

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ
UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO
INŽENÝRSTVÍ**

STUDIJNÍ OPORA

Název opory:

Výpočty rovnovážných stavů v analytické chemii

Název předmětu:

Numerické metody v analytické chemii

Číslo předmětu: 615-0801

Autor: Mgr. Lucie Bartoňová, Ph.D.

Katedra: 615

Tato studijní opora vznikla v rámci rozvojového projektu Tvorba elektronických studijních opor pro studijní programy FMMI v r. 2008

VÝPOČTY ROVNOVÁŽNÝCH STAVŮ V ANALYTICKÉ CHEMII

OBSAH

1. CHEMICKÁ ROVNOVÁHA (str. 1-11)
2. ROZTOKY IDEÁLNÍ A REÁLNÉ, IONTOVÁ SÍLA ROZTOKU, AKTIVITA A AKTIVITNÍ KOEFICIENT (str. 12-19)
3. PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY (str. 20-51)
4. KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY (str. 52-78)
5. SRÁŽECÍ ROVNOVÁHY (str. 79-108)
6. OXIDAČNĚ – REDUKČNÍ ROVNOVÁHY (str. 109-129)

1. CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

Členění kapitoly:

1. Chemická rovnováha

- 1.1. Rovnovážná konstanta
- 1.2. Výpočty pomocí rovnovážných konstant
- 1.3. Systematický přístup k řešení rovnoh

Čas potřebný ke studiu: 90-120 minut
(bez času potřebného k řešení příkladů na procvičení)

Cíl: Po prostudování této kapitoly

- uvědomíte si, o čem vypovídá hodnota rovnovážné konstanty
- naučíte se používat zjednodušujících předpokladů v závislosti na hodnotě rovnovážné konstanty
- budete umět provádět výpočty rovnovážného složení roztoku
- naučíte se sestavit rovnice hmotnostních a nábojových bilancí
- uvědomíte si, na čem závisejí koeficienty v rovnicích hmotnostních a nábojových bilancí

Výklad

1. CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

1.1. Rovnovážná konstanta

Při titračních a gravimetrických stanoveních se předpokládá kvantitativní průběh reakcí. Tyto reakce jsou však často reversibilní a probíhají i v opačném směru. Po určitém čase se ustaví rovnováha mezi reagujícími látkami a reakčními produkty – makroskopické koncentrace reaktantů i produktů se pak již dále s časem nemění.

Rovnovážný stav reakce $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ je charakterizován rovnovážnou konstantou K , která je dána vztahem:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

kde a jsou aktivity jednotlivých složek umocněné na stechiometrické koeficienty reakce.

Hodnoty rovnovážných konstant jsou však také závislé na teplotě podle vztahu:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

kde ΔG° je změna standardní reakční Gibbsovy energie

R universální plynová konstanta a

T termodynamická teplota.

Žádná z uvedených tří veličin se nemění s koncentrací, proto K je při dané teplotě konstantní a nazývá se **termodynamická rovnovážná konstanta K°** .

Z výše uvedeného tedy vyplývá, že **čím větší je hodnota K , tím více je rovnováha posunuta ve prospěch tvorby produktů** (na toto tvrzení je však potřeba pohlížet spíše jako na obecný trend, pro přesnější porovnávání je potřeba zohlednit i vliv stechiometrie reakce).

Jelikož v hodnotách rovnovážných konstant jsou rozdíly mnoha řádů, vžilo se označení **$pK = -\log K$** , které je často přehlednější.

1.2. Výpočty pomocí rovnovážných konstant

Hodnoty termodynamických rovnovážných konstant jsou tabelovány a nejčastěji se používají k výpočtu rovnovážných koncentrací, jak bude popsáno v následujícím příkladu.

