Analyticky významné rovnováhy v roztocích

- ACIDOBAZICKÉ - pH, disociační konstanty
  - ↙ neutralizační titrace
  - ↙ úprava prostředí v kvalitativní analýze
  - ↙ úprava prostředí u kvantitativních metod
  - ↙ kapalinová chromatografie - LLC
- KOMPLEXOTVORNÉ - konstanty stability
  - ↙ komplexometrické titrace - chelatometrie
  - ↙ málo rozpustné komplexy - gravimetrie
  - ↙ barevné komplexy - důkazové reakce, fotometrie
  - ↙ bezbarvé komplexy - „maskování“

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD - reakční rovnováha
  - ↙ korektní termodynamické odvození
    - ↙ reakční změna Gibbsovy energie ΔG_r
    - ↙ chemická afinita - samovolný průběh reakce
    - ↙ $\Delta G_r < 0$
    - ↙ ROVNOVÁHA $\Delta G_r = 0$
    - ↙ $\sum j\ \mathrm{J} \rightarrow \sum u\ \mathrm{U}$
    - ↙ neideální soustavy - aktivita, aktivitní koeficient

      $$\mu_i = \mu_i^0 + \mathrm{R}T\ ln\, a_i$$

    - ↙ rovnovážná konstanta - termodynamická
      - koncentrační

Rovnováhy v roztocích

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

příklad - 0,1 M Na_2SO_4

$I = 0{,}5 (0{,}2 . 1 + 0{,}1 . 2^2) = 0{,}3$

Rovnováhy v roztocích

- **FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD**

  ↙ionty v roztocích - odhad aktivitních koeficientů

Debye-Hückelova teorie

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

$$\gamma_{\pm}^{\,a+b} = \gamma_{A}^{\,a}\ \gamma_{B}^{\,b}$$

pro A_aB_b

empirické vztahy

teorie iontové asociace

Rovnováhy v roztocích

- **FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD**
  - ↙ **ionty v roztocích - určení rovnovážných koncentrací**
    - ↙ **1) <u>podmínka elektroneutrality</u>**
      - ↙ ***roztok je navenek elektroneutrální***
      - ↙ ***suma kladných nábojů odpovídá sumě záporných nábojů***
    - ↙ **příklad - vodný roztok $NaHCO_3$**

      $[Na^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-]$

Rovnováhy v roztocích

- **FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ ZÁKLAD**
  - ↙ **ionty v roztocích - určení rovnovážných koncentrací**
  - ↙ **úplná a částečná disociace**
    - ↙ ***silné a slabé elektrolyty***
    - ↙ **2) <u>látková bilance nedisociovaných a disociovaných forem</u>**
      - ↙ ***princip zachování hmoty***

↙**příklad - vodný roztok H_3PO_4**

$$c_{rel}(H_3PO_4) = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- ACIDOBAZICKÉ REAKCE - Arrhenius, Brønsted
  - ↙ reakce ve vodném prostředí
    - ↙ rovnovážná konstanta ⮝ disociační konstanta
    - ↙ vztah konstant pro konjugovaný pár
    - ↙ autoprotolýza vody ⮝ iontový součin vody

hodnota součinu závisí na teplotě !

↓

pH a pOH

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

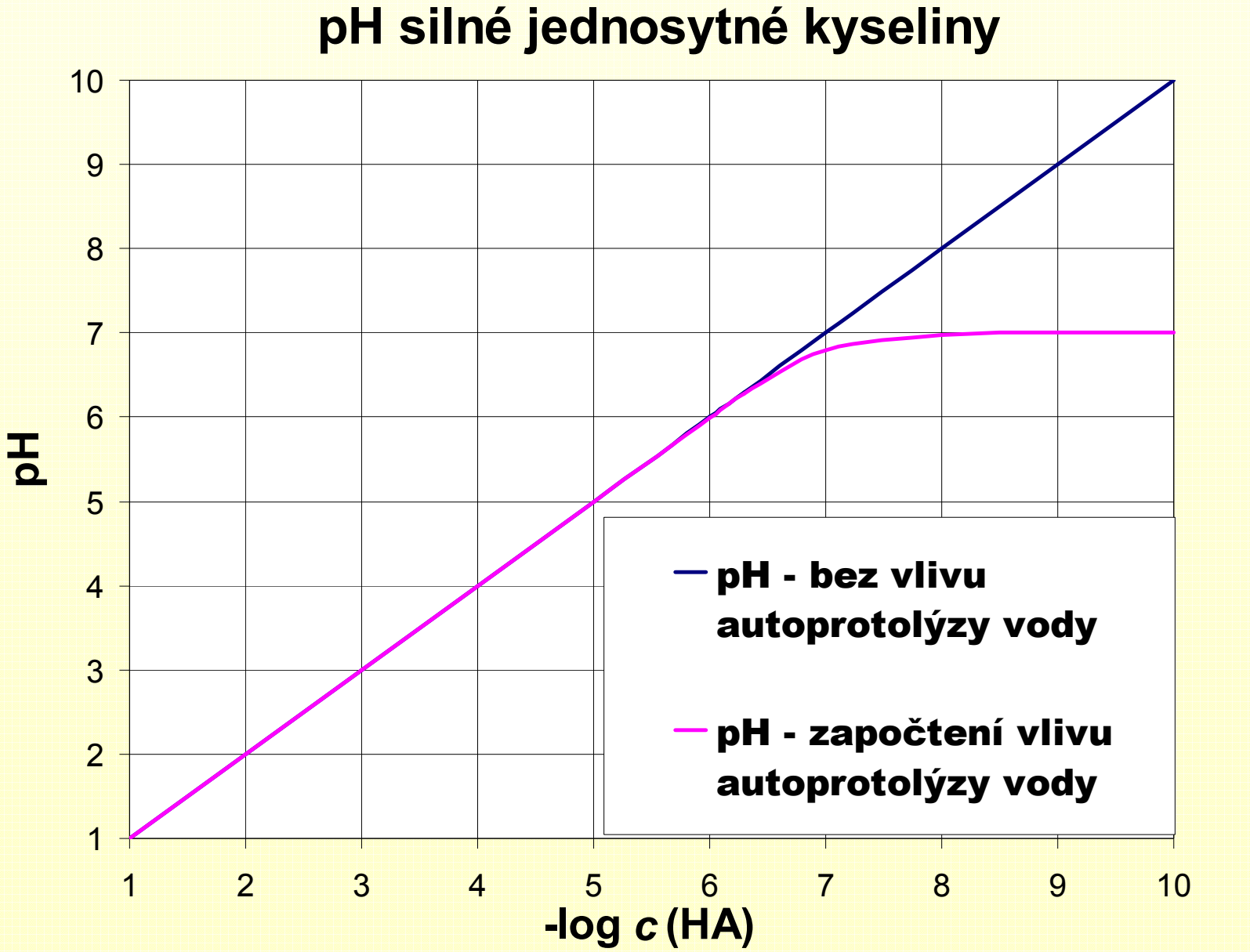
- PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí
  - ↙ výpočty pH - silné protolyty - úplná disociace
    - ↙ pH roztoku kyseliny HA - $c_{HA} = 1.10^{-2}$ mol.l^{-1} ?
    - ↙ pH roztoku kyseliny HA - $c_{HA} = 1.10^{-9}$ mol.l^{-1} ?
    - ↙ pH roztoku kyseliny HA - $c_{HA} = 1.10^{1}$ mol.l^{-1} ?

