

7. Chemické reakce

Chemické reakce jsou tím, co odlišuje chemii od jiných přírodních disciplin, jsou vyjádřením oné specifické formy pohybu hmoty, pohybu chemického. Zatímco při ostatních dějích snad s výjimkou dějů spojených s nukleárními přeměnami nedochází ke změnám v kvalitativním složení látek, **při chemických dějích – reakcích se výchozí látky přeměňují na reakční produkty kvalitativně zcela odlišné.** Takto se chemické reakce jeví v makropohledu. Z pohledu mikroměřitek je patrné, že chemickou reakci lze označit jako **proces, při němž dochází k přestavbě atomových a elektronové konfigurace látek, k zániku jedněch chemických vazeb a vzniku vazeb nových.**

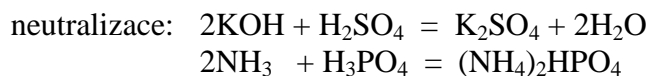
Třídění chemických reakcí lze provést na podkladě nejrůznějších hledisek a kritérií. V dalším se omezíme jen na nezbytné minimum:

- reakce acidobazické,
- reakce koordinační,
- podvojně záměny
- reakce oxidačně – redukční .

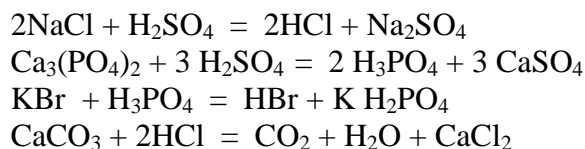
Acidobazické reakce

Jsou to děje, při nichž se uplatňuje kyselost a zásaditost látek. Pojmy **kyselina** a **zásada** jsou definovány řadou teorií, odlišujících se zejména mírou obecnosti. Z hlediska Brönstedtovy teorie kyselin a zásad je kyselinou látka, která má měřitelnou tendenci odštěpovat ionty H^+ , zásada má naopak snahu ionty H^+ přijímat.

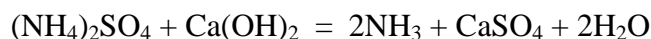
Příklady acidobazických reakcí:



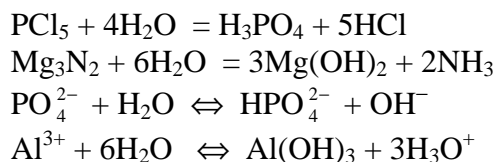
vytěšňování slabých kyselin ze solí kyselinami silnějšími (nebo za podmínek reakce netěkavými):



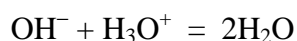
vytěšňování slabých zásad ze solí silnějšími zásadami:



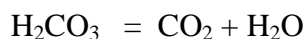
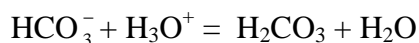
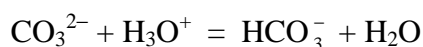
hydrolytické reakce – rozklady látek vodou:



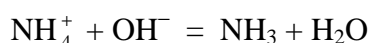
Uvedené sumární rovnice v některých případech nevystihují jádro acidobazického děje, kterého se ve skutečnosti podstatně účastní jen některé částice, obvykle na iontové úrovni. Např. neutralizace je vystižena spíše rovnicí:



rozpuštění uhličitanu vápenatého se uskutečňuje sledem dějů:

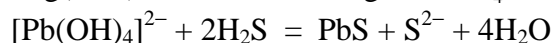
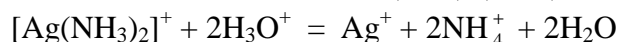
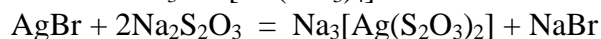
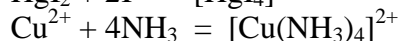
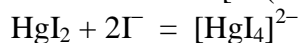
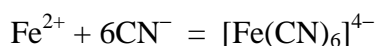


a obdobně při vytěšňování zásad a kyselin ze solí lze najít částice vyhovující z hlediska Brönstedtovy teorie pojmům kyselina a zásada názorněji:

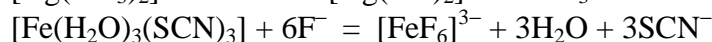
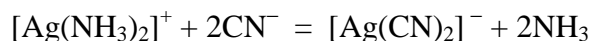


Koordinační reakce

Ke koordinačním reakcím řadíme všechny reakce vedoucí ke vzniku případně i rozpadu komplexních molekul nebo iontů. Přitom obvykle vznikají nebo se heterolyticky štěpí koordinační vazby.



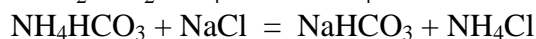
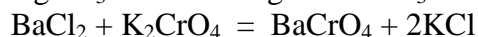
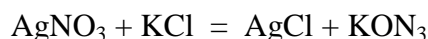
Reakce ligandů s komplexní částicí má výměnný, substituční charakter:



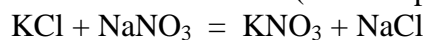
U reakcí popisujících rozpad komplexů je zřejmé, že mohou být doprovázeny dalšími ději, v uvedených případech ději acidobazickými.

Podvojně záměny

Jsou označovány též jako konverze a ponejvíce představují reakce, při nichž vznikají dva produkty lišící se rozpustností. Reakce jsou obvykle iontového charakteru:



(nižší rozpustnost)



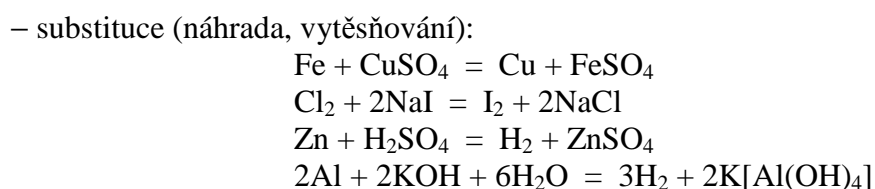
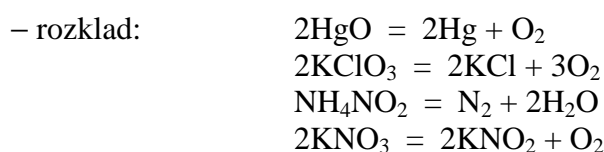
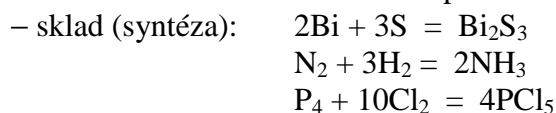
Produkty poslední reakce mají výrazně odlišnou závislost rozpustnosti na teplotě (KNO_3 – rozpustnost s teplotou výrazně roste, NaCl – rozpustnost se s teplotou téměř nemění) a dají se proto oddělit krystalizací.

Oxidačně – redukční reakce

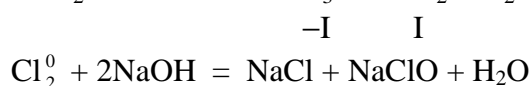
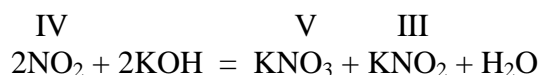
Při oxidačně – redukčních dějích dochází k výměně elektronů mezi oxidovanou a redukovanou látkou, což se projeví změnami oxidačních čísel:

- oxidující látka (oxidační činidlo) se při to redukuje, přijímá elektrony, její oxidační číslo se snižuje
- redukující látka (redukční činidlo) se při tom oxiduje, odevzdává elektrony, její oxidační číslo se zvyšuje.

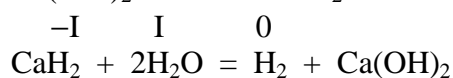
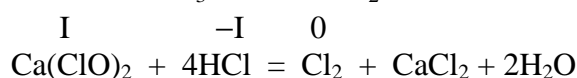
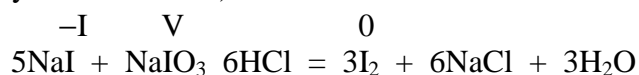
Mezi oxidačně – redukční reakce patří následující děje:



– disproportionace (u jednoho a téhož prvku dochází současně ke zvýšení a snížení oxidačního čísla):



– synproportionace (z oxidované a redukované formy jednoho prvku vzniká v jednom z produktů reakce též oxidační stav):



Přehled oxidačních činidel:

V plynné fázi je využíván zejména kyslík (O_2), v úvahu přicházejí rovněž ozon (O_3), dostupné halogeny (zejména Cl_2), oxid chloričitý a dusičitý (ClO_2 , N_2O_4).

Oxidace v taveninách se provádějí za použití KNO_3 , $KClO_3$ a některých peroxidů, zejména Na_2O_2 .

Ve vodných roztocích projevují silné oxidační účinky soli kobaltité a ceričité ($Co_2(SO_4)_3$, $Ce(SO_4)_2$), mírnější pak soli thallité (Tl^{3+}). Z aniontů jsou běžnými oxidovadly manganistany MnO_4^- , které se v kyselém prostředí redukují až na soli manganaté Mn^{2+} , zatímco v neutrálním a slabě alkalickém prostředí se tvoří MnO_2 , dále chromany a dichromany (CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$), které se v kyselém prostředí redukují na soli chromité Cr^{3+} . Ze solí kyslíkatých kyselin chloru mají nejsilnější oxidační účinky chlornany (ClO^-), u jodu jsou to jodistany (IO_4^-).

Z běžných kyselin je jako oxidovadlo používána především kyselina dusičná, která se redukuje na směs oxidů dusíku (je-li koncentrovaná, převládá NO_2 , je-li zředěná, převládá NO). Oxidační účinky mají rovněž kyselina selenová (H_2SeO_4), chlorečná (vytěsní se v roztoku okyselením ClO_3^-) a koncentrovaná kyselina sírová.

Z oxidů stojí za zmínku zejména PbO_2 , MnO_2 , CrO_3 a V_2O_5 .

Peroxid vodíku má výrazné oxidační vlastnosti a redukuje se na vodu ($O_2^{2-} \rightarrow 2O^{-II}$).

Silnějšími oxidovadly (např. MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, ClO^-) je však oxidován na elementární kyslík.

Mezi velmi silná oxidovadla patří peroxosloučeniny, zejména peroxodisírany ($K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$), které se redukují na sírany. Patří k látkám, které dokáží oxidovat manganaté soli až na manganistany (obdobně např. IO_4^- , PbO_2).

Přehled redukčních činidel:

Z plynných látek se za vyšších teplot, např. pro účely výroby některých kovů, využívá vodík a oxid uhelnatý. V laboratorních podmínkách je použitelný oxid siřičitý (oxiduje se na H_2SO_4), příp. sirovodík (oxiduje se za mírných podmínek na síru). Pro účely výroby kovů (v metalurgii) se za vysokých teplot využívá zejména uhlík (ve formě koksu) a některé reaktivní kovy (Al v aluminothermii, Ca v kalciothermii, dále Mg, Zn, Ba, K, Na, La).

Výrazně neušlechtilé kovy mohou být používány k energetickým redukcím ve vodných roztocích, a sice v kyselém nebo i v alkalickém prostředí (kovy poskytující amfoterní hydroxidy, např. Zn, Al, Sn) za podmínek jejich rozpouštění za vývoje vodíku. Redukce takovými systémy je označována jako redukce „nascentním vodíkem“. Např. Zn ve zředěné HCl dokáže zredukovat $As_2O_3^{III}$ až na AsH_3^{-III} , Zn nebo Al v roztoku KOH redukuje NO_3^- až na NH_3^{-III} .

Z kationtů mají výrazné redukční vlastnosti některé ionty přechodných prvků v nízkých oxidačních stavech (Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{2+} , mírné redukční účinky má Fe^{2+}) a některé ionty s konfigurací „elektronové dvacítky“ (Sn^{2+} , v neutrálním a alkalickém prostředí též As^{3+} , Sb^{3+} – nebo lépe AsO_3^{3-} , SbO_3^{3-}).

K aniontům s redukčními účinky patří sulfidy, siřičitany a thiosírany (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$), velmi energetickým redukovadlem jsou hydridy (H^-), které jsou ovšem nevhodné pro vodné roztoky.

Výrazné redukční účinky mají též kyslíkaté kyseliny fosforu v nízkých oxidačních stavech a jejich soli: kyselina fosforová a fosforany (H_3PO_2 , H_2PO_2^-), kyselina fosforitá a fosforitany (H_3PO_3 , HPO_3^{2-}).

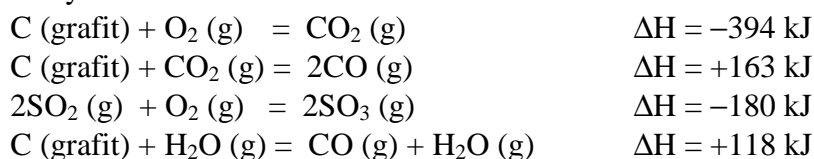
V závěru stojí za zmínku, že oxidace a redukce lze provést rovněž bez chemického oxidačního a redukčního činidla, a sice **elektrochemicky**, elektrolýzou. Katodickou redukcí lze uskutečnit tak náročné redukce, jako je výroba hliníku a alkalických kovů, anodickou oxidací jsou připravovány např. peroxosíraný, jodistany, chloristany, fluor a chlor.

Tepelné zbarvení chemických reakcí

Spolu s reorganizací vazebného uspořádání jsou chemické reakce doprovázeny změnami v energetickém obsahu reagujících soustav. Ke kvantitativnímu vyjádření tepelného zbarvení chemických reakcí se využívá **veličina ΔH** (změna entalpie), která je u reakcí uskutečněných za konstantního tlaku ($p = \text{konst.}$) **rovna teplu Q , které soustava od okolí přijme**, jestliže se na zplodiny přemění tolik molů výchozích látek, jak je to vyjádřeno chemickou rovnicí s příslušnými stechiometrickými koeficienty. Pro upřesnění bývají u vzorců látek uváděny symboly skupenství (s – pevné, l – kapalné, g – plynné), příp. krystalografické modifikace, neboť skupenské přeměny (tání, var) mají samotné nenulové ΔH .

Je-li změna entalpie reakce kladná ($\Delta H > 0$), mají zplodiny po reakci vyšší obsah energie než výchozí látky a energie byla přijata od okolí. Takové reakce označujeme jako **endotermické**. V opačném případě ($\Delta H < 0$) je energetický obsah zplodin menší než energetický obsah výchozích látek, energie byla předána do okolí (soustava přijala od okolí záporné množství energie) a reakce označujeme jako **exotermní**.

Příklady:



K energetickým bilancím ve složitějších soustavách je využívána platnost termochemických zákonů:

1. tepelné zbarvení reakce je až na znaménko shodné s tepelným zbarvením reakce probíhající opačným směrem (Laplace – Lavoisier: 1780),
2. součet tepelných zbarvení dílčích reakcí je roven tepelnému zbarvení reakce celkové (Hess: 1840).

Oba termochemické zákony jsou v souladu s obecným zákonem zachování energie.

Rychlost chemických reakcí

Rychlost chemické reakce, při které výchozí látky reakcí postupně ubývají a produkty reakce přibývají, lze vyjádřit jako časovou změnu látkového množství účastníků se látek. Tuto změnu s časem vystihujeme derivací počtu molů podle času:

$$"v" = \frac{dn}{dt}$$

S ohledem na stechiometrické koeficienty se však látkové množství různých složek reakční směsi mění různě, např. při reakci



počet molů látky A **ubývá** 3x rychleji než počet molů látky B, ve srovnání s níž počet molů látky C naopak 2x rychleji **přibývá**. K jednotnému vyjádření reakční rychlosti se proto dále zavádí pojem **reakční rozsah** ξ (ksí), jehož diferenciál je definován vztahem

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi$$

kde ν_i je stechiometrický koeficient. **Reakční rychlost** je definována derivací reakčního rozsahu podle času:

$$r.r. = \frac{d\xi}{dt}$$

Stechiometrické koeficienty výchozích látek uvažujeme se záporným znaménkem, neboť výchozí látky reakci ubývají a reakční rychlost je svou povahou kladné číslo. Je tedy pro výše popsanou reakci

$$r.r. = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{dn_C}{dt}$$

Takto definovaná reakční rychlost je závislá na velikosti reagující soustavy. Proto je dále definována reakční rychlost **v jednotkovém objemu**, pro níž platí

$$\overline{r.r.} = \frac{r.r.}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

Pro soustavy, v nichž se objem v průběhu reakce nemění ($V = \text{konst.}$), např.

v roztocích nebo v uzavřených autoklávech, lze z definice látkové koncentrace $[X] = \frac{n_X}{V}$

doplnit pro výše uvedenou reakci:

$$\overline{r.r.} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[C]}{dt}$$

Druhým možným vyjádřením reakční rychlosti, které vychází z představy **srážkového mechanismu** uskutečnění chemického děje, je rovnice

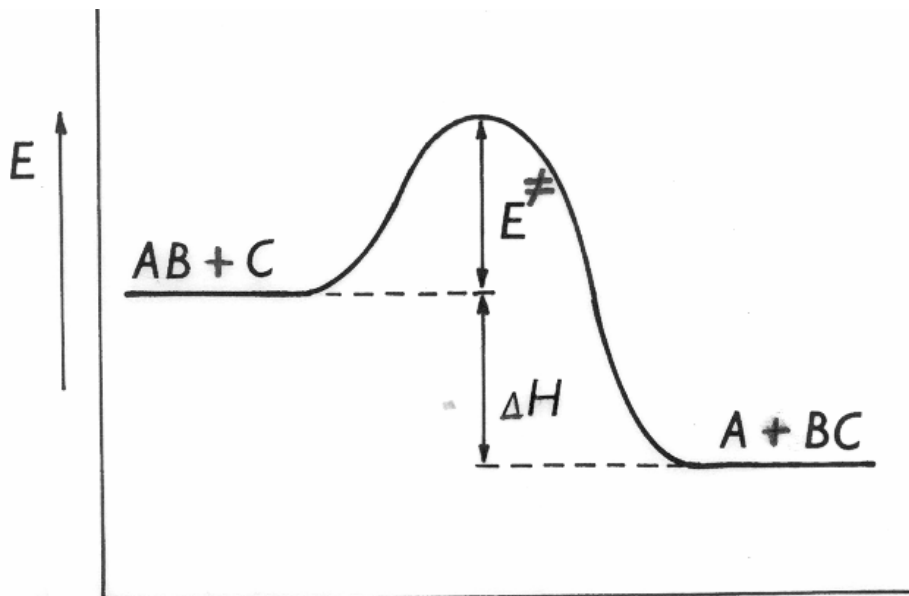
$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] ,$$

v níž je tzv. rychlostní konstanta. Součin koncentrací v příslušných mocninách je vlastně mírou složené pravděpodobnosti vyjadřující počet srážek mezi molekulami A, B. V rychlostní konstantě k , vyjádřené pomocí Arrheniovy rovnice

$$k = Z \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

je zahrnut vliv dvou významných veličin, a sice teploty T a tzv. aktivační energie E^* .

Celý člen $\exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$ udává, jaký zlomek z uskutečněných srážek měl energii vyšší než E^* a vede k uskutečnění reakce. Na obr. 7/I. je naznačeno, že částice AB reagující s částicí C podle rovnice $AB + C = A + BC$ musí při reakci projít stavem s energií o E^* vyšší než je energie výchozích látek.



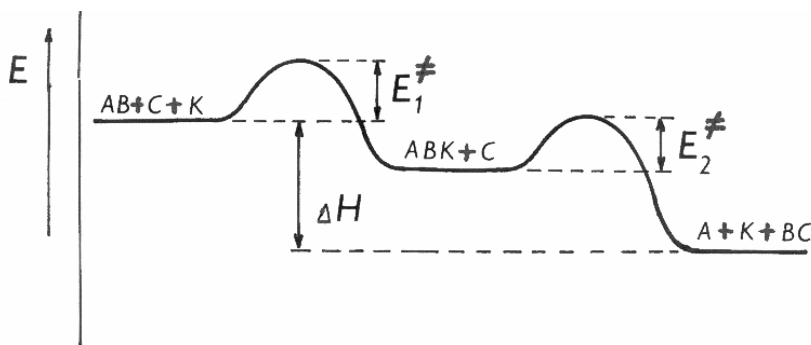
Obr. 7/I :Průběh energie soustavy látek AB + C při nekatalyzované reakci

Z naznačených vztahů je zřejmé, že **reakční rychlost lze zvýšit** (průběh reakce urychlit) **několika cestami**: -zvýšením **koncentrace** výchozích látek, - zvýšením **teploty**, - **změnou reakčního mechanismu**, uskutečněním jiné reakční cesty.

Poslední opatření lze uskutečnit **působením** tzv. **katalyzátoru**, jehož vliv spočívá v tom, že s jeho účastí je reakce vedena jinou, složitější cestou, avšak s nižší aktivační energií. Původní izolovaná reakce $AB + C$ se v přítomnosti katalyzátoru rozloží na dva následné reakční kroky, např.

- (1) $AB + K = ABK$
- (2) $ABK + C = A + K + BC$

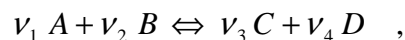
z nichž každý má nižší aktivační energii než reakce nekatalyzovaná (obr. 7/II). Uvolněný katalyzátor K se může účastnit další reakce.



Obr.7/II: Průběh soustavy látek AB + C při reakci katalyzované látkou K.

Rovnováha chemických reakcí

Z kinetického hlediska lze na ustavení chemické rovnováhy v systému, v němž probíhá reakce



pohlížet jako na stav, kdy dojde k **vyrovnání rychlostí** chemických reakcí vyjadřovaných ději 1 a 2:

$$\nu_1 = k_1 \cdot [A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2}$$

$$\nu_2 = k_2 \cdot [C]^{\nu_3} \cdot [D]^{\nu_4}$$

Pro $\nu_1 = \nu_2$ se pak odvodí

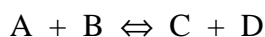
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^{\nu_3} \cdot [D]^{\nu_4}}{[A]^{\nu_1} \cdot [B]^{\nu_2}} = K_c$$

kde K_c je **rovnovážná konstanta**, platná pro dané podmínky (p, T), za nichž se rovnováha ustavila. Vztahem pro K_c je popsán **Guldberg-Waagův zákon**. V čitateli výrazu pro K_c vystupuje vždy součin koncentrací reakčních zplodin umocněných příslušnými stechiometrickými koeficienty, ve jmenovateli obdobný součin koncentrací výchozích látek.

V chemické praxi bývá často potřebné využít vlastností rovnovážných systémů s cílem dosáhnout co největšího stupně přeměny výchozích látek na reakční produkty. Lze toho docílit jednak **změnami koncentrací**, jednak **změnami reakčních podmínek**.

Snahy reakční soustavy po dosažení stavu (poměru koncentrací), který je popsán rovnovážnou konstantou K_c , využíváme dvojím způsobem:

- a) jednu z výchozích látek např. B, obvykle levnější a dostupnější, použijeme v přebytku, pro dosažení rovnováhy pak musí ve větší míře zreagovat druhá výchozí látka A a zvýšit se obsah a koncentrace zplodin C a D v rovnovážné směsi:



$$K_c = \frac{[C] \uparrow \cdot [D] \uparrow}{[A] \downarrow \cdot [B] \uparrow}$$

- b) zplodinu z reakční směsi odstraňujeme (např. má-li nízký bod varu, oddestilováváme ji, je-li plynná, uniká z reakční směsi, je-li málo rozpustná, vylučuje se ve formě sraženiny), tím klesá její koncentrace v reakční soustavě a ve snaze dospět do rovnovážného stavu odreagovává další množství výchozích látek:



$$\frac{[C] \downarrow}{[A] \downarrow} \cdot [B] \downarrow \rightarrow \dots\dots$$

V otevřených systémech, z nichž je produkt odváděn, často výchozí látky zreagují prakticky úplně, aniž by bylo rovnovážného stavu charakterizovaného hodnotou K_c dosaženo.

Vliv reakčních podmínek (p, T) na změny složení rovnovážné směsi popisuje v obecných rysech **Le Chatelierův princip**:

Vnější zásah způsobený změnou podmínek podpoří ve větší míře průběh toho z obou směrů zvrtné reakce, kterým je vnější zásah alespoň částečně kompenzován.

Změna teploty má vliv pouze u reakcí, jejichž $\Delta H \neq 0$. Zvýšení teploty znamená dodání tepla a podpoří průběh té z obou reakcí, která teplo spotřebovává. S ohledem na platnost 1. termochemického zákona je zjevně nevýhodné pracovat při vysoké teplotě při exotermních reakcích, neboť dodáváním tepla je podporována zpětná reakce, která je endotermní.

Změna tlaku se měřitelně uplatní pouze **u reakcí v plynné fázi, při nichž navíc dochází ke změně počtu molů**. Stlačení plynu vlastně odpovídá zvýšení koncentrací. Podle stavové rovnice je tlak v soustavě úměrný počtu molů, po stlačení reakční směsi je tedy podle Le Chatelierova principu podporován průběh toho z obou směrů zvrtné reakce, při němž tlak klesá a při němž tedy klesá počet molů ve směsi.

Reakce



představující průmyslovou syntézu amoniaku, je typickým příkladem reakce prováděné za vysokých tlaků (60-100 MPa) s cílem posunout reakční rovnováhu směrem k tvorbě amoniaku. Při reakci dochází ke snížení počtu molů, na 4 moly výchozích látek vznikají 2 moly produktů.

Reakce je exotermní, a proto pro dosažení vysokého obsahu NH_3 v rovnovážní směsi je žádoucí uskutečnit reakci při poměrně nízkých teplotách: provádí se při 350-400°C. Pro rychlejší ustavení rovnováhy se katalyzuje železem, **přítomnost katalyzátoru však nemá u jednoduchých reakcí vliv na složení rovnovážné směsi.**

8. Elektrolyty

Elektrolyty jsou látky, které **v roztoku** nebo **v tavenině** vedou elektrický proud. Přenos náboje je zprostředkován pohybem iontů vznikajících disociací elektrolytů.

Jsou-li elektrolyty již v tuhém, nerozpuštěném stavu vybudovány z iontů, označujeme je jako **elektrolyty pravé**. jedná se vesměs o sloučeniny s převažující iontovou vazbou, solí. Dochází-li ke štěpení molekul látky na ionty teprve účinkem polárních molekul rozpouštědla, označujeme takové látky jako **elektrolyty potenciální**. V těchto případech jde vesměs o látky s výrazně kovalentní vazbou, např. HCl nebo anorganické kyslíkaté kyseliny (u nichž dochází ve vodných roztocích k disociaci vazeb $\text{H} - \overset{\ominus}{\text{O}} -$ za vzniku iontů H_3O^+ a aniontů kyselin).

Na disociaci elektrolytu AB lze pohlížet jako na rovnovážnou reakci popsanou odpovídající rovnicí rovnovážnou konstantou:



$$K_D = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

jednotlivé rovnovážné koncentrace lze vyjádřit pomocí počáteční celkové koncentrace elektrolytu C_{AB} a stupně disociace α , který udává podíl disociovaných částic k původnímu celkovému počtu částic.

$$\alpha = \frac{n_{dis.}}{n_{AB}}$$

Protože $[A^+] = [B^-]$, je

$$\alpha = \frac{A^+}{C_{AB}} = \frac{B^-}{C_{AB}},$$

z koncentrace C_{AB} ubyl disociační díl $C_{AB} \cdot \alpha$ a je tedy $[AB] = C_{AB} - C_{AB} \cdot \alpha = C_{AB}(1-\alpha)$.
Dosazením za jednotlivé rovnovážné koncentrace obdržíme:

$$K_d = \frac{(C_{AB} \cdot \alpha) \cdot (C_{AB} \cdot \alpha)}{C_{AB} \cdot (1-\alpha)} = \frac{C_{AB} \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

Z uvedených definic a vztahů je zřejmé, že α je závislé na koncentraci roztoku elektrolytu a obecně nabývá hodnot $\alpha \in (0; 1)$. Podle hodnoty stupně disociace dělíme elektrolyty na **silné** ($\alpha \rightarrow 1$, $K_{dis.}$ nabývá vysokých hodnot) a **slabé** ($\alpha \ll 1$, $K_{dis.} < 10^{-4}$).

Příklady silných elektrolytů:

všechny soli (i málo rozpustné soli jsou plně disociovány): KNO_3 , $CaCl_2$, Na_3PO_4 , $(NH_4)_2SO_4$
silné kyseliny: KCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$..., sulfonové kyseliny
silné zásady: $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$...

Příklady slabých elektrolytů:

slabé kyseliny: $HClO$, H_2CO_3 , H_4SiO_4 , H_3PO_3 , HCN ...
nesubstituované karboxylové kyseliny
slabé zásady: NH_3 , anilin, pyridin, methylamin apod.

Pro slabé elektrolyty lze ve vyjádření K_d zanedbat ve jmenovateli α oproti 1 a vztah se zjednoduší:

$$K_d \cong c_{AB} \cdot \alpha^2$$

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K_d}{c_{AB}}}$$

Získaný vztah známý jako Kohlrauschův odmocninový zákon ukazuje, že stupeň disociace slabého elektrolytu roste s odmocninou reciproké koncentrace (zředění): klesne-li koncentrace 4x, α vzroste dvakrát apod.

Disociace vody a vyjadřování kyselosti vodných roztoků

Malá, ale přece jen měřitelná elektrická vodivost vody dokazuje, že voda je v nepatrné míře disociována (autoionizována) podle rovnice



Disociační koncentrace vody prakticky nesnižuje, a proto se zahrnuje do rovnovážné konstanty disociace,

$$K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

která má při 22°C hodnotu $1 \cdot 10^{-14}$. Protože v čisté vodě je $[H_3O^+] = [OH^-]$, vychází pro koncentraci obou iontů hodnota $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztoky o koncentraci $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

označujeme jako **kyselé**, roztoky o koncentraci $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ jako **zásadité**.
 Odpovídající koncentrace $[\text{OH}^-]$ je přitom určena výrazem pro $K_{\text{H}_2\text{O}}$ a násobením rovnice -1 získáme

$$-\log K_{\text{H}_2\text{O}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]$$

Zavedením symbolu pX pro $-\log X$ dostaneme veličiny

$$pK_{\text{H}_2\text{O}} = 14, \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+], \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-],$$

v rovnici pak

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Veličina pH je přesněji definována jako záporně vzatý logaritmus aktivity iontů H_3O^+ , nahrazení aktivity koncentrací $[\text{H}_3\text{O}^+]$ však pro první přiblížení vyhovuje. Veličina pH je použitelná pro přehledný popis acidity (kyselosti) vodních roztoků:

pH < 7 kyselá reagující roztoky

pH = 7 neutrální roztoky

pH > 7 zásaditě reagující roztoky

Úkol:

8/1: Vypočtete pH, je-li $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rovno: $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-7}$, $8 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

8/2: Vypočtete pH, je-li $[\text{OH}^-]$ rovno: $6 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

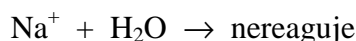
8/3: Vypočtete koncentraci $[\text{H}_3\text{O}^+]$, je-li pH rovno: 5,4 ; 7,7 ; 11,2

Hydrolyza solí a její vliv na kyselost (zásaditost) vodných roztoků

Hydrolyzy jsou rozklady látek vodou a v případě solí mají zřetelně rovnovážný charakter. Sůl při rozpouštění ve vodě disociuje na ionty a **hydrolyze podléhají** v měřitelné míře pouze **ionty odvozené od slabých kyselin nebo slabých zásad**. Kationty silných zásad a anionty silných kyselin reakci s vodou – hydrolyze – nepodléhají, neboť samotné silné zásady a kyseliny jsou plně disociovány. Kombinací aniontů a kationtů získáme následující možnosti:

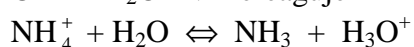
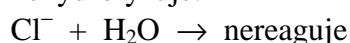
a) sůl silné kyseliny a silné zásady (např. KCl, NaNO₃, BaCl₂, Na₂SO₄):
 ani kationt, ani aniont nepodléhá hydrolyze, vodný roztok takových solí bude reagovat neutrálně (pH \cong 7) ;

b) sůl slabé kyseliny a silné zásady (např. Na₂CO₃, K₃PO₄, NaClO, KCN):
 hydrolyze podléhá aniont slabé kyseliny, kationt silné zásady nehydrolyzuje:



Hydrolyzou vzniklé ionty OH⁻ početně převažují nad ionty H₃O⁺ a roztok reaguje alkalicky (pH > 7).

c) sůl silné kyseliny a slabé zásady (např. NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, soli silných kyselin a slabých dusíkatých organických zásad – C₆H₅NH₃⁺Cl⁻ chlorid anilina, C₅H₅NH⁺Cl⁻ chlorid pyridinia): hydrolyze podléhá pouze kationt slabé zásady, aniont silné kyseliny nehydrolyzuje:



Zvýšení koncentrace iontů H₃O⁺ má za následek kyselou reakci roztoku (pH < 7).

d) sůl slabé kyseliny a slabé zásady [(NH₄)₂CO₃] apod.): hydrolyze podléhají oba ionty, ale podle síly odpovídající kyseliny a zásady často v rozdílné míře. Disociační konstanta

kyseliny uhličitě do druhého stupně podle rovnice

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ má hodnotu

$$K_{d(\text{II.})} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4 \cdot 10^{-11} \quad (\text{podle údajů v tabulkách})$$

zatímco disociační konstanta amoniaku jako zásady

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ je

$$K_{d(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2 \cdot 10^{-5} \quad (\text{podle údajů v tabulkách}).$$

Kyselina uhličitá je do II. stupně slabší kyselina než amoniak zásadou, proto stupeň hydrolyzy uhličitanových aniontů bude vyšší než stupeň hydrolyzy amonných kationtů. V roztoku proto převládnu ionty OH^- a reakce roztoku bude slabě alkalická.