Příklad 1	Výchozí látky A a B o koncentracích $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ reagují podle reakčního schématu: $A + B \leftrightarrow C + D$ Počáteční koncentrace produktů jsou rovny 0. Vypočtete koncentrace látek A, B, C a D v rovnováze, je-li termodynamická rovnovážná konstanta reakce: a) 0,5 b) $1 \cdot 10^{-8}$ c) $1 \cdot 10^8$.
------------------	--

Řešení:

Jelikož nepředpokládáme změnu objemu roztoku, lze celý výpočet provést přímo s koncentracemi místo látkových množství.

Výpočet a) $K = 0,5$

Zvolíme-li koncentraci x jako zreagované množství látky A (z jejího původního množství 0,1), platí:

	<u>A</u>	<u>+</u>	<u>B</u>	<u>↔</u>	<u>C</u>	<u>+</u>	<u>D</u>
Čas t_0 (před reakcí)	0,1		0,1		0		0
Čas t_{rov} (v rovnováze)	0,1-x		0,1-x		x		x

x = zvoleno jako zreagované množství látky A a B

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{x \cdot x}{(0,1-x) \cdot (0,1-x)} = 0,5$$

Řešením kvadratické rovnice $0,5x^2 + 0,1x - 0,005 = 0$ získáme dva kořeny: $x_1 = +0,041$ a $x_2 = -0,241$. Vzhledem k tomu, že záporný kořen představující koncentraci nemá fyzikální smysl, **jediným řešením je zreagované množství látky A $x = 0,041$.**

Pak koncentrace jednotlivých složek v rovnováze budou následující:

$$[A] = 0,1-x = 0,1-0,041 = 0,059 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[B] = 0,1-x = 0,1-0,041 = 0,059 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[C] = x = 0,041 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[D] = x = 0,041 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Výpočet b) $K = 1 \cdot 10^{-8}$

	<u>A</u>	<u>+</u>	<u>B</u>	<u>↔</u>	<u>C</u>	<u>+</u>	<u>D</u>
Čas t_0 (před reakcí)	0,1		0,1		0		0
Čas t_{rov} (v rovnováze)	0,1-x		0,1-x		x		x

Také v tomto případě odpovídá x zreagovanému množství látky A (nebo B)

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{x \cdot x}{(0,1-x) \cdot (0,1-x)} = 1 \cdot 10^{-8}$$

Pokud bychom postupovali obdobně jako v předcházející části (tj. řešením kvadratické rovnice), získali bychom $x = 9,9995 \cdot 10^{-6}$. V tomto případě je však možné výrazné zjednodušení výpočtu následující úvahou:

Při velice nízkých hodnotách konstanty K (cca pro $K < 1 \cdot 10^{-6}$) bude rovnováha posunuta výrazně ve prospěch výchozích látek (doleva), zreagované množství x se bude blížit nule, tj. bude zanedbatelné vůči hodnotě 0,1 ve jmenovateli zlomku. Pak získáme jednodušší rovnici:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{x \cdot x}{(0,1-x) \cdot (0,1-x)} = \frac{x \cdot x}{0,1 \cdot 0,1} = 1 \cdot 10^{-8}$$

Odtud $x = 1 \cdot 10^{-5}$, což je výsledek odpovídající hodnotě získané řešením kvadratické rovnice. Jinými slovy – chyba vzniklá zanedbáním x ve jmenovateli je pro $K < 10^{-6}$ zanedbatelná.

Pozn: Oproti hodnotě 0,1 byla zanedbána hodnota $1 \cdot 10^{-5}$ (na základě tohoto předpokladu byl proveden výpočet) – **podmínka byla skutečně splněna.**

Pak pro rovnovážné koncentrace platí:

$$[A] = 0,1 - x = 0,1 - 1 \cdot 10^{-5} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[B] = 0,1 - x = 0,1 - 1 \cdot 10^{-5} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[C] = x = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[D] = x = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Výpočet c) $K = 1 \cdot 10^8$

Při takto vysokých hodnotách konstanty K (cca pro $K > 10^6$) bude rovnováha posunuta jednoznačně ve prospěch tvorby produktů. Za těchto okolností se bude

zreagované množství x blížit hodnotě 0,1 (zreaguje téměř veškeré původní množství látky A), což není možné oproti hodnotě 0,1 zanedbat. V takových případech řešíme příklad buď opět kvadratickou rovnicí nebo lze ale také s výhodou použít substituci $y = 0,1-x$:

	<u>A</u>	+	<u>B</u>	\leftrightarrow	<u>C</u>	+	<u>D</u>
Čas t_0 (před reakcí)	0,1		0,1		0		0
Čas t_{rov} (v rovnováze)	0,1-x		0,1-x		x		x
Substituce	y		y		0,1-y		0,1-y

x = zvoleno jako zreagované množství látky A

y = zavedena substituce $y = 0,1-x$ (y je zůstatkové množství látky A v rovnováze)

Po dosažení do rovnice pro rovnovážnou konstantu získáme:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{x \cdot x}{(0,1-x) \cdot (0,1-x)} = \frac{(0,1-y) \cdot (0,1-y)}{y \cdot y} = 1.10^8$$

Vzhledem k tomu, že zůstatkové množství látky A označené jako y se při takto vysoké konstantě ($K > 10^6$) bude blížit 0 (téměř vše zreaguje), lze y oproti 0,1 v čitateli zlomku zanedbat, čímž získáme:

$$K = \frac{0,1 \cdot 0,1}{y \cdot y} = 1.10^8$$

$$\text{Odtud } y = 1.10^{-5}.$$

Výpočet byl proveden za předpokladu zanedbání 1.10^{-5} oproti hodnotě 0,1. **Tento předpoklad byl skutečně splněn.**

Pak koncentrace jednotlivých složek v rovnováze budou následující:

$$[A] = y = 1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[B] = y = 1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[C] = 0,1-y = 0,1-1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[D] = 0,1-y = 0,1-1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

1.3. Systematický přístup k řešení rovnováh

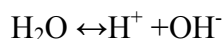
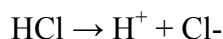
Méně složité příklady lze řešit nejnázve jednoduchou úvahou jako např. v předešlém příkladě. U složitějších rovnováh, kdy jde o vzájemné vztahy několika konkurenčních reakcí, je výhodnější použít postup založený na řešení bilančních rovnic.

Jde o tyto rovnice:

- a) hmotnostní bilance jednotlivých forem (látek) – pro každou látku 1 rovnice**
- b) bilance náboje (1 rovnice pro celý systém)**

Příklad 2	Napište rovnice hmotnostní a nábojové bilance pro $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ roztok HCl
------------------	--

Chemické rovnice dějů



(ve vodných roztocích bývá obvyklé uvádět i rovnici autoprotolýzy vody)

Hmotnostní bilance

Uvádějí se bilance pro jednotlivé látky (složky); je-li údaj k dispozici – součástí rovnic jsou i celkové koncentrace.

$$c(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] = 0,5$$

$$c(\text{H}^+) = [\text{H}^+]_{\text{voda}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}} = [\text{H}^+]_{\text{voda}} + 0,5$$

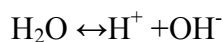
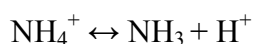
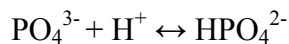
Nábojová bilance

Nábojová bilance se týká roztoku jako celku (uvádí se tedy jedna rovnice pro celý systém) a vychází z podmínky elektroneutality roztoku (součet kladných a záporných nábojů jednotlivých látek v roztoku se rovnají – tj. roztok je navenek elektroneutralní).

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

Příklad 3	Napište rovnice hmotnostní a nábojové bilance pro 0,01 mol.dm ⁻³ roztok (NH ₄) ₃ PO ₄
------------------	--

Chemické rovnice dějů



Hmotnostní bilance

$$c(H_3PO_4) = 1 [(NH_4)_3(PO_4)_1] + [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0,01$$

$$c(NH_3) = 3 [(NH_4)_3PO_4] + [NH_4^+] + [NH_3] = 0,03$$

$$c(H^+) = [H^+]_{\text{voda}} + [H^+]_{\text{NH}_3} = [OH^-] + [NH_3]$$

Koeficienty v těchto rovnicích jsou odvozeny od počtu bilancovaných atomů (částic) v jednotlivých látkách. Jelikož [(NH₄)₃PO₄] obsahuje 3 kationty NH₄⁺, je před touto koncentrací při bilanci NH₃ koeficient 3, zatímco v rovnici bilancující H₃PO₄ je před stejnou látkou koeficient 1 z důvodu přítomnosti 1 částice PO₄³⁻ v molekule.

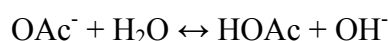
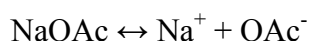
Nábojová bilance

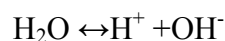
$$[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] = [NH_4^+] + [H^+]$$

Koeficienty v rovnici nábojové bilance jsou odvozeny od náboje každé částice.

Příklad 4	Napište rovnice hmotnostní a nábojové bilance pro roztok obsahující 0,2 mol.dm ⁻³ HOAc a 0,1 mol.dm ⁻³ NaOAc.
------------------	---

Chemické rovnice dějů





Hmotnostní bilance

$$c(\text{HOAc}) = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-] = 0,2 + 0,1$$

$$c(\text{Na}^+) = 0,1$$

$$c(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-]_{\text{voda}} + [\text{OH}^-]_{\text{OAc}^-}$$

Nábojová bilance

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OAc}^-] + [\text{OH}^-]$$

Obecný postup při řešení rovnováh

Takto získané rovnice hmotnostních a nábojových bilancí se doplní o rovnice pro rovnovážné konstanty (v Př. 3 by šlo o rovnice pro $K_B(\text{NH}_3)$ a K_{A1} , K_{A2} a K_{A3} pro H_3PO_4). Obecně vznikne soustava rovnic, pro kterou platí:

-je-li počet rovnic stejný jako počet neznámých, pak existuje řešení této soustavy

V Př. 3 je neznámých celkem 8 - $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$, $[\text{OH}^-]$ a $[\text{H}^+]$ a počet rovnic je rovněž 8 - 3 rovnice pro hmotnostní bilance, 1 nábojová bilance a 4 pro rovnovážné konstanty. U této soustavy tedy existuje řešení.

-je-li počet rovnic nižší než počet neznámých, je potřeba doplnit další rovnice, aby bylo možné soustavu vyřešit

- je-li počet rovnic větší než počet neznámých, obvykle je jedna nebo více rovnic lineární kombinací nějakých dalších, pak je potřeba tuto rovnici z výpočtu vyřadit.

Řešení je často možné urychlit použitím zjednodušujících předpokladů, jejichž platnost však musí být po provedení výpočtu ověřena.

Otázky:

1. Co udává hodnota rovnovážné konstanty reakce?
2. Uved'te 2 vztahy popisující a) její souvislost s aktivitami (koncentracemi) jednotlivých látek v rovnováze a b) její závislost na teplotě.
3. Pro jaké hodnoty rovnovážné konstanty předpokládáme převládající posun rovnováhy ve prospěch tvorby produktů reakce?
4. Pro jaké hodnoty rovnovážné konstanty předpokládáme naopak převládající posunutí rovnováhy ve prospěch výchozích látek reakce?
5. Jak lze těchto dvou zjednodušujících předpokladů využít při praktických výpočtech?
6. Jaké rovnice používáme při systematickém přístupu k řešení rovnováh?
7. Odkud jsou odvozeny koeficienty v rovnicích hmotnostních bilancí jednotlivých složek?
8. A odkud pocházejí koeficienty v rovnici nábojové bilance roztoku (podmínice elektroneutality) ?
9. Stručně popište jednotlivé kroky postupu při systematickém řešení rovnováh.

NEŘEŠENÉ PŘÍKLADY – příklady k procvičení

Příklad 1

Látka AB o výchozí koncentraci $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ disociuje podle reakčního schématu: $AB \leftrightarrow A + B$. Počáteční koncentrace produktů jsou rovny 0. Vypočítