konzervy (lze ji zahřát, ale nelze změnit složení obsahu)
- *otevřený* - tento systém vyměňuje s okolím látky energii, je v něm i látková výměna, např. živé organismy



Obr. 22: Typy systémů

Část systému, která má stejné fyzikální i chemické vlastnosti v celém svém objemu, se nazývá **fáze**. Pojem „fáze“ není totožný s pojmem „skupenství“. Dá se říct, že skupenství je jedním z druhů fáze, stejně jako např. různé krystalografické modifikace.

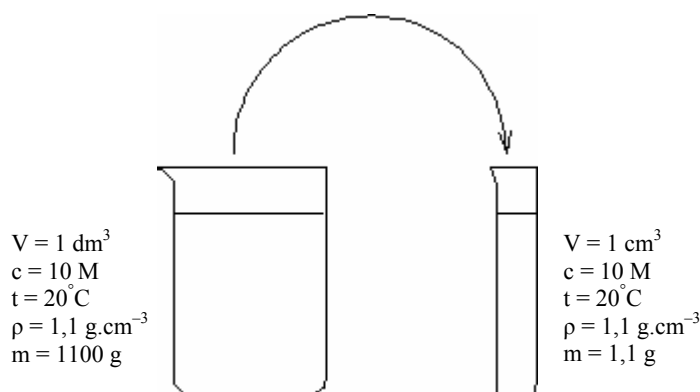
Příklad:

skupenství	pevné			kapalné	plynné
fáze	S (α)	S (β)	S (amorfní)	S (λ)	S(g)

Systémy můžeme klasifikovat podle počtu fází na:

- *homogenní* – systém je tvořen jednou fází; např. vzduch – pouze plynná fáze, roztok cukru ve vodě – pouze kapalná fáze, bronz (slitina Sn + Cu) – pouze pevná fáze
- *heterogenní* – systém je tvořen několika fázemi; např. olej smíchaný s vodou (2 kapalně fáze), led ve vodě (kapalná a pevná fáze)

Stav soustavy je určen souhrnem jeho vlastností, které nazýváme **stavové veličiny**. Mezi stavové veličiny patří např. teplota, tlak, objem, vnitřní energie, hmotnost, koncentrace.



Stavové veličiny rozdělujeme na:

- *intenzivní* – jejich hodnota nezávisí na velikosti soustavy, např. koncentrace, teplota, hustota
- *extenzivní* – závisí na velikosti soustavy, např. objem, hmotnost

Při přechodu systému z jednoho stavu do druhého se hodnoty stavových veličin změny vždy stejně bez zřetele na způsob, jakým se tato přeměna uskuteční. Přejed systémů z jednoho stavu do druhého se nazývá **termodynamický děj** a může být:

- *vratný (reverzibilní)* – děj lze kdykoli zastavit a soustavu stejnou cestou vrátit do původního stavu
- *nevratný (ireverzibilní)* – všechny ostatní děje, v přírodě probíhající samovolně

Probíhá-li výměna látek i energie mezi systémem a okolím oběma směry stejnou rychlostí, je soustava v **termodynamické rovnováze**.

Stavové veličiny, jejichž velikost nelze ani vypočítat ani změřit, ale lze snadno určit jejich změnu, nazýváme **stavové funkce**. Stavovou funkcí je například vnitřní energie, která se skládá z více příspěvků:

$$U = E_{\text{trans}} + E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

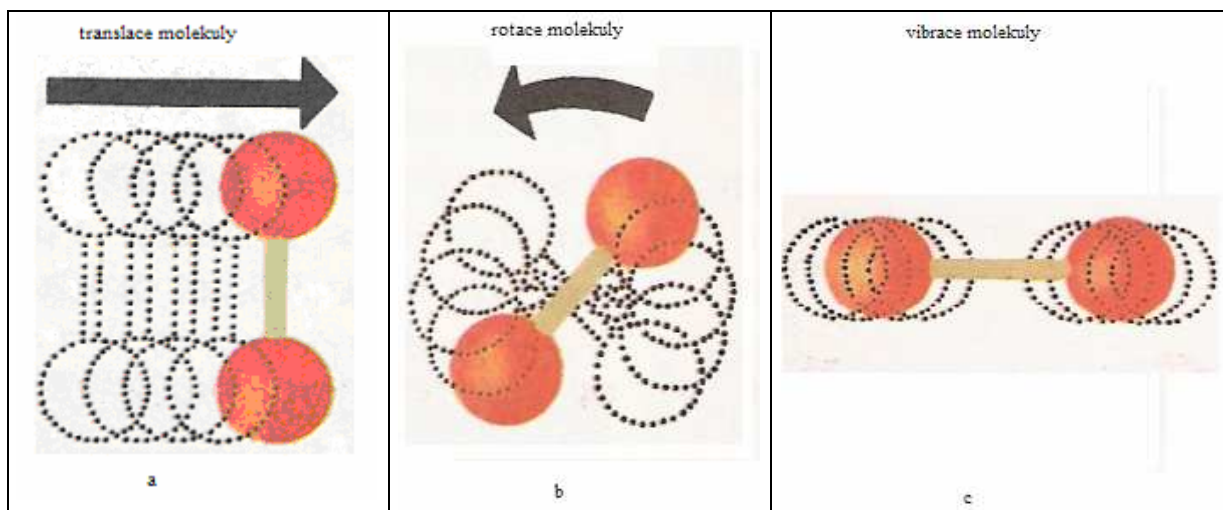
U..... vnitřní energie

E_{trans} translační energie molekul

E_{el} energie elektronů (excitace)

E_{rot} rotační energie molekul

E_{vib} vibrační energie molekul



Obr. 23: Energie molekul: a – translační energie (je určena posunem, neboli translací molekul v prostoru), b – rotační energie, c – vibrační energie (atomy v molekule se periodicky přibližují nebo vzdalují, jinými slovy kmitají nebo vibrují, jako by byly spojeny pružinou).

První věta termodynamická

První věta termodynamická je zákon zachování energie, aplikovaný na termodynamické děje.

Vyčleníme-li z celkové energie soustavy jeho celkovou energii kinetickou a potenciální, zbude tzv. **vnitřní energie** soustavy U . Při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 se změni vnitřní energie soustavy o $\Delta U = U_2 - U_1$.

Energie se mezi soustavami může vyměňovat ve formě **tepla** nebo **práce**. Práci systémem přijatou budeme označovat W , její hlavní jednotkou je joule J^3 . Teplo, které soustava přijala, označíme Q .

K výměně energie ve formě tepla dochází tehdy, existuje-li mezi soustavou a okolím teplotní rozdíl.

Matematickým vyjádřením první věty termodynamické je vztah:

$$\Delta U = Q + W$$

ΔU zvýšení vnitřní energie soustavy

Q teplo soustavě dodané

W práce soustavě dodaná

Vzrůst vnitřní energie systému je roven součtu tepla a práce, které soustava při tomto ději přijala.

Práci vykonanou soustavou dělíme na:

- *objemovou*– objem soustavy se mění, týká se zejména plynů,
- *neobjemovou*– objem soustavy se nemění, jde o práci vykonanou např. elektrickými silami.

Je nutno odlišovat práci vykonanou soustavou \overline{W} a práci vykonanou vnějšími silami W . Mezi oběma platí vztah: $W = -\overline{W}$. Obecně pro objemovou práci platí vztah:

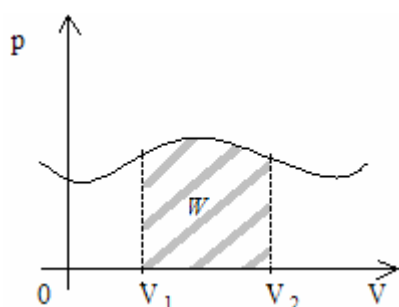
³ $J = m^2 \text{ kg s}^{-2}$

$$\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \text{ kde}$$

V_1	počáteční objem (m^3)
V_2	konečný objem (m^3)
p	tlak (Pa)
V	objem (m^3)

Ze vztahu pro objemovou práci $\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ a z významu určitého integrálu plyne, že

objemová práce vykonaná soustavou je rovna plošnému obsahu obrazce pod grafem závislosti $p = f(V)$ v $p - V$ diagramu:



Následující tabulka ukazuje způsob výpočtu objemové práce při různých dějích s plynem. Předpokládá se uzavřená soustava (konstantní množství plynu, $n = \text{konst.}$).

děj	$p - V$ diagram	objemová práce vykonaná soustavou
izochorický $V = \text{konst.}$		$dV = 0 \Rightarrow \bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$ při izochorickém ději se objemová práce nekoná
izobarický $p = \text{konst.}$		$\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p[V]_{V_1}^{V_2} = p(V_2 - V_1)$
izotermický $T = \text{konst.}$ $n = \text{konst.}$		$\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \left pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \right = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = n, R, T = \text{konst.} $ $= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = nRT (\ln V_2 - \ln V_1) =$ $= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

tabulka 1: Výpočty objemové práce \bar{W} . V ...objem, V_1 ...počáteční objem, V_2 ...konečný objem, p ...tlak, T ...teplota, n ...látkové množství, R ...molární plynová konstanta.

Termochemie

Termochemie je oddíl termodynamiky, který se zabývá tepelnými jevy při chemických reakcích. Množství uvolněného či pohlceného tepla závisí nejen na množství reagujících látek, ale i na jejich skupenství a na způsobu, jakým reakce probíhá.

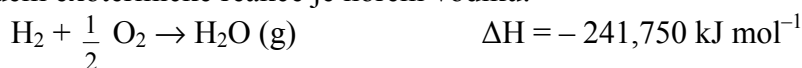
Reakční enthalpie ΔH je teplo, které reakční soustava přijme, uskuteční-li se reakce v jednotkovém rozsahu (tj. zreagují-li v soustavě za konstantního tlaku taková látková množství jednotlivých složek, jaká udávají stechiometrické koeficienty v chemické rovnici) a teplota výchozích látek a produktů zůstává stejná. Podmínkou je, že reakce proběhne za konstantního tlaku.

Jsou-li výchozí látky i produkty reakce ve standardních stavech ($t = 298,15 \text{ K}$; $p = 101\,325 \text{ Pa}$; pevné látky v nejjednodušší modifikaci), mluvíme o standardních reakčních teplech, která značíme ΔH_{298}° .

Podle hodnoty (znaménka) reakční enthalpie dělíme reakce na:

- *exotermické* – soustava teplo uvolňuje a předává ho okolí ($\Delta H < 0$),
- *endotermické* – soustava teplo pohlcuje ($\Delta H > 0$), neboli přijímá ho od okolí.

Příkladem exotermické reakce je hoření vodíku:



Teplo se odevzdává ven ze soustavy, a proto se hodnota ΔH píše se záporným znaménkem. Typickou endotermickou reakcí je rozklad vodní páry:



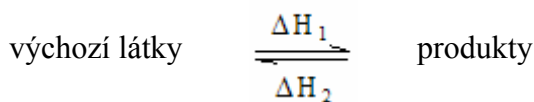
Teplo soustava pohlcuje, a proto se u hodnoty ΔH nachází kladné znaménko.

Termochemické zákony

První termochemický zákon

První termochemický zákon formulovali v roce 1780 Antoine Lavoisier a Pierre Laplace.

Reakční teplo dané reakce a reakční teplo téže reakce, probíhající za stejných podmínek opačným směrem, je až na znaménko stejné.



$$\Delta H_1 = -\Delta H_2$$

Příklad:



Antoine Lavoisier
(1743-1794)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Lavoisier>



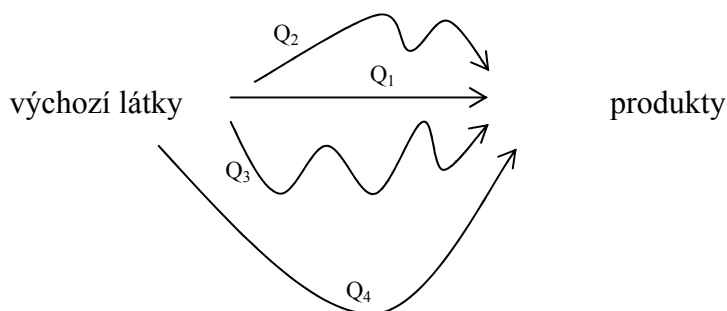
Pierre-Simon, Marquis de Laplace
(1749-1827)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Laplace>

Druhý termochemický zákon

Autorem druhého termochemického zákona je Germain Henri Hess, zákon zveřejnil v roce 1840.

Celkový tepelný efekt chemické reakce je stejný pro všechny cesty od výchozích látek k produktům.

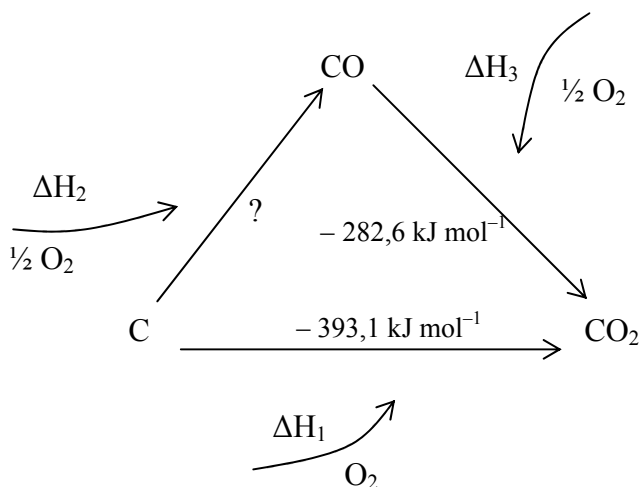
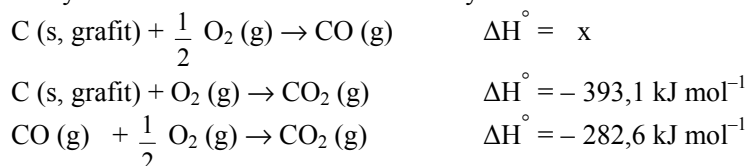


$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = \dots$$

Hessův zákon používáme k výpočtu reakčních tepel, která nelze získat přímým měřením.

Příklad:

Reakční teplo oxidace uhlíku na oxid uhelnatý není možno změřit přímo, protože i při opatrné oxidaci uhlíku vzniká vedle oxidu uhelnatého i oxid uhličitý. Změřit však můžeme reakční tepla oxidace uhlíku na oxid uhličitý a oxidu uhelnatého na oxid uhličitý:



Obr. 24: Grafické znázornění výpočtu reakčního tepla oxidace uhlíku na oxid uhelnatý.

Z Obr. 24 plyne, že reakci $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ lze rozdělit na dva dílčí děje: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ a $\text{CO} +$

$\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Zřejmě $\Delta H_1 \neq \Delta H_2 + \Delta H_3$. Po číselném dosazení:

$$\begin{array}{l} -393,1 \text{ kJ mol}^{-1} = x + (-282,6 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ x = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{array}$$

Termochemické (enthalpické) děje

- 1) Pro snížení počtu termochemických údajů vedoucích k určení reakčního tepla určitého děje se zavádějí speciálně definované enthalpie – slučovací a spalná.

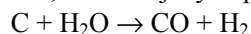
Slučovací enthalpie látky je reakční enthalpie reakce, při níž vznikne 1 mol dané látky přímo z prvků. Slučovací enthalpie prvků je vždy rovna nule.

Spalná enthalpie látky je enthalpie reakce, při níž je 1 mol dané látky dokonale spálen. Typické produkty dokonalého spalování jsou: CO_2 , H_2O , SO_2 (nikoli SO_3), P_2O_{10} . Spalné enthalpie těchto látek a kyslíku jsou nulové.

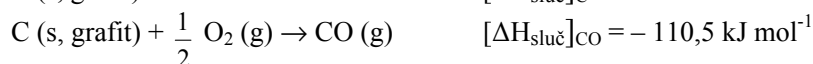
Z tabelovaných hodnot standardních slučovacích nebo spalných enthalpií jednotlivých sloučenin je možno vypočítat standardní reakční teplo jakékoli reakce. Reakci je možno teoreticky nakombinovat z reakcí tabelovaných.

Příklad:

Rozhodněte, zda a za jakých podmínek je uskutečnitelná reakce



Řešení:

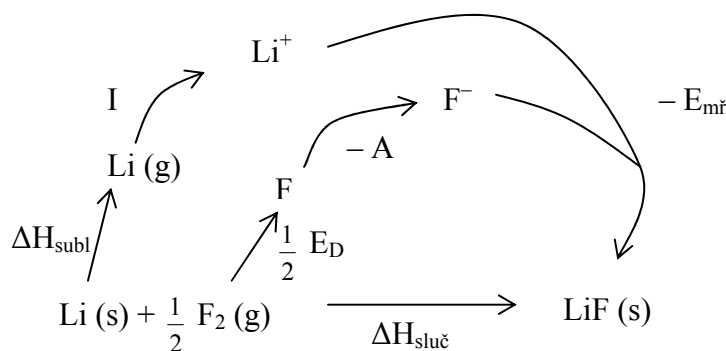


$$[\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{CO}} - [\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{H}_2\text{O}} = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z výsledné hodnoty reakčního tepla vyplývá, že reakce je endotermická a může probíhat pouze tehdy, budeme-li výchozím látkám dodávat teplo 131,3 kJ na každý mol reagující látky.

- 2) Born-Haberův cyklus – platí pro iontové sloučeniny, určuje se pomocí něj mřížková energie

Vznik $\text{LiF}(\text{s})$



$$[\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{LiF}} = [\Delta H_{\text{subl}}]_{\text{Li}} + I_{\text{Li}} + \frac{1}{2} [E_{\text{D}}]_{\text{F}_2} - A_{\text{F}} - [E_{\text{mř}}]_{\text{LiF}}$$

$[\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{LiF}}$ standardní slučovací enthalpie

$[\Delta H_{\text{subl}}]_{\text{Li}}$ změna enthalpie při sublimaci

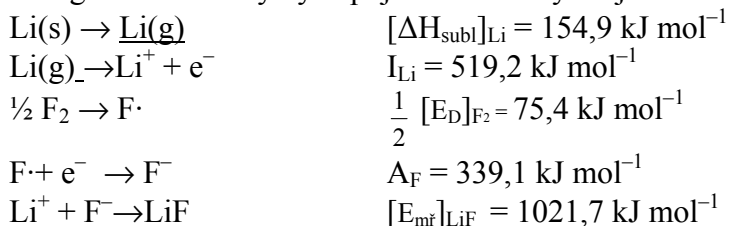
I_{Li} iontová energie

$[E_{\text{D}}]_{\text{F}_2}$ disociační energie

A_{F} elektronová afinita

$[E_{\text{mř}}]_{\text{LiF}}$ mřížková energie

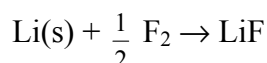
Energetické veličiny vystupující v tomto cyklu jsou všechny vztaženy na mol a mají hodnoty:



Z výše uvedené rovnice vypočítáme výslednou slučovací enthalpii

$$[\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{LiF}} = 154,9 + 519,2 + 75,4 - 339,1 - 1021,7 = -611,3$$

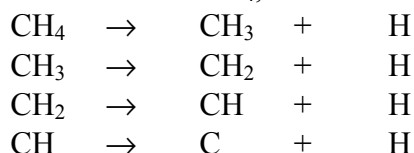
Reakce



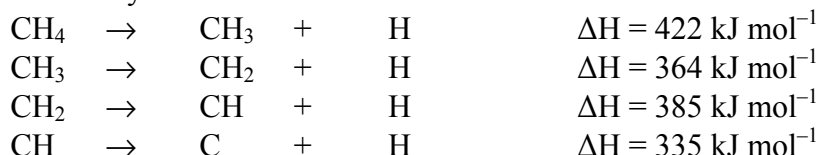
má slučovací enthalpii $-611,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

3) určení energie vazby E_{vaz} – u kovalentních látek

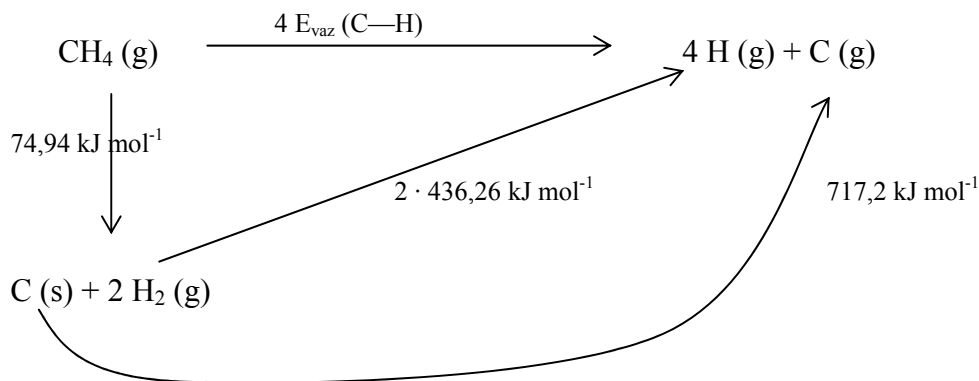
Hodnota energie vazby závisí na tom, v jaké molekule a na jakém místě tato vazba je. Máme-li například molekulu CH_4 , můžeme z ní odtrhávat atomy H jeden po druhém:



Kdybychom mohli pro každou z těchto reakcí určit hodnotu ΔH , dostali bychom čtyři různé případy. Získat tyto informace s větší přesností je ve skutečnosti obtížné, proto uvádíme přibližné hodnoty:



Ve skutečnosti jsou vazby v CH_4 rovnocenné, proto můžeme vzít v úvahu hypotetickou reakci, při níž se molekula CH_4 rozštěpí na jeden atom C a čtyři atomy H. Tuto reakci můžeme vyčíslit pomocí standardních slučovacích tepel.



$$4 E_{\text{vaz}}(\text{C}-\text{H}) = 74,94 + 2 \cdot 436,26 + 717,2 = 1664,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{vaz}}(\text{C-H}) = \frac{1664,7}{4} = 416,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Odhad směru spontánního průběhu reakcí

Při odhadu směru reakce se používá tzv. **Gibbsova energie**. Její hodnota souvisí s enthalpií, entropií a termodynamickou teplotou vztahem:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔG změna Gibbsovy energie

ΔH změna enthalpie

T termodynamická teplota

ΔS entropie

Entropie vyjadřuje míru neuspořádanosti soustavy. Systém o více částicích má větší entropii. Z definice entropie plyne vztah:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}, \text{ kde}$$

ΔS přírůstek entropie

ΔQ teplo přijaté soustavou při izotermickém ději

T teplota

Odhad uskutečnitelnosti reakce

Chceme-li zjistit, zda uvažovaný děj může nastat, stačí vypočítat jeho ΔG . Mohou nastat tři možnosti:

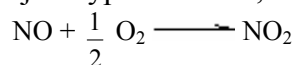
$\Delta G < 0$ uvažovaný děj nastane

$\Delta G > 0$ uvažovaný děj nenastane, proběhne děj opačný

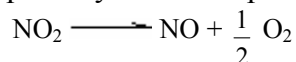
$\Delta G = 0$ soustava je v rovnováze

Vliv teploty na směr reakce

Následující výpočet ukáže, že při nízké teplotě bude probíhat reakce zleva doprava

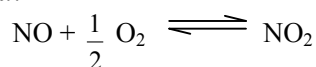


a při teplotě vysoké bude probíhat zprava doleva



Výsledek směru reakce však můžeme odhadnout i bez výpočtu, neboť obecně platí, že zvýšením teploty jsou podporovány rozkladné (disociační) děje a že při vyšší teplotě bude teplota posunuta na stranu většího počtu molekul (v tomto případě doleva).

Příklad:



$\Delta H < 0$ (experimentálně zjištěno)

$\Delta S < 0$ (entropie je větší na levé straně rovnice, kde je větší počet částic)

Nízká teplota: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Součin $T \Delta S$ bude malé číslo a na pravé straně rovnice převládne ΔH , proto tedy $\Delta G < 0$ a reakce bude probíhat zleva doprava \Rightarrow stabilní bude NO_2 .

Vysoká teplota: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Součin $T \Delta S$ bude velké číslo, proto bude součet $T \Delta S$ mít velkou zápornou hodnotu. Na pravé straně vztahu $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ převládne člen $- T \Delta S$ (i se znaménkem minus má kladnou hodnotu). Proto $\Delta G > 0$ a reakce bude probíhat zprava doleva \Rightarrow stabilní bude NO , O_2 .

Chemická rovnováha

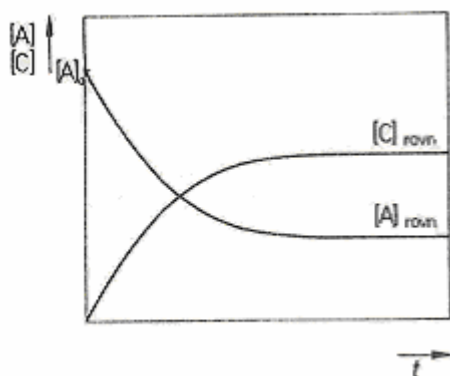
Ustalování rovnováhy, rovnovážný stav

Pokud se nemění makroskopické měřitelné vlastnosti soustavy (tlak, teplota, chemické složení apod.), říkáme, že soustava je v **rovnovážném stavu**. Neznamená to ovšem, že by v soustavě nenastávaly žádné změny. Vlastnosti soustavy se mění vždy, ale v rovnováze jsou tyto změny tak malé a rychlé, že běžnou měřicí technikou nejsou pozorovatelné.

Chemická rovnováha je takový stav soustavy, v němž se nemění její složení, i když v ní neustále probíhají chemické děje. O chemické rovnováze mluvíme tehdy, pokud teoreticky připadá v úvahu, že by v soustavě daného chemického složení mohlo docházet za určitých podmínek k chemické reakci. Každá soustava směřuje do rovnováhy a v ní setrvává tak dlouho, dokud se nezmění vnější podmínky (tj. dokud není rovnováha vnějším zásahem porušena, např. změnou teploty nebo přidáním chemické látky apod.).

V některých otevřených soustavách (chemických, fyzikálních a zejména biologických) se může ustavit **ustálený stav**, tj. takový, v němž udržení neměnného složení soustavy je provázáno neustálou změnou energie (systém neustále přijímá energii z okolí, změna Gibbsovy energie není nulová).

Pokud budou v systému probíhat vratné⁴, pak při rovnováze běží reakce oběma směry stejnou rychlostí. Z tohoto faktu lze při znalosti základů chemické kinetiky vyvodit vztah pro rovnovážnou konstantu. S tímto odvozením se seznámíme později.



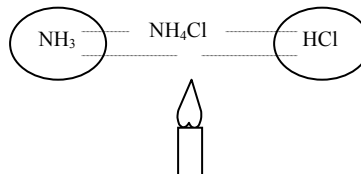
Obr. 25: Časová změna koncentrací látek pro reakce vratné.

Guldbergův-Waageův zákon (1863)

⁴ Vratné reakce jsou charakterizované tím, že současně s danou reakcí probíhá i reakce zpětná.



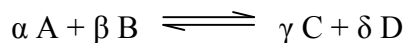
Máme např. chomáče vaty napuštěné NH_3 a HCl , jejichž výpary se smíchají a vznikne NH_4Cl . Zahříváme-li místo s NH_4Cl , molekuly se oddělí a vznikne opět NH_3 a HCl .



Podmínky pro ustálení chemické rovnováhy jsou:

- reakce musí být vratná
- za časovou jednotku v chemické rovnováze vznikne právě tolik produktů, jako se jich rozpadne.

Chemická rovnováha je popsána tzv. **rovnovážnou konstantou**. Chemickou reakci obecně zapíšeme:



A, B, C, D symboly chemických látek (A, B - výchozí látky = reaktanty; C,

D - produkty

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ stechiometrické koeficienty

Rovnovážná konstanta charakterizuje rovnováhu reakce a lze ji definovat pomocí:

a) tlaků
$$K_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}$$

K_p rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí tlaků
 p tlak látky umocněný na příslušný stechiometrický koeficient (dolní index označuje chemickou látku)

b) koncentrací
$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

K_c rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí koncentrací
 $[A]^\alpha$ koncentrace látky umocněná na příslušný stechiometrický koeficient

c) aktivit
$$K_a = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

K_a rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí aktivit
 a aktivita látky umocněná na příslušný stechiometrický koeficient (dolní index označuje chemickou látku)

d) molárních zlomků
$$K_x = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta}$$

K_x rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí molárních zlomků
 x molární zlomek látky umocněný na příslušný stechiometrický koeficient (dolní index označuje chemickou látku)

Obecně je v čitateli součin údajů o koncentraci (aktivitě) produktů umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty. Ve jmenovateli je obecně součin údajů o koncentraci (aktivitě) produktů umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty.

Je-li rovnovážná konstanta větší než 1, je rovnováha reakce posunuta doprava. Je-li rovnovážná konstanta menší než 1, je rovnováha reakce posunuta doleva.

Chemickou rovnováhu z hlediska termodynamického kvantitativně popisuje tzv. **van't Hoffova reakční izoterma**

$$\Delta G_r^\circ = -R T \ln K_a$$

ΔG_r° reakční Gibbsova energie za standardních podmínek

R..... molární plynová konstanta
 T..... termodynamická teplota
 K_a..... rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí aktivit

Poznámka:

Obvykle rovnovážnou konstantu vyjádřenou pomocí aktivit K_a nahradíme vyjádřením pomocí koncentrací K_c. Je to sice méně přesné, ale podstatně snadnější pro výpočty.

Výpočet aktivity iontů v roztoku

V termodynamických vztazích popisujících vlastnosti roztoků (zejména elektrolytů) je přesnější použít místo koncentrace tzv. **aktivitu**:

$a_i = c_i \gamma_i$
 a_i..... aktivita i-tého druhu iontu⁵
 c_i..... koncentrace i-tého druhu iontu
 γ_i..... aktivní koeficient i-tého druhu iontu

Aktivitní koeficienty se vypočítají podle **Debye-Hückelova zákona**, jehož zjednodušená (limitní) verze má tvar:

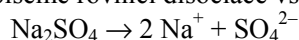
$\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I}$
 A tabelovaná konstanta, pro vodné roztoky je rovna přibližně 0,5
 z_i..... nábojové číslo
 I..... iontová síla roztoku : $I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2)$

Příklad:

Máme 0,1 mol dm⁻³ roztok Na₂SO₄. Vypočítejte aktivitu Na⁺ a SO₄²⁻.

Řešení:

1) napíšeme rovnici disociace všech látek přítomných v roztoku



2) uděláme tabulku

	seznam iontů přítomných v roztoku	
c _i		
z _i		
z _i ²		
c _i z _i ²		

3) vyplníme tabulku

	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
c _i	2 · 0,1 = 0,2	0,1
z _i	1	-2
z _i ²	1	4
c _i z _i ²	0,2 · 1 = 0,2	0,1 · 4 = 0,4

$$\sum (c_i z_i^2) = 0,2 + 0,4 = 0,6$$

4) vypočítáme iontovou sílu

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) = \frac{1}{2} 0,6 = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$$

4) vypočítáme aktivitu Na⁺ a SO₄²⁻

⁵ Druhem iontu rozumíme ion lišící se elektrickým nábojem (např. Fe²⁺ x Fe³⁺) nebo odlišným prvkem (Na⁺ x K⁺ x Li⁺ x ...)

$$\text{Na}^+: -\log \gamma_{\text{Na}^+} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,3} = 0,274$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,274} = 0,532$$

$$a_{\text{Na}^+} = c_i z_i = 0,2 \cdot 0,532 = 0,1064$$

$$\text{SO}_4^{2-}: -\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,3} = 1,095$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1,095} = 0,08$$

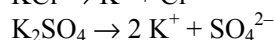
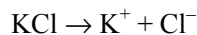
$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = c_i z_i = 0,1 \cdot 0,08 = 0,008$$

Příklad:

Máme 0,01 mol dm⁻³ roztok KCl a 0,1 mol dm⁻³ roztok K₂SO₄. Vypočítejte aktivitu K⁺, Cl⁻ a SO₄²⁻.

Řešení:

- 1) napíšeme rovnice disociace všech látek, přesněji silných elektrolytů, přítomných v roztoku



- 2) vyplníme tabulku

	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
c _i	0,01 + 2 · 0,1 = 0,21	0,01	0,1
z _i	1	-1	-2
z _i ²	1	1	4
c _i z _i ²	0,21 · 1 = 0,21	0,01 · 1 = 0,01	0,1 · 4 = 0,4

$$\sum c_i z_i^2 = 0,21 + 0,01 + 0,4 = 0,62$$

- 3) vypočítáme iontovou sílu

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) = \frac{1}{2} 0,62 = 0,31 \text{ mol dm}^{-3}$$

- 4) vypočítáme aktivitu K⁺, Cl⁻ a SO₄²⁻

$$\text{K}^+: -\log \gamma_{\text{K}^+} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,31} = 0,2784$$

$$\gamma_{\text{K}^+} = 10^{-0,2784} = 0,5268$$

$$a_{\text{K}^+} = c_i z_i = 0,21 \cdot 0,5268 = 0,1106$$

$$\text{Cl}^-: -\log \gamma_{\text{Cl}^-} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,31} = 0,2784$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,2784} = 0,5268$$

$$a_{\text{Cl}^-} = c_i z_i = 0,01 \cdot 0,5268 = 0,005268$$

$$\text{SO}_4^{2-}: -\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,31} = 1,1136$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1,1136} = 0,077$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = c_i z_i = 0,1 \cdot 0,077 = 0,0077$$

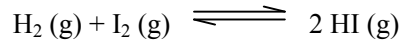
Ovlivňování rovnováhy

Při ovlivňování rovnováhy se uplatňuje princip akce a reakce aplikovaný na chemické děje, tzv. **Le-Chatelierův-Braunův princip**:

Porušení rovnováhy vnějším zásahem (akcí) vyvolá děj (reakci), který směřuje ke zrušení účinku vnějšího zásahu.

Příklad: Aplikace Le-Chatelierova-Braunova zákona:

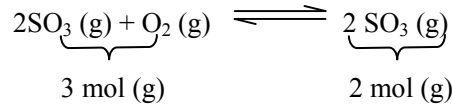
- vliv změny koncentrace látek:



akce: odebereme produkt

reakce: proběhne takový děj, aby odstraněný produkt byl opět doplněn, tj. reakce zleva doprava

- *vliv změny tlaku*: projeví se jen tehdy, pokud se reakce účastní alespoň jedna plynná látka (buď jako reaktant, nebo jako produkt) a pokud součet stechiometrických koeficientů u plynů na levé straně rovnice není roven součtu stechiometrických koeficientů u plynů na pravé straně rovnice (např. na reakci $\text{K}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{KI} (\text{g})$ nemá změna tlaku žádný vliv).



akce: snížíme tlak

reakce: tlak musí opět vzrůst, k tomu dojde při vzrůstu látkového množství plynu v soustavě, děj proběhne zprava doleva

- *vliv změny teploty*:



akce: soustavu zahřejeme (zvýšíme teplotu)

reakce: dodané teplo se musí spotřebovat, reakce běží v tom směru, ve kterém se teplo spotřebovává, tzn. zleva doprava

Roztoky a faktory ovlivňující rozpustnosti látek

Roztok

Roztok je homogenní⁶, nejméně dvousložková soustava látek.

Klasifikace roztoků:

kritérium klasifikace roztoků	typy roztoků
koncentrace	– nenasycené – nasycené – přesycené
skupenství	– plynné směsi – kapalně roztoky – tuhé roztoky
disperzita	– pravé – nepravé (koloidní)

Klasifikace roztoků podle koncentrace

Látky je možno v příslušném rozpouštědle a za daných podmínek (teploty a u plynných látek i tlaku) rozpouštět jen do určité koncentrace rozpouštěné látky. Podle vztahu mezi hodnotou rozpustnosti určité látky a skutečnou hmotností rozpouštěné látky v roztoku můžeme roztoky rozdělit na nasycené, nenasycené a přesycené:

- Nasycený je takový roztok, který je v rovnováze s nerozpouštěnou rozpouštěnou látkou.
- Nenasycený je takový roztok, ve kterém je rozpouštěné látky méně, než odpovídá rovnovážnému nasycení roztoku.
- Přesycený je takový roztok, ve kterém je rozpouštěné látky více, než odpovídá rovnovážnému nasycení roztoku.

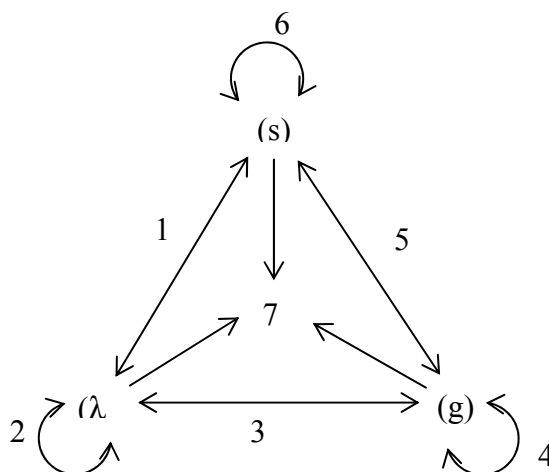
Podle vztahu mezi koncentracemi H_3O^+ a OH^- ve vodném roztoku lze roztoky rozdělit na kyselé, zásadité a neutrální.

Klasifikace roztoků podle skupenského stavu složek

Obvykle se v běžné řeči pod pojmem *roztok* rozumí pouze roztok v kapalném skupenství. Avšak terminologicky je pojmem *roztok* označována homogenní směs dvou a více

⁶ Výraz *homogenní soustava* znamená stejnorodou soustavu, tj. takovou, která má ve všech svých částech stejné vlastnosti.

látek v jakémkoli skupenství (libovolné skupenství složek i libovolné skupenství vzniklé směsi).



Obr. 26: Schématické znázornění skupenství roztoků.

- 1 roztok pevné látky a kapaliny, např. cukr rozpuštěný ve vodě, sůl rozpuštěná ve vodě
- 2 roztok dvou kapalin, např. ethanol a voda (zjednodušeně alkoholické nápoje)
- 3 roztok plynu a kapaliny, např. HCl (g) ve vodě, CO₂ (g) ve vodě, O₂ (g) ve vodě
- 4 roztok dvou plynů, např. vzduch
- 5 roztok pevné látky a plynu, např. H₂ (g) + Pt (s) (použití v tzv. vodíkové elektrodě)
- 6 roztok dvou pevných látek, např. slitiny (Cu a Sn je bronz)
- 7 roztok všech tří skupenství, např. slazená minerálka obsahuje cukr (s), vodu (λ) a CO₂ (g)

Podstatou rozpouštění látek je jejich vzájemné prostoupení na molekulární úrovni, tedy promísení molekul a iontů původních složek.

Při úvahách o vzniku roztoků je důležitá i otázka vzájemné mísitelnosti. Některé složky se vzájemně mísí neomezeně. O takových složkách říkáme, že jeví *dokonalou (neomezenou) vzájemnou rozpustnost* neboli mísitelnost (např. roztok ethanolu a vody, všechny plyny jeví neomezenou mísitelnost).

Pokud složky poskytují homogenní systém jen v určitém užším či širším intervalu složení, mluvíme o rozpustnosti nebo mísitelnosti *omezené* (např. roztok NaCl a vody, roztok KI a acetonu).

Některé látky mohou být vzájemně *nerozpustné* a roztok netvoří (např. dvojice látek voda a oxid křemičitý, benzen a oxid železitý). Avšak i u takovýchto systémů lze speciálním postupem prokázat nepatrné vzájemné prostoupení složek.

Složka, která má největší relativní zastoupení v soustavě, se obvykle označuje jako **látka rozpouštějící**, ostatní složky, které jsou zastoupené méně, se nazývají **látky rozpouštěné**. **Rozpouštědlo** je označení pro rozpouštějící látku v případě, že je kapalná. Rozpouštědla se klasifikují různými způsoby, např. na:

- *protická* – obsahují kation H⁺ a mohou ho odštěpit, např. voda, kyseliny, alkoholy

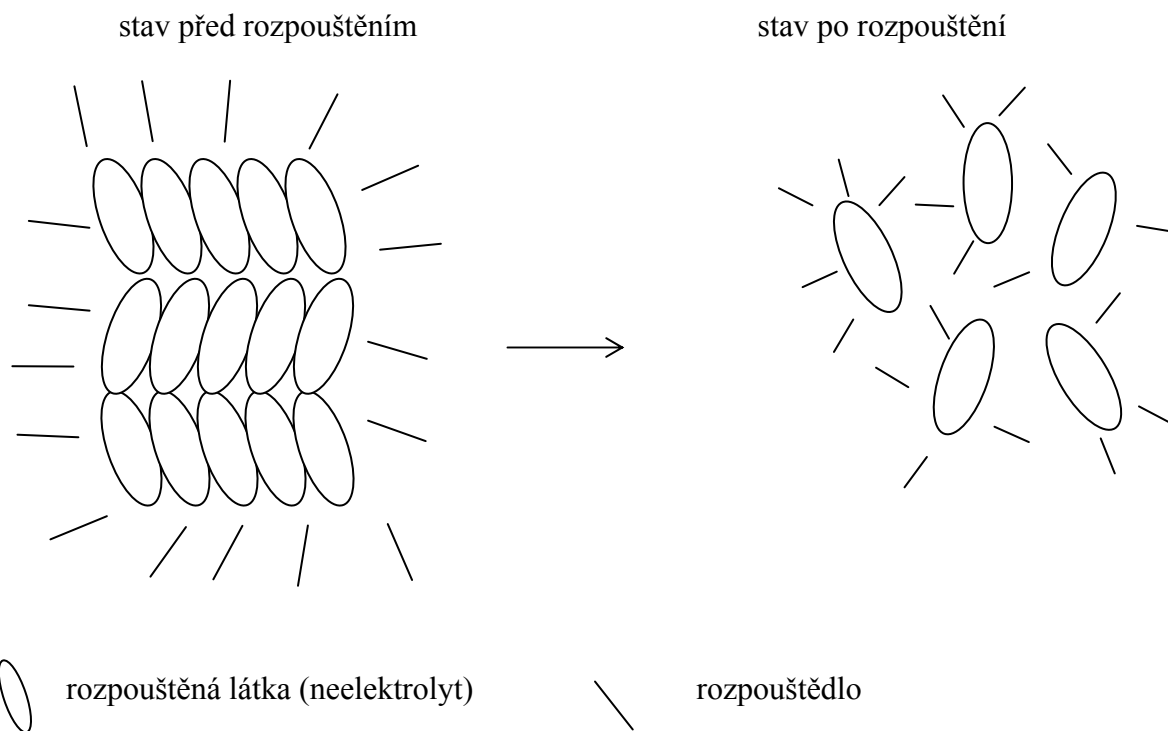
$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$$

$$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$
- *aprotická* – neobsahují kation H⁺, např. CCl₄
- *polární* – dipólový moment $\mu \neq 0$, např. H₂O ($\mu = 6,13 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)
- *nepolární* – dipólový moment $\mu = 0$, např. benzen

Tvorba roztoků a jejich struktura

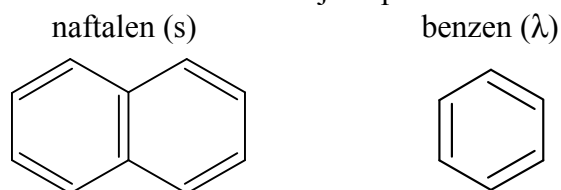
Při tvorbě roztoků dochází ke vzájemnému prostoupení rozpouštějící a rozpuštěné látky na molekulární úrovni.

- a) **molekulární rozpouštění** - rozpuštěná látka je nepolární nebo málo polární, tzv. **neelektrolyt**. V roztoku se vyskytují *celé molekuly* rozpuštěné látky, které jsou obaleny molekulami rozpouštědla (solvatovány).

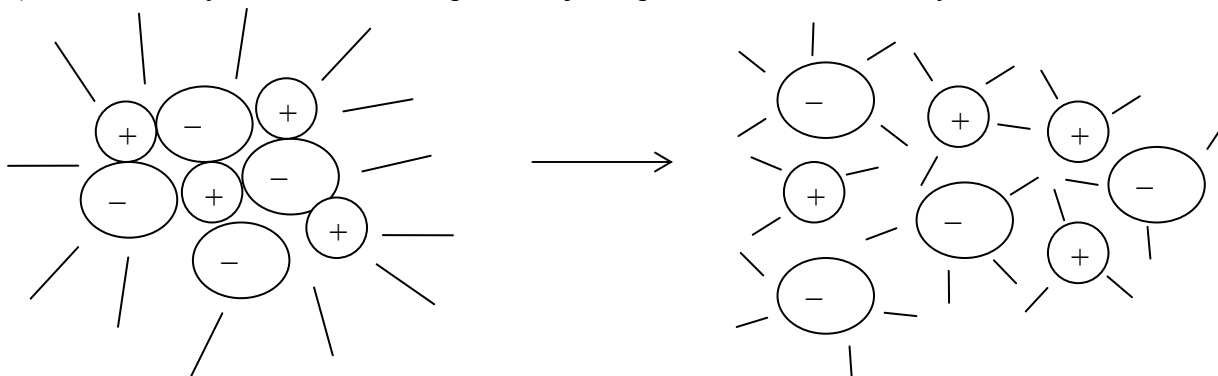


Obr. 27: Schématické znázornění chování látek při rozpouštění.

Příkladem takového roztoku je např. roztok naftalenu v benzenu:



- b) **elektrolytická disociace** – při které je rozpuštěná látka **elektrolyt**

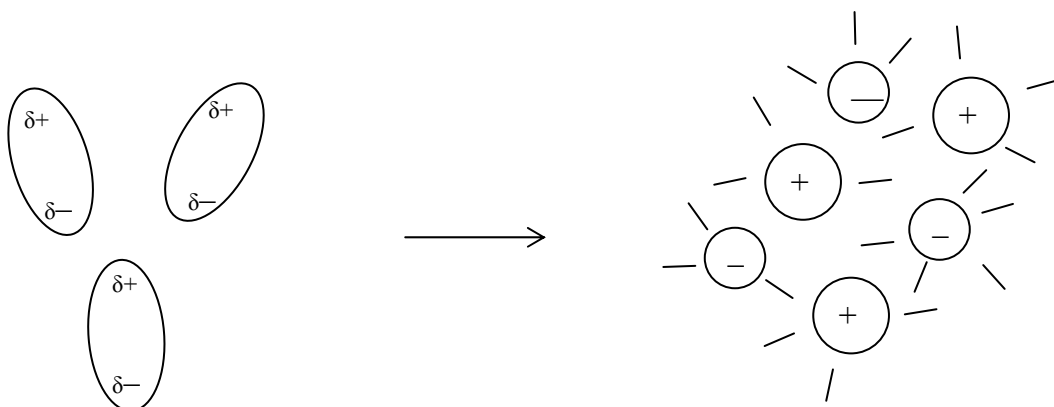


Obr. 28: Schématické znázornění chování látek při rozpouštění.

Příkladem takového roztoku je např. roztok NaCl v H₂O:

NaCl (s) disociuje v H₂O na ionty: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, které jsou v roztoku ihned obaleny molekulami vody. V pevné fázi tvoří NaCl iontové krystaly, ve stavu před rozpouštěním jsou v tuhém NaCl přítomny ionty Na⁺ a Cl⁻, ne molekuly NaCl. Z toho plyne, že ionty Na⁺ a Cl⁻ při rozpouštění nevznikají, ale jen se od sebe oddělují.

- c) **elektrolytická disociace** – při které je rozpouštěná látka **potenciální elektrolyt**. Slovo *potenciální* znamená *možný*. Látka, která je potenciálním elektrolytem, má molekuly s polární kovalentní vazbou, které v prostředí polárního rozpouštědla disociují na ionty.



Obr. 29: Schématické znázornění chování látek při rozpouštění.

Příkladem takového roztoku je např. roztok HCl (g) v H₂O:

Čistá látka HCl (g) je plyn tvořený molekulami HCl, tedy neelektrolyt. Teprve po rozpouštění ve vodě kovalentní vazba zaniká za současného vzniku iontů H⁺ a Cl⁻.

Elektrolyt

Elektrolyty jsou látky (s iontovou nebo polární kovalentní vazbou), které se při tavení nebo při rozpouštění (tj. při interakci s rozpouštědlem) rozpadají na ionty. Tento děj se odborně nazývá **elektrolytická disociace**. Elektrolyty v roztaveném nebo rozpouštěném stavu vedou elektrický proud.

Za teorii elektrolytické disociace byla v roce 1903 udělena S. A. Arrheniovi Nobelova cena.

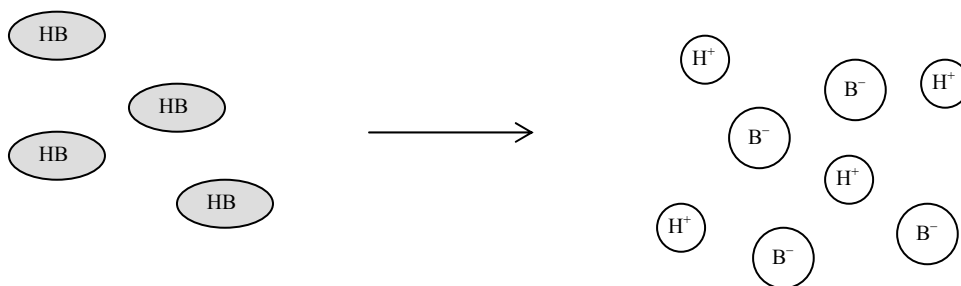
Ne každá iontová látka je však schopna vést elektrický proud. Např. CaCO₃ je ve vodě nerozpustný a ani ho nelze roztavit (zahřátím se tepelně rozkládá: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). V pevné fázi je jako všechny iontové látky elektricky nevodivý.



Svante August Arrhenius e
(1859–1927)

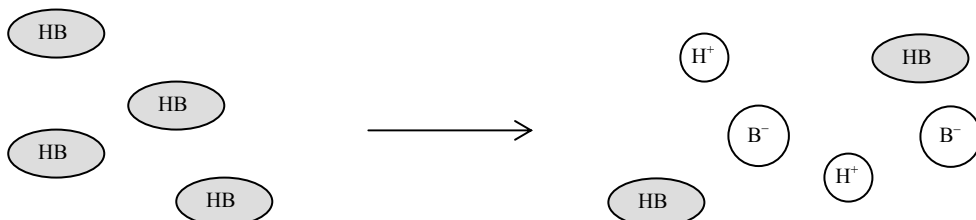
Elektrolyty dělíme na:

- **silné elektrolyty** – všechny molekuly, které se rozpustí, disociují. K silným elektrolytům patří např. HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH, soli.



Obr. 30: Schématické znázornění chování silných elektrolytů. HB označuje obecně kyselinu.

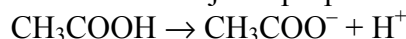
- **slabé elektrolyty** – pouze malé procento z celkového množství rozpuštěných molekul disociuje. Ke slabým elektrolytům patří např. H_3BO_3 , H_3PO_4 , NH_3 , HF , organické kyseliny a zásady.



Obr. 31: Schématické znázornění chování slabých elektrolytů.

Disociační stupeň elektrolytu

Disociační stupeň elektrolytu je poměr látkového množství elektrolytu, který podlehl disociaci, ku látkovému množství veškerého elektrolytu. Charakterizuje množství molekul, které v roztoku disociují. Např. pro CH_3COOH , která disociuje podle rovnice



je disociační stupeň α definován vztahem:

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

α disociační stupeň

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ skutečná rovnovážná látková koncentrace⁷ CH_3COO^-

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ analytická látková koncentrace CH_3COOH

U silných elektrolytů se disociační stupeň elektrolytu blíží k hodnotě 1 ($\alpha \rightarrow 1$), u slabých elektrolytů je podstatně menší než 1 ($\alpha \ll 1$).

Elektrolytická vodivost

⁷ Rozdíl mezi analytickou a skutečnou koncentrací si vysvětlíme takto:

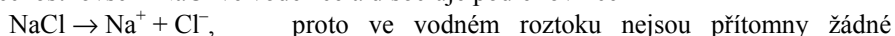
Označme: c_A analytická koncentrace
 $[A]$ skutečná koncentrace

Do odměrné baňky o objemu 1 dm^3 vsypeme 1 mol NaCl a baňku po rysku doplníme vodou.

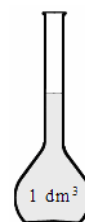
Analytická koncentrace NaCl v roztoku je:

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{1}{1} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Ve skutečnosti ovšem NaCl ve vodě zcela disociuje podle rovnice



molekuly NaCl a skutečná koncentrace NaCl je $[\text{NaCl}] = 0 \text{ mol dm}^{-3}$.



Elektrolytická vodivost je způsobena pohybem iontů v roztoku nebo tavenině. Pro její velikost platí následující vztahy:

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad G = \frac{1}{R} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad \Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

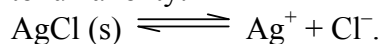
R odpor (Ω)
 ρ měrný odpor ($\Omega \text{ m}$)
 ℓ délka vodiče (vzdálenost elektrod prakticky neměřitelná) (m)
S průřez vodiče (plocha povrchu elektrod prakticky neměřitelná) (m^2)
G vodivost ($\text{S} = \Omega^{-1}$)
 κ měrná vodivost (konduktivita (S m^{-1}))
 Λ molární vodivost
c analytická látková koncentrace elektrolytu

Podrobněji bude elektrolytická vodivost probrána v rámci analytické a fyzikální chemie.

Součin rozpustnosti

Součin rozpustnosti je zaveden pro málo rozpustné silné elektrolyty. Součin rozpustnosti je speciálním případem rovnovážné konstanty. Jeho zavedení si ukážeme na konkrétním příkladě:

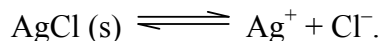
AgCl je ve vodě velmi špatně rozpustný. To malé množství, které se rozpustí, disociuje v roztoku na ionty:



Probíhají tak 2 následné děje:



Protože rovnováha 2. děje je zcela posunutá doprava (silný elektrolyt), je AgCl(\odot) přítomno v zanedbatelném množství a uvažujeme rovnováhu



Rovnovážná konstanta:
$$K_a = \frac{a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl (s)})}$$

$a(\text{Ag}^+)$ aktivita kationtu Ag^+

$a(\text{Cl}^-)$ aktivita aniontu Cl^-

$a(\text{AgCl (s)})$ aktivita čisté tuhé látky je v rovnováze podle definice rovna 1,

pak

$$K_a = \frac{a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)}{1} = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)$$

Tento výraz nazveme součin rozpustnosti a označíme K_s .

$$K_s = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-) \dots \dots \dots \text{součin rozpustnosti}$$

V případě, že je roztok hodně zředěný, mají aktivita a látková koncentrace vyjádřená v mol dm^{-3} téměř stejnou hodnotu, takže součin rozpustnosti je možné počítat z koncentrací.

Přesněji budeme odlišovat:

termodynamický součin rozpustnosti

$$K_s = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)$$

zdánlivý součin rozpustnosti

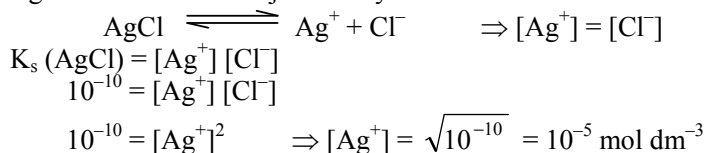
$$K_s' = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Hodnoty součinnů rozpustnosti jsou uváděny v tabulkách. Např. $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-10}$. Častěji se však uvádí $\text{p}K_s = -\log K_s$, pak $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 10$.

Příklad:

Vypočítejte koncentraci iontů Ag^+ v nasyceném vodném roztoku AgCl .

Řešení: AgCl v roztoku disociuje na ionty:

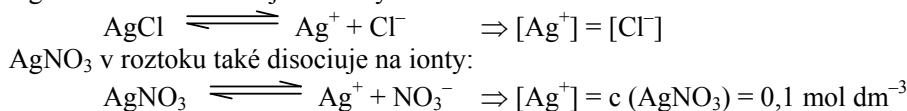


Pokud zvýšíme koncentraci jednoho z iontů (např. přilijeme roztok $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ vzroste koncentrace Ag^+), musí koncentrace obou iontů pocházejících z málo rozpustné látky (Ag^+ , Cl^-) v roztoku klesnout tak, aby součin koncentrací $[\text{Ag}^+]$ a $[\text{Cl}^-]$ byl stále $K_s(\text{AgCl})$, tedy 10^{-10} . To se děje tím, že z roztoku vypadne sraženina AgCl .

Příklad:

Určete maximální možnou koncentraci iontů Cl^- v roztoku AgNO_3 o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Řešení: AgCl v roztoku disociuje na ionty:



Látka AgCl sice také přispívá ionty Ag^+ do roztoku, ale jejich koncentrace je mnohem menší než $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, takže ji pro zjednodušení zanedbáváme.

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}; [\text{Ag}^+] = 0,1$$

$$0,1 [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Maximální možná koncentrace iontů Cl^- v roztoku AgNO_3 o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ je $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$.

Faktory ovlivňující rozpustnosti látek

Látky rozpustné a látky nerozpustné

Všechny látky jsou rozpustné ve všech rozpouštědlech. Některých látek však lze v daném množství rozpouštědla rozpustit hodně, jiných velmi málo (např. ve 100 g vody lze rozpustit přibližně 56 g NaCl , ale jen 0,00014 g AgCl).

V praxi zjednodušeně dělíme látky na **rozpustné a nerozpustné** v daném rozpouštědle. Pro přibližnou klasifikaci látek se dohodneme na kritériu, že mezi látky ve vodě rozpustné zařadíme ty, kterých je možno ve 100 g vody rozpustit více než 0,1 g a mezi látky nerozpustné ve vodě zařadíme ty, kterých se ve 100 g rozpustí méně než 0,1 g.

Pro **přibližný odhad rozpustnosti látek** v různých rozpouštědlech lze často použít pravidlo: *podobné se rozpouští v podobném (similia similibus solvuntur)*.

Iontové látky (tj. látky s extrémně polárními vazbami) jsou podle tohoto pravidla většinou dobře rozpustné v polárních rozpouštědlech, kovalentní látky (tj. látky s nepolárními nebo málo polárními vazbami) jsou většinou dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Příklady:

rozpouštědlo	rozpustnost NaCl (iontová látka)	rozpustnost naftalenu (nepolární látka)
voda (polární)	dobře rozpustné	nerozpouští se
benzen (nepolární)	nerozpouští se	dobře rozpustné

Příklad:

$I_2 + CCl_4 \dots\dots\dots$ fialový roztok (I_2 v CCl_4 rozpustný, obě látky jsou nepolární)

$I_2 + H_2O \dots\dots\dots$ nerozpustný (I_2 je nepolární, H_2O je polární)

Chceme-li rozpustit I_2 ve vodě, musíme k němu přidat KI. Tím vznikne iontová látka KI_3 (trijodid draselný), která je v polární vodě rozpustná.

$I_2 + KI \dots\dots\dots \rightarrow KI_3$ (disociuje na K^+ a I_3^-).

$I_3^- + H_2O \dots\dots$ žlutý roztok

Uvedené pravidlo ovšem neplatí vždy. Například AgCl (rozdíl elektronegativit vazebních partnerů Ag a Cl je 1,4) je ve vodě nerozpustný, přestože se jedná o látku silně polární. Iontové látky, které se nechovají podle pravidla *podobné se rozpouští v podobném*, jsou většinou základem důkazových zkoušek na přítomnost iontů v nich obsažených (např. vznik sraženiny AgCl se pokládá za důkaz přítomnosti iontů Ag^+ nebo Cl^- v roztoku).

Nasycený roztok je takový roztok, v němž při dané teplotě nelze rozpustit další množství rozpouštěné látky.

Rozpustnost látky je hodnota udávající buď jaké nejvyšší množství dané látky lze rozpustit v určitém množství daného rozpouštědla, nebo jaké nejvyšší množství dané látky lze rozpustit za vzniku určitého množství roztoku.

Jinými slovy lze říci, že rozpustnost látky je údaj o koncentraci nasyceného roztoku této látky za daných podmínek. Tyto podmínky je zapotřebí vždy uvádět spolu s údajem o rozpustnosti, jinak je údaj bezcenný. Např. rozpustnost NaCl ve 100 g vody při teplotě 20°C a tlaku 101,325 kPa je 36,0 g, zatímco při teplotě 10°C a tlaku 101,325 kPa to je 35,8 g.

Rozpustnost závisí na:

- rozpouštědla
- rozpouštěné látky
- přítomnosti látek v roztoku
- teplotě
- tlaku

Vliv rozpouštědla

Daná látka se v různých rozpouštědlech rozpouští různě, viz následující tabulka:

rozpouštědlo	hmotnost NaI, který lze rozpustit ve 100 g daného rozpouštědla
voda	184
ethanol	43
aceton	40

Tab. 1: Rozpustnost NaI v různých rozpouštědlech při teplotě 25°C a tlaku 101,325 kPa.

Vliv rozpouštěné látky

Protože nejčastějším rozpouštědlem je voda, budeme se zde zabývat především rozpustností látek ve vodě. Budou nás zajímat jen anorganické látky. Rozpustnost organických látek bude podrobně probrána v rámci organické chemie.

Poznámka:

V některých případech nám pomůže při odhadu rozpustnosti anorganických látek skutečnost, že látky známé jako běžné povrchové minerály (tj. látky vyskytující se jako minerály na povrchu Země) jsou většinou ve vodě nerozpustné (jinak by se byly vlivem dešťů již rozpustily). Například víme, že existují vápencová nebo dolomitová pohoří. Je tedy jasné, že vápenc a dolomit se ve vodě nerozpouštějí.

Stručný přehled rozpustnosti anorganických látek ve vodě podává následující tabulka (podrobně bude toto učivo probráno v rámci analytické chemie):

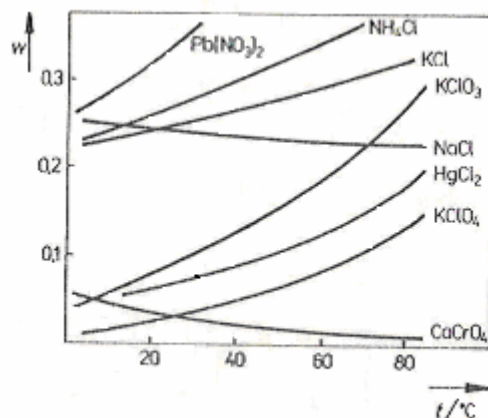
skupina látek	většinou rozpustnost	důležité výjimky
oxidy	nerozpustné	oxidy alkalických kovů, stroncia, barya a prvků, které jsou v periodické tabulce vpravo nad uhlopříčkou (ty se rozpouštějí za vzniku kyslíkatých kyselin, např. $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$)
hydroxidy	nerozpustné	hydroxidy alkalických kovů
fosforečnany, uhličitany, siřičitany	nerozpustné	soli alkalických kovů
halogenidy	rozpustné	AgCl , AgBr , HgI_2 , PbI_2 (zlatý déšť), CaF_2 (kazivec), Hg_2Cl_2 (kalomel)
sulfidy	nerozpustné	sulfidy prvků 1. a 2. skupiny, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
většina solí alkalických kovů a solí amonných	rozpustné	téměř bez výjimky
dusitany, dusičnany, chlorečnany, chloristany, octany	rozpustné	výjimky budou probrány v rámci analytické chemie
sírany	rozpustné	BaSO_4 (baryt), SrSO_4 , PbSO_4 , CaSO_4 (anhydrit), Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4

Vliv přítomnosti dalších látek v roztoku

Například AgCl se více rozpouští v čisté vodě než v roztoku obsahujícím chloridy. Benzoová kyselina jako organická málo polární látka je ve vodě nerozpustná. Benzoan sodný (iontová látka) se však ve vodě rozpouští. Protože reakcí benzoové kyseliny s NaOH vzniká benzoan sodný (neutralizace), lze s jistotou říci, že benzoová kyselina se rozpouští v roztoku NaOH (při ponoření do roztoku NaOH se totiž okamžitě mění na rozpustný benzoan sodný). Jakmile roztok zneutralizujeme, např. probubláváním CO_2 , převede se benzoan sodný zpět na nerozpustnou benzoovou kyselinu, která z roztoku vypadne ve formě sraženiny.

Vliv teploty

Rozpustnost plynů v kapalinách s rostoucí teplotou obvykle klesá, rozpustnost pevných látek a kapalin v kapalinách s rostoucí teplotou většinou (ale ne vždy) roste. Závislost rozpustnosti látek na teplotě je tabelovaná (tj. lze ji nalézt v tabulkách).



Obr. 32: Teplotní závislost rozpustnosti různých pevných látek ve vodě.

Teplotní závislost rozpustnosti je jiná pro plyny a jiná pro skupenství pevné a kapalné:

- rozpouštěná látka je kapalina nebo pevná látka*: zahřátí může rozpustnost zvýšit nebo snížit, každopádně ale urychlí proces rozpouštění.
- rozpouštěná látka je plyn*: s rostoucí teplotou rozpustnost plynů vždy klesá.

Biologicky významným důsledkem je například skutečnost, že v létě mají ryby v rybnících nedostatek kyslíku. Nutno ovšem dodat, že k nedostatku kyslíku ve vodě v letních měsících přispívají také hnilobné procesy, které při vyšší teplotě probíhají rychleji než v chladných obdobích. Vodu v chovných rybnících je proto v létě vhodné uměle čerit a tím do ní přimíchávat kyslík.

Vliv tlaku

Vliv tlaku se týká jen rozpustnosti plynů. S rostoucím tlakem roste rozpustnost. Přestane-li tlak působit, plyn z kapaliny vyprchá.

Příkladem je šumění sodovky po jejím otevření – při odstranění uzávěru klesne v láhvi tlak, v důsledku toho klesne rozpustnost CO_2 ve vodě (přesněji řečeno v roztoku tvořícím sodovku) a přebytečný CO_2 z roztoku uniká ve formě okem pozorovatelných bublinek.

Zvýšením parciálního tlaku rozpouštěného plynu v prostoru nad rozpouštědlem rozpustnost daného plynu roste. Závislost rozpustnosti plynů v kapalinách na parciálním tlaku daných plynů je popsána **Henryho zákonem**:

$$x = k_H p$$

x molární zlomek rozpouštěného plynu (např. kyslíku) v roztoku

k_H Henryho konstanta pro danou dvojici rozpouštědla a rozpouštěného plynu (např. pro rozpouštění kyslíku ve vodě)

p parciální tlak rozpouštěného plynu v prostoru nad roztokem (např. kyslíku ve vzduchu)

plyn	0°C	10°C	20°C	30°C	50°C	100°C
O_2	2,57	3,31	4,06	4,81	5,96	7,10
N_2	5,26	6,76	8,14	9,36	11,45	12,77
H_2	5,87	6,44	6,92	7,39	7,75	7,55
CO	3,56	4,48	5,43	6,28	7,71	8,57
NO	1,71	2,21	2,68	3,14	3,95	4,60

Tab. 2: Hodnoty Henryho konstant $k_H \cdot 10^{-3}/\text{MPa}$ pro rozpustnost některých plynů ve vodě.

Rychlost rozpouštění

Pojem **rozpustnost** nelze zaměňovat s pojmem **rychlost rozpouštění**. **Rozpustnost** je *údaj o koncentraci* nasyceného roztoku, **rozpouštění** je *děj*, při kterém vzniká roztok.

Chceme-li rozpouštění urychlit, musíme napomoci snadnějšímu a rychlejšímu oddělování částic (podle typu látky buď atomů, iontů nebo molekul) rozpouštěné látky od sebe (např. drcením, mletím, mícháním, zahříváním). Celkové množství látky, která se za daných podmínek může rozpustit, je však stále stejné, i když je tohoto stavu dosaženo dříve.

Modrý Fisher doplnit

Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro SŠ a nižší ročníky víceletých gymnázií,
Fragment, , Havlíčkův Brod, 2003

http://xantina.hyperlink.cz/roztoky/zakl_poznatky.html (citováno 31. 7. 2007)

<http://pdf.uhk.cz/kch/projekty/cipera1/Projekt/slov/r.htm#tok> (citováno 31. 7. 2007)

http://planta.aquariana.cz/plyny_ve_vode.htm (citováno 31. 7. 2007)

e

<http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius>

Koligativní vlastnosti

Vlastnosti zředěných roztoků, které závisí spíše na počtu přítomných molekul rozpouštěné látky než na jejich druhu, se označují jako **vlastnosti koligativní**⁸. Všechny tyto vlastnosti lze uvést do souvislosti se snížením tlaku páry rozpouštědla vyvolaný tím, že se v rozpouštědle rozpustí nějaká netěkavá látka. Patří k nim zvýšení bodu varu, snížení bodu tuhnutí a osmotický tlak.

Zvýšení bodu varu

Zvýšení teploty varu roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem nazýváme **ebulioskopický efekt**.

Ebulioskopie je metoda, která se používá k měření relativních molekulových hmotností rozpouštěné látky. Pro výpočet relativních molekulových hmotností platí vztah:

$$M_r = K_e \frac{m}{\Delta T_v m_0}, \text{ kde}$$

M_r relativní molekulová hmotnost
 K_e ebulioskopická konstanta
 m hmotnost rozpouštěné látky
 ΔT_v zvýšení bodu varu
 m_0 hmotnost rozpouštědla

Hodnota ebulioskopické konstanty závisí na druhu (vlastnostech) rozpouštědla. Např. u vody je hodnota $K_e = 0,513 \text{ K kg mol}^{-1}$. Hodnoty ostatních kapalin jsou uvedeny v tabulkách.

Snížení bodu tuhnutí

Snížení teploty tuhnutí roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem nazýváme **kryoskopický efekt**.

Kryoskopie je metoda, která se používá ke stanovení molárních hmotností rozpouštěných látek. Závisí na koncentraci a kvalitě rozpouštědla. Pro výpočet molární hmotnosti platí vztah:

$$M = K_k \frac{m}{\Delta T_t m_0}, \text{ kde}$$

M molární hmotnost
 K_k kryoskopická konstanta
 m hmotnost rozpouštěné látky
 ΔT_t snížení bodu tuhnutí roztoku
 m_0 hmotnost rozpouštědla

Hodnota kryoskopické konstanty udává snížení teploty tuhnutí roztoku o jednotkové molalitě, např. u vody je hodnota $K_k = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

⁸ Z latinského colligatus – svázaný, pevně spojený dohromady.

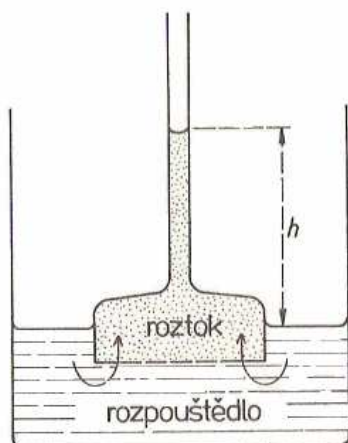
Kryoskopii je možno použít pouze tehdy, když molekuly rozpouštěné látky nevytvorí s rozpouštědlem směsné krystalky⁹ a je-li roztok dostatečně zředěný.

Kryoskopie je daleko citlivější metoda než ebulioskopie. Je téměř nezávislá na změnách atmosférického tlaku. Kryoskopie je lepší pro práci, protože při použití ebulioskopie hrozí větší nebezpečí tepelného poškození rozpouštěné látky nebo její chemické reakce s rozpouštědlem.

Osmotický tlak

Jestliže oddělíme roztok od rozpouštědla polopropustnou membránou (propouští molekuly rozpouštědla, ale ne rozpouštěné látky), bude rozpouštědlo samovolně vnikat do roztoku a zředovat ho. Tento jev se nazývá **osmóza**.

Ze skutečnosti, že tenze par nad roztokem je nižší než nad čistým rozpouštědlem, plyne jev zvaný **osmotický tlak**.



Obr. 33: Schématické znázornění osmotického tlaku.

Pro výpočet osmotického tlaku platí **Van't Hoffova rovnice**:

$$\Pi = R T c \quad , \text{ kde}$$

- Π osmotický tlak
- R molární plynová konstanta
- T termodynamická teplota
- c molární koncentrace roztoku

R. Brdička, Základy fyzikální chemie, Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1952
 W. J. Moore: Fyzikální chemie, SNTL, Praha 1972
 Malá encyklopedie chemie, SNTL, Praha 1976

⁹ Směsné krystaly jsou látky, jejichž krystalickou mřížku tvoří dvě nebo více sloučenin.

pH kyselin a zásad

- teorie

Disociační konstanta

Disociační konstanta je rovnovážnou konstantou disociace. Disociační konstantu kyseliny značíme K_A (index A je z angl. acid = kyselina), disociační konstantu zásady značíme K_B (z angl. base = kyselina, báze). Je nutno odlišovat disociační konstantu K_A od rovnovážné konstanty jakékoli reakce vyjádřené pomocí aktivit K_a .

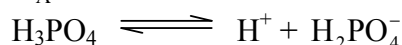
Čím je disociační konstanta menší, tím slabší je elektrolyt.

Pro silné elektrolyty se disociační konstanta nezavádí. **Dopsat důvod!**

Poznámky z kapitoly roztoky str 4/2

Zavedení disociační konstanty si ukážeme na následujících příkladech:

- K_A – disociační konstanta slabé kyseliny



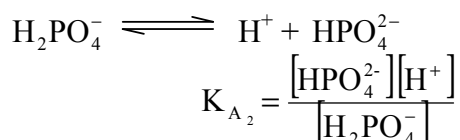
Disociační konstantu můžeme zavést pomocí aktivit:

$$K_a = \frac{a(\text{H}_2\text{PO}_4^{2-})a(\text{H}^+)}{a(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

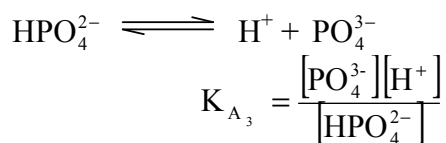
Pro zjednodušení používáme zápis pomocí koncentrací:

$$K_{A_1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

K_{A_1} disociační konstanta do 1. stupně

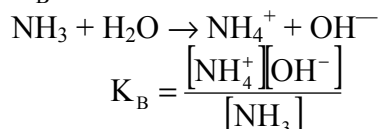


K_{A_2} disociační konstanta do 2. stupně



K_{A_3} disociační konstanta do 3. stupně

- K_B – disociační konstanta slabé zásady



Molekulární transport

Difúze, osmóza, transfúze, efúze, Brown, migrace

Srážková teorie, molekulové paprsky

Poznámky doplnit ze skupenských stavů látek str. 6/2

Výpočty z chemických vzorců a rovnic

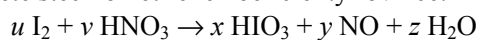
Výpočet stechiometrických koeficientů chemické rovnice

Stechiometrické koeficienty chemické rovnice udávají, v jakém poměru spolu látky reagují. Jejich výpočet vychází ze zákona zachování hmotnosti a z atomové teorie. Při chemické reakci se nemění počet atomových jader jednotlivých prvků, ani počet elektronů. Zůstává tedy zachován úhrnný počet atomů a iontů každého prvku, z nichž jsou složeny reagující látky. Obě strany chemické rovnice proto musí být sestaveny pro stejné úhrnné počty atomů a iontů jednotlivých prvků. To znamená, že na obou stranách musí být stejné počty značek jednotlivých prvků, přičemž např. symbol 3H_2 se v této souvislosti chápe jako 6 značek H. Obě strany rovnice musí dále mít stejný výsledný počet elementárních nábojů, který ovšem u rovnic, v nichž nevystupují ionty, je roven nule.

Výpočet stechiometrických koeficientů předpokládá spolehlivou znalost výchozích látek i produktů chemické reakce. Vychází se přitom ze stechiometrického významu rovnice a obvykle není nutné znát mechanismus reakce. Jelikož průběh reakce vystihují poměry stechiometrických koeficientů, zůstává chemická rovnice v platnosti, i když se všechny její koeficienty vynásobí týmž číslem. Zpravidla se však používají nejmenší možné celé hodnoty stechiometrických koeficientů.

Příklad:

Vypočtěte stechiometrické koeficienty rovnice:



Řešení:

K výpočtu použijeme systém matematických rovnic, který sestavíme pro stechiometrické koeficienty rovnice na základě rovnosti počtu atomů, popř. iontů jednotlivých prvků na obou stranách rovnice. V chemické reakci musí platit tyto rovnice:

$$\text{I:} \quad 2u = x \quad (1)$$

$$\text{H:} \quad v = x + 2z \quad (2)$$

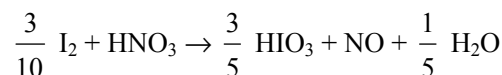
$$\text{N:} \quad v = y$$

$$\mathbf{y} \quad (3)$$

$$\text{O:} \quad 3v = 3x + y + z \quad (4)$$

Pro pět neznámých máme čtyři rovnice, jednu neznámou tedy můžeme zvolit. Dosadíme-li např. $v = 1$, potom $y = 1$ a z rovnice (2) plyne, že $x = 1 - 2z$. Dosazením známých hodnot do (4) a úpravou

dostaneme, že $z = \frac{1}{5}$. Postupným dosazením do (2) a (1) získáme hodnoty $x = \frac{3}{5}$ a $u = \frac{3}{10}$. Rovnici



upravíme vynásobením všech koeficientů deseti na tvar s nejmenšími celými koeficienty:



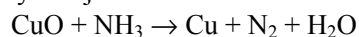
Při výpočtu stechiometrických koeficientů rovnic redoxních reakcí se využívá toho, že počet elektronů uvolněných při oxidačním ději se musí rovnat počtu elektronů přijatých při redukčním ději, neboli zvýšení oxidačního čísla oxidujících se atomů musí být kompenzováno snížením oxidačního čísla redukujících se atomů.

Příklad:

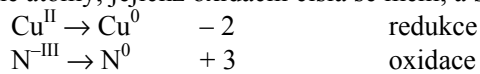
Vypočtěte stechiometrické koeficienty v rovnici redukce oxidu měďnatého amoniakem, při níž vzniká měď, dusík a voda.

Řešení:

1) Reakci vystihuje schéma:



2) Najdeme atomy, jejichž oxidační čísla se mění, a stanovíme jejich změny:

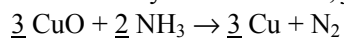


3) Nejmenší společný násobek čísel 2 a 3 je 6, a proto musí redukci tří atomů Cu odpovídat oxidace dvou atomů N (vymění se šest elektronů).

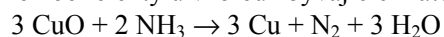
$$-2 \cdot \underline{3} = -6$$

$$+3 \cdot \underline{2} = +6$$

4) Doplníme koeficienty u vzorců látek, jejichž atomy mění oxidační číslo.



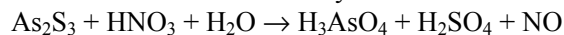
5) Doplníme koeficienty u vzorců zbývajících látek.



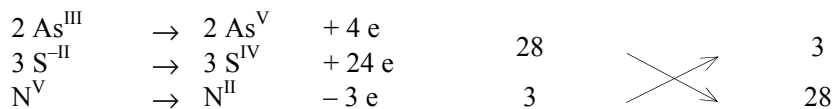
6) Kontrola se provede bilancí atomů jednotlivých zúčastněných prvků.

Příklad:

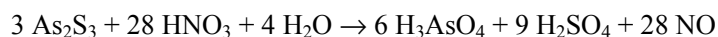
Vypočtete stechiometrické koeficienty v rovnici:



Řešení:



Po úpravě



Základy kinetiky a reakční mechanismy

Staré přednášky