➔ NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY

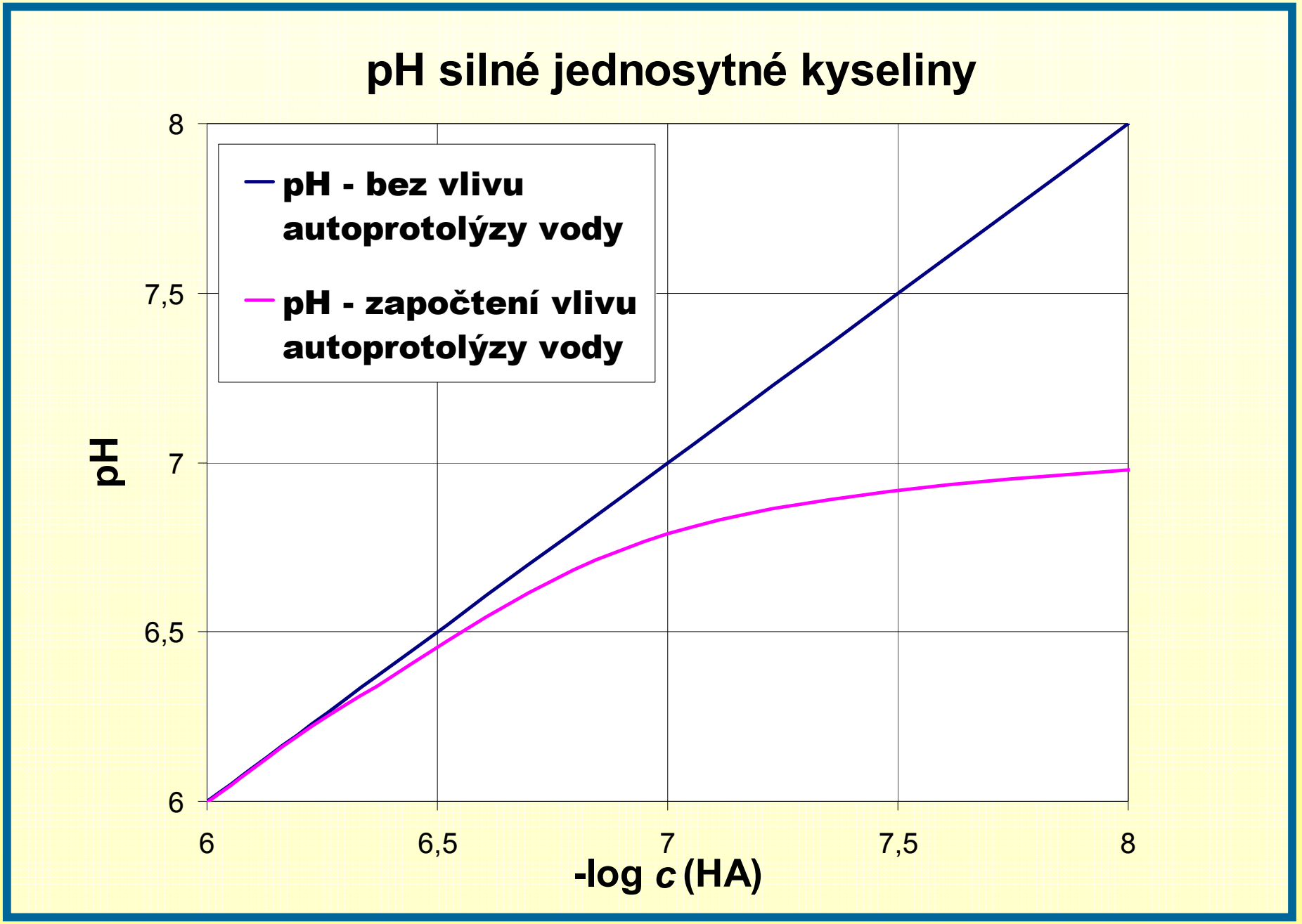
➔ NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU ELEKTRONEUTRALITY

➔ NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI

Rovnováhy v roztocích



Rovnováhy v roztocích



Rovnováhy v roztocích

- PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí
  - ↙ výpočty pH - silné protolyty - úplná disociace
    - ↙ pH roztoku báze B - $c_B = 1.10^{-2}$ mol.l^{-1} ?
    - ↙ pH roztoku báze B - $c_B = 1.10^{-9}$ mol.l^{-1} ?

➔ NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY

➔ NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU ELEKTRONEUTRALITY

➔ NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI

Rovnováhy v roztocích

- PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí
  - ↙ výpočty pH - slabé protolyty - částečná disociace
    - ↙ DISOCIAČNÍ KONSTANTA
    - ↙ stupeň disociace - α

➔ NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY

➔ NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU ELEKTRONEUTRALITY

➔ NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**

  ↙ **výpočty pH - slabé jednosytné kyseliny - - částečná disociace**

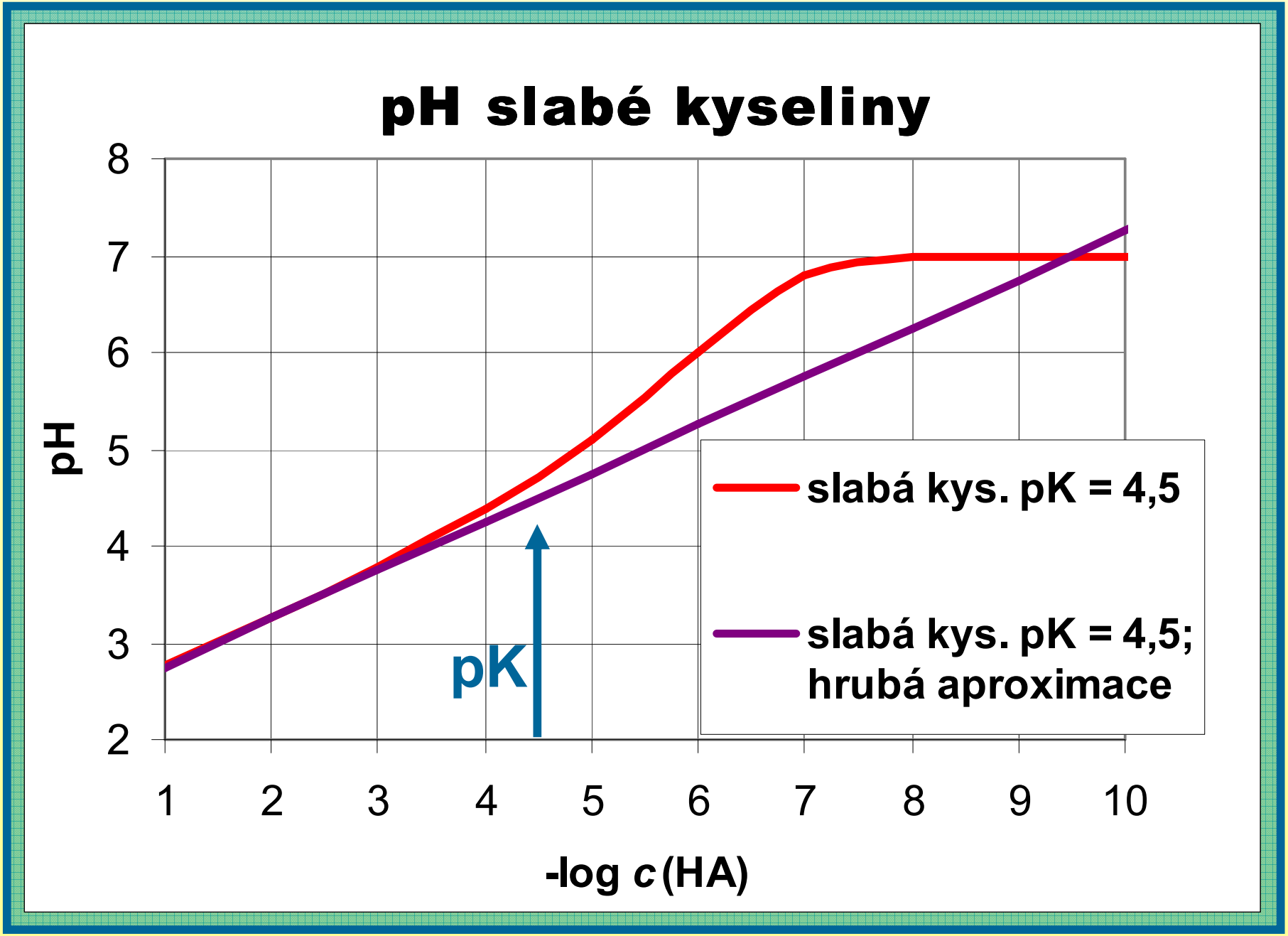
  ↙ **korektní výpočet [H_3O^+] - KUBICKÁ rovnice**

  ↙ **zanedbání [OH^-] - KVADRATICKÁ rovnice**

  ↙ **limitně nízký stupeň disociace**

  ↙ ***nejčastěji užívaná aproximace***

Rovnováhy v roztocích



Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**

  ↙ **výpočty pH - slabé jednosytné báze -**
  - částečná disociace

  ↙ **korektní výpočet $[OH^-]$ - KUBICKÁ rovnice**

  ↙ **zanedbání $[H_3O^+]$ - KVADRATICKÁ rovnice**

  ↙ **limitně nízký stupeň disociace**

  ↙ ***nejčastěji užívaná aproximace***

Rovnováhy v roztocích

- PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí

  ↙ výpočty pH - soli slabých jednosytných kyselin
  - soli slabých jednosytných bazí
  - HYDROLÝZA

➔ NEZAPOMÍNAT NA AUTOPROTOLÝZU VODY

➔ NEZAPOMÍNAT NA PODMÍNKU ELEKTRONEUTRALITY - PROTIIONTY

➔ NEZAPOMÍNAT NA LÁTKOVOU BILANCI

Rovnováhy v roztocích

- PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí

  ↙ výpočty pH - slabé vícesytné kyseliny a báze - - částečná disociace

    ↙ korektní řešení přes dílčí disociační konstanty, podmínku elektroneutrality a látkové bilance

    ↙ aproximativní řešení na základě posouzení vzájemná relace disociačních konstant do jednotlivých stupňů disociace

    ↙ „1.stupeň + opravy“

Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - ↙ **výpočty pH - roztoky amfolytů -** ***schopnost se chovat jak jako kyselina, tak jako báze***
    - ↙ **příklady -** hydrogenftalan, hydrogensulfid
    - ↙ **NaHB - HB^-, B^{2-}, H_2B**
    - ↙ **látková bilance**
      - ↙ $[Na^+] = [H_2B] + [HB^-] + [B^{2-}] = c_{rel}(NaHB)$
    - ↙ **podmínka elektroneutrality**
      - ↙ $[H^+] + [Na^+] = [HB^-] + 2\,[B^{2-}] + [OH^-]$

Rovnováhy v roztocích

- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**

  ↙ **roztoky amfolytů**

  ↙ $[H^+] + [H_2B] + [HB^-] + [B^{2-}] = [HB^-] + 2\,[B^{2-}] + [OH^-]$

  ↙ $[H^+] - [OH^-] = [B^{2-}] - [H_2B]$

  ↙ otázka hodnot 1. a 2. disociační konstatnty pro kyselinu H_2B

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

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

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

Rovnováhy v roztocích

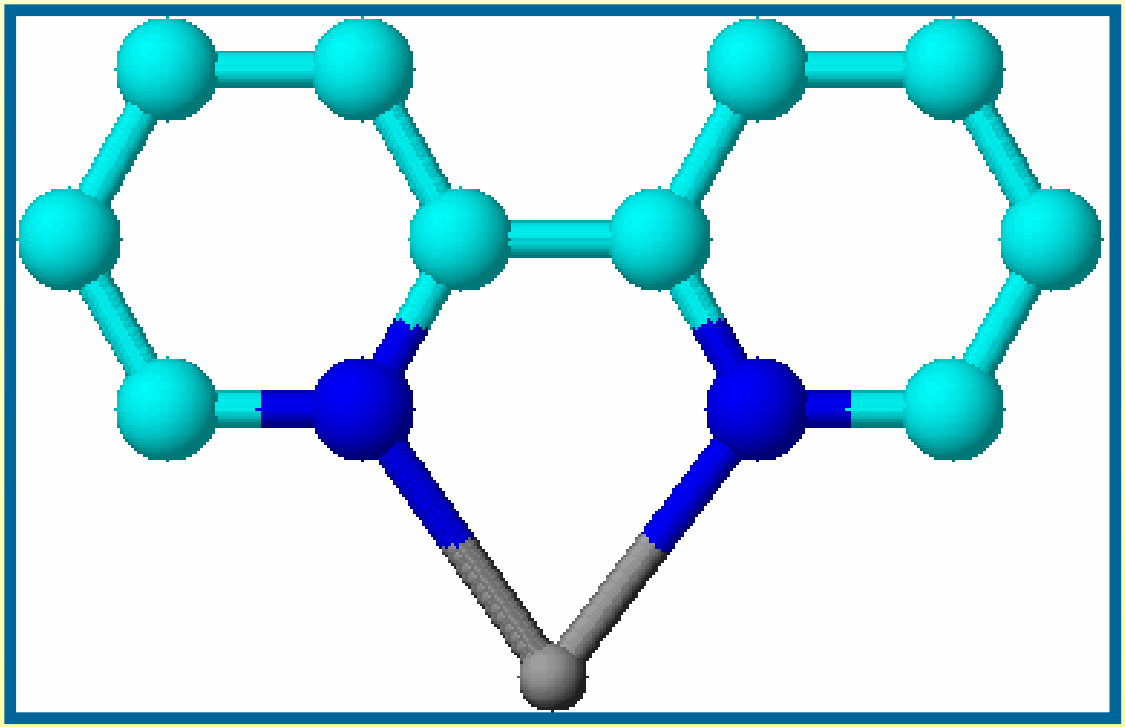
- **PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - vodné prostředí**
  - ↙ **výpočty pH - roztoky tlumivé (pufry)**
    - ↙ **příklad - octanový pufr - HAc + NaAc**
    - ↙ **míra schopnosti tlumení -**
      tlumivá (pufrační) kapacita β
      - míra změny hodnoty pH
      po přídavku kyseliny či báze

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

Rovnováhy v roztocích

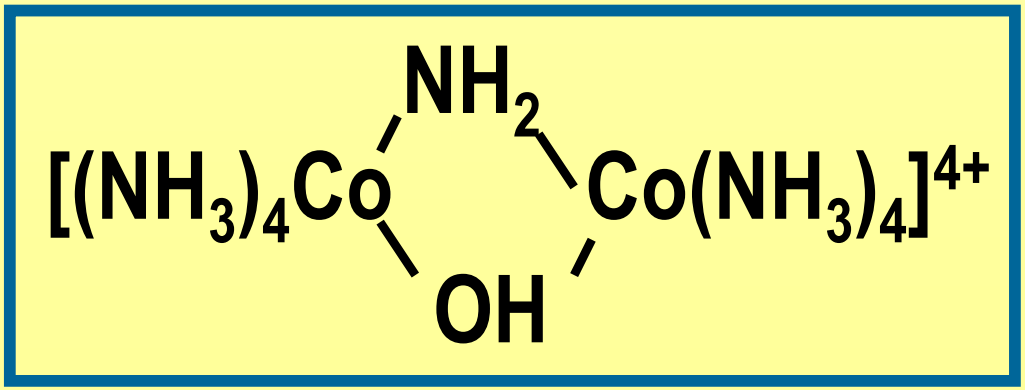
- **KOMPLEXY - KOMPLEXNÍ (KOORDINAČNÍ) sloučeniny**
  - ↙ **centrální kov - ion - volné orbitaly** (akceptor)
    - ↙ **koordinační číslo - počet donorů**
    - ↙ **jednojaderný x vícejaderný komplex**
  - ↙ **ligand - elektronové páry** (donorový atom)
    - ↙ **koordinační (dativní) vazba**
    - ↙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

Rovnováhy v roztocích



- $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$

- $[Ag(bipy)]^{+}$



Rovnováhy v roztocích

- KOMPLEXY - KOMPLEXNÍ (KOORDINAČNÍ) sloučeniny
  - ↙ cyklické komplexy - cheláty
    - ↙ aciskupiny (-COOH)
    - ↙ cykloskupiny ($-NH_2$)
  - ↙ komplexní kationty, anionty, neelektrolyty
  - ↙ aqua komplexy, vliv pH, hydrolýza
    - ↙ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$
    - ↙ vytěsňování vody jinými ligandy

$[Fe(SCN)]^{2+}$
$[Fe(SCN)_3]$
$[Fe(SCN)_4]^-$

Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXY - analyticky významné**

↗ **barevné x bezbarvé**

↗ **nabité x bez celkového náboje**

↗ **rozpustné ve vodě x rozpustné v organických rozpouštědlech**

➔ **kvalitativní analýza**

↙ zabarvení, odbarvení, sedlina, fluorescence

➔ **komplexometrie - chelatometrie**

➔ **gravimetrie**

➔ **fotometrie, spektrofluorimetrie**

➔ **elektroanalytické metody**

Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXY - analyticky významné**
  - ↙ **aminkomplexy - NH_3**
  - ↙ **halogen - F^-, Cl^-, Br^-**
  - ↙ **thiokyanato - SCN^-**
  - ↙ **kyano - CN^-**
  - ↙ **hydroxo - OH^-**
  - ↙ **thio - S^{2-}**
  - ↙ **cheláty - EDTA; 1,10-fenanthrolin, diacetyldioxim 2,2'-bipyridin**

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE**

↙ **více možných ligandů v systému**

↙ **hlavní komplexotvorná reakce**

↙ **$M + n\,L \rightleftharpoons ML_n$** *(např. amin komplex)*

↙ **vedlejší komplexotvorná reakce**

↙ **$M + o\,K \rightleftharpoons MK_o$** *(např. aqua komplex)*

↙ **protolytické reakce ligandu**

↙ **$L + p\,H^+ \rightleftharpoons H_pL^{p+}$**

↙ **$(L \rightleftharpoons L' + q\,H^+)$**

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

Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE**
  - látková bilance iontu M
    - $c_{rel}(M) = [M] + \sum_{i=1}^{n}[ML_i] + \sum_{j=1}^{o}[MK_j]$
  - látková bilance ligandu L
    - $c_{rel}(L) = [L] + \sum_{i=1}^{n} i\,[ML_i] + \sum_{k=1}^{p}[H_kL^{k+}]$
  - koncentrace iontu M nevázaného do hlavního komplexu - „PODMÍNĚNÁ KONCENTRACE“
    - $[M'] = [M] + \sum_{j=1}^{o}[MK_j]$

Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE**

  ↙koncentrace ligandu L nevázaného do hlavního komplexu

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

  ↙ $[L'] = [L]\ \alpha_L$

  hodnota vyšší než 1

  ↙ α_L - koeficient vedlejší reakce ligandu

  ↙ $[M'] = [M]\ \alpha_M$

  ↙ α_M - koeficient vedlejší komplexotvorné reakce kovu M

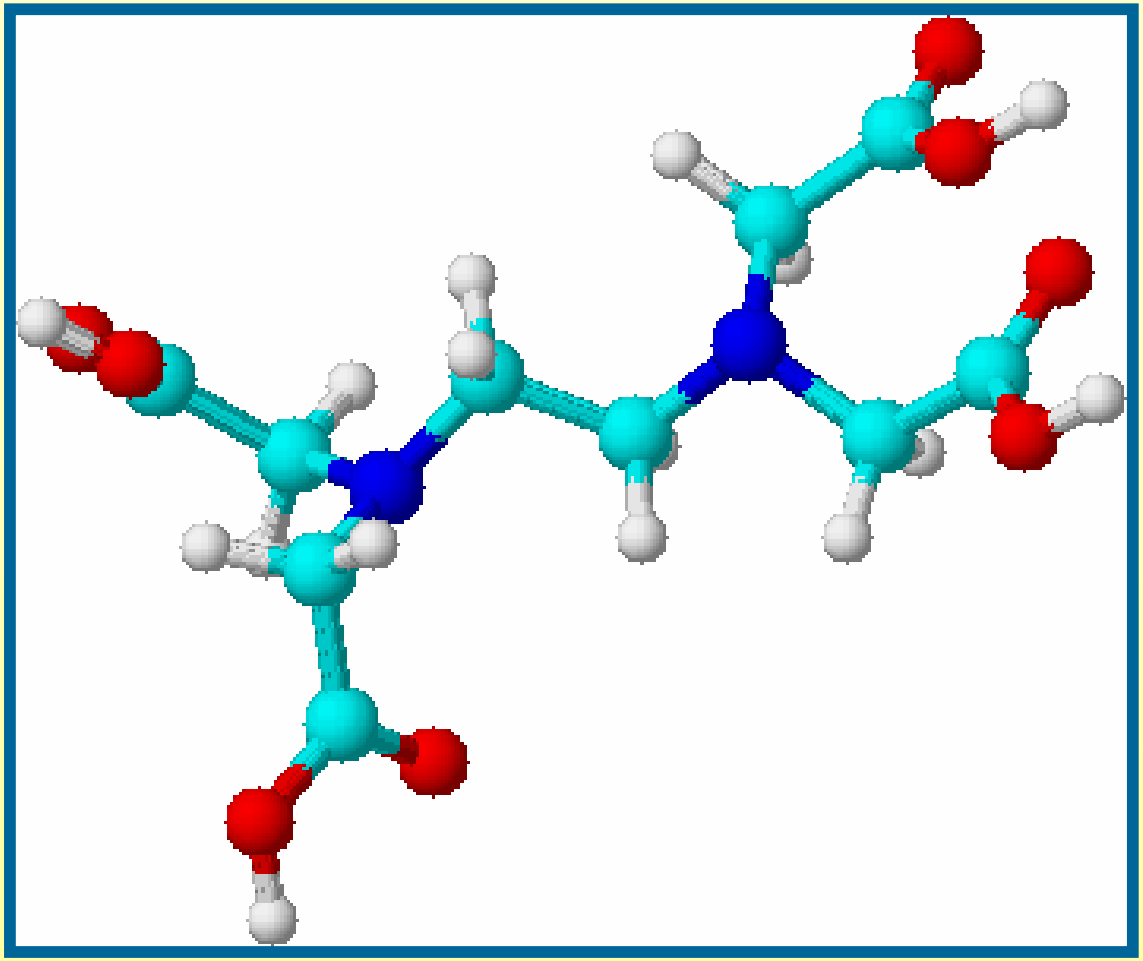
  hodnota vyšší než 1

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE
  - ↙ příklad EDTA
  - ↙ 4 x -COOH
  - ↙ *2 x -N*
    (protonovatelný)
    (běžně se neuvažuje)

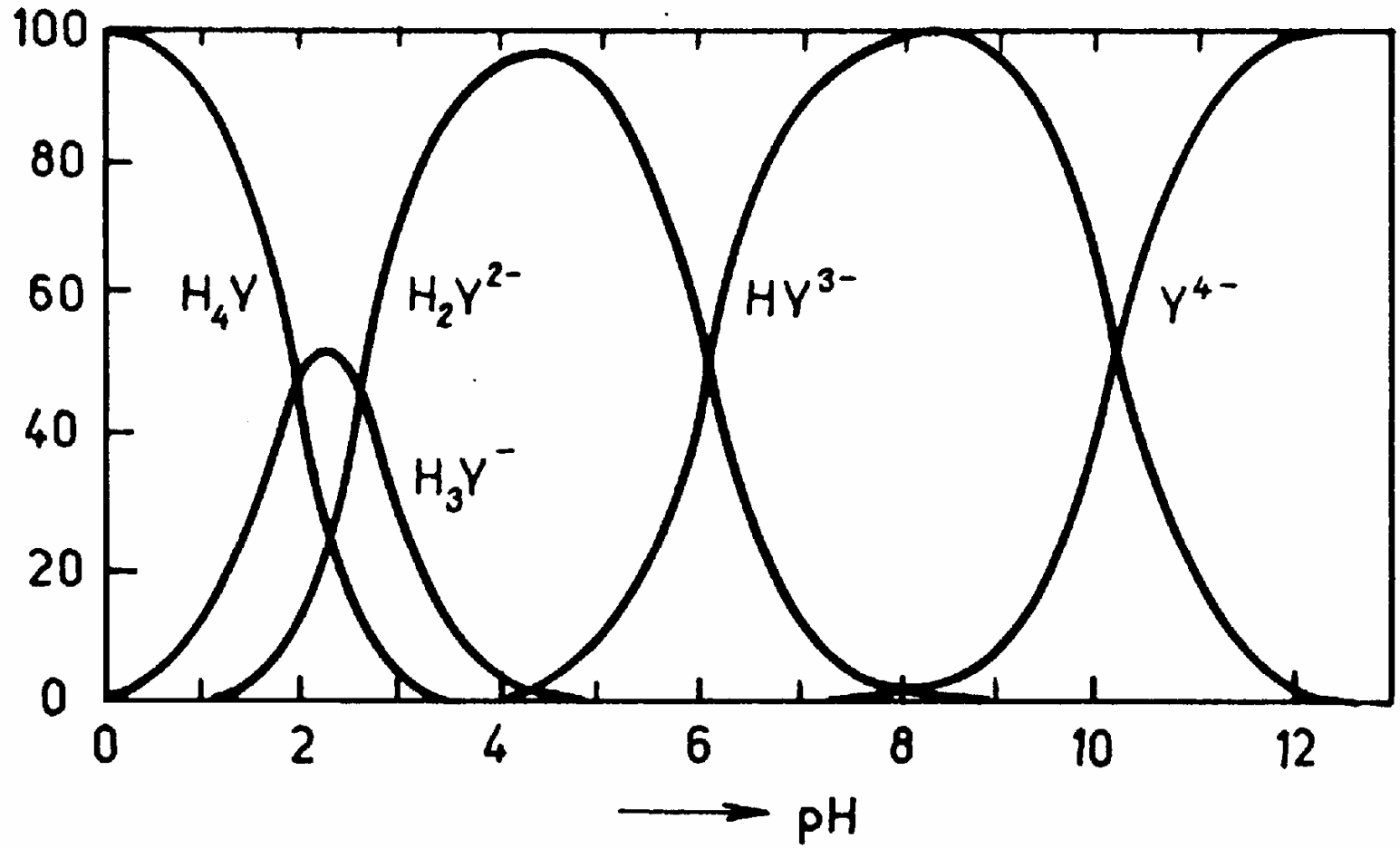


dílčí disociační konstanty K_1, K_2, K_3, K_4

$pK_1 = 2,0$ $pK_2 = 2,67$ $pK_3 = 6,16$ $pK_4 = 10,26$

Rovnováhy v roztocích

- KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE
  - ↙ příklad EDTA - distribuce forem dle pH



Rovnováhy v roztocích

- KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE
  - ↙ příklad EDTA - titrace Pb^{2+} a Bi^{3+}
  - ↙ +logK(PbY^{2-}) = 18 +logK(BiY^{-}) = 27,9
    - ↙ 20°C, I = 0,1
  - ↙ vedlejší reakce ligandu - protolytické rovnováhy
  - ↙ [H_4Y], [H_3Y^-], [H_2Y^{2-}], [HY^{3-}], [Y^{4-}]
    - ↙ [L'] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]
    - ↙ koeficienty vedlejší protolytické reakce EDTA tabelovány pro různé pH

Rovnováhy v roztocích

- **KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE**

  ↙ koeficienty vedlejší protolytické reakce EDTA

  výpočty pro různé pH - zahrnutí všech K_i

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

pH	8	9	10	11
log α_H	2,3	1,4	0,5	0,1

  ↙ zjednodušené výpočty - převaha určité formy při daném pH

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- **SRÁŽECÍ REAKCE**
  - ↙ **heterogenní rovnováha - rovnováha složek v obou fázích**
  - ↙ **rovnost chemických potenciálů složek v obou fázích -** málo rozpustná látka $\mathbf{M_mB_b}$
  - ↙ **termodynamický SOUČIN ROZPUSTNOSTI**
    - ↙ **závislost na teplotě - rozpouštěcí teplo**
  - ↙ **koncentrační (zdánlivý) součin rozpustnosti**
    - ↙ **závislost na teplotě, závislost na iontové síle**

Rovnováhy v roztocích

- **SRÁŽECÍ REAKCE**

  ↙ **ROZPUSTNOST - koncentrace rozpuštěné látky v nasyceném roztoku - $c(M_mB_b)$**

  - obsah rozpuštěné látky v nasyceném roztoku - $g.l^{-1}$

  ↙ **nasycený roztok vzniklý rozpuštěním čisté tuhé látky v čisté vodě**

  ↙ $c(M_mB_b) = [M]/m = [B]/b$

  ↙ $K_s(M_mB_b) = [M]^m . [B]^b$

Rovnováhy v roztocích

SROVNÁVÁNÍ ROZPUSTNOSTÍ
a SOUČINŮ ROZPUSTNOSTI
RŮZNÝCH LÁTEK NAVZÁJEM !
/AgCl, Ag_2CrO_4, Ag_3PO_4/

$pK_s(AgCl) = 9,75$
$pK_s(Ag_2CrO_4) = 11,95$
$pK_s(Ag_3PO_4) = 15,84$

Rovnováhy v roztocích

- **SRÁŽECÍ REAKCE**
  - ↙ **OVLIVNĚNÍ ROZPUSTNOSTI sraženin**
    - ↙ **přebytek jednoho z iontů tvořících sraženinu**
    - ↙ **vliv cizích iontů - iontová síla**
    - ↙ **vliv teploty**
    - ↙ **VLIV VEDLEJŠÍCH REAKCÍ**
      - ↙ **protolytické reakce -** stabilita sraženin
      - ↙ **komplexotvorné reakce -** stabilita sraženin
      - ↙ **srážecí reakce - směsi sraženin**

        - odměrná analýza **+**

        - vážková analýza **-**

Rovnováhy v roztocích

- **SRÁŽECÍ REAKCE**
  - **VLIV VEDLEJŠÍCH REAKCÍ**
    - **koncentrace všech rozpustných forem, v nichž se vyskytují složky, vytvářející sraženinu**
    - **PODMÍNĚNÝ SOUČIN ROZPUSTNOSTI**
      - koncentrace všech rozpustných forem

[M'] = [M] α_M **[B'] = [B] α_B**

α_M - koeficient vedlejší reakce kovu M

α_B - koeficient vedlejší reakce kovu B

Rovnováhy v roztocích

- SRÁŽECÍ REAKCE
  - ↙ FORMA SRAŽENIN
    - ↙ koloidní
    - ↙ amorfní
    - ↙ krystalické
    - ➔ VOLBA REAKČNÍCH PODMÍNEK
  - ↙ RYCHLOST A PRŮBĚH SRÁŽENÍ
    - ↙ nukleace, růst zrn, koagulace
    - ↙ míra přesycení roztoku
    - ↙ homogenita prostředí
    - ↙ náboj částic

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ REAKCE - výměna elektronů mezi dvěma redoxními páry**

  ↙ **redoxní pár - oxidační činidlo Ox (Fe^{3+}),**

  - redukční činidlo Red (Fe^{2+})

  ↙ **oxidační činidlo přijímá elektrony**

  ↙ **REDUKUJE SE**

  ↙ **redukční činidlo poskytuje elektrony**

  ↙ **OXIDUJE SE**

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- REDOXNÍ REAKCE
  - ↙ zápis poloreakcí - jeden redoxní pár
    - ↙ příklad $Sn^{4+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ $E^0 = 0{,}154$ V
    - ↙ příklad $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $E^0 = 0{,}771$ V
  - ↙ chemická reakce - dva redoxní páry
    - ↙ $Sn^{2+} + 2\ Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\ Fe^{2+}$
    - ↙ **BILANCE počtu elektronů v poloreakcích**
      - ↙ vyčíslování redoxních rovnic
  - ↙ samovolný průběh - dle vztahu redox potenciálů

Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ REAKCE**

  ↙ **zápis poloreakcí - jeden redoxní pár**

  ↙ $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$

  $E^0 = 1{,}51\ V$

  ↙ $2\ CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$

  $E^0 = -0{,}49\ V$

  ↙ **chemická reakce - dva redoxní páry**

  $5\ H_2C_2O_4 + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ \rightleftharpoons 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ REAKCE**
  - ↙ **oxidační číslo (oxidační stav, oxidační stupeň, *mocenství*)**
    - ↙ **formální náboj na atomu**

      elektrony vazeb z atomu vycházejících přiděleny elektronegativnějšímu atomu
    - ↙ **MnO_4^- - Mn^{VII}, Fe^{2+} - Fe^{II}**
    - ↙ **fluor - vždy F^{-I}**

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ REAKCE** ⮝ standardní elektrodový potenciál

x formální elektrodový potenciál

⮜ **PŘÍKLAD - pár $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ - potenciály**

• **standardní**	**1,33 V**	
• **formální**	**0,93 V**	**0,1 M HCl**
• **formální**	**0,97 V**	**0,5 M HCl**
• **formální**	**1,00 V**	**1,0 M HCl**
• **formální**	**1,03 V**	**1,0 M $HClO_4$**
• **formální**	**1,08 V**	**0,5 M H_2SO_4**
• **formální**	**1,15 V**	**4,0 M H_2SO_4**

Rovnováhy v roztocích

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

Rovnováhy v roztocích

- **REDOXNÍ REAKCE ⮝ oxidační činidla**
  - ↙ **ozon - oxidace Mn^{2+} na MnO_4^-** (katalýza Ag^+)
    - ↙ ***ozon i kyslík - plynné***
  - ↙ **peroxodisíran - oxidace Ce^{3+} na Ce^{4+}**
    (katalýza Ag^+)
  - ↙ **manganistan - oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+}**
    (kyselé prostředí)
  - ↙ **manganistan - oxidace nenasycených org. l.**
    (alkalické prostředí)

Rovnováhy v roztocích

- REDOXNÍ REAKCE ⮝ **oxidační činidla**
  - ↙ **oxid olovičitý** - oxidace Mn^{2+} na MnO_4^-
    - oxidace Cr^{3+} na $Cr_2O_7^{2-}$
  - ↙ **oxid stříbrnatý** - oxidace Mn^{2+} na MnO_4^-
    - oxidace Cr^{3+} na $Cr_2O_7^{2-}$

    ($4M\ HClO_4$)
  - ↙ **peroxid vodíku** - v ALKALICKÉM prostředí
    - ↙ oxidace hydroxid železnatý na železitý
    - ↙ oxidace hydroxid kobaltnatý na kobaltitý

Rovnováhy v roztocích

- REDOXNÍ REAKCE ⮝ **redukční činidla**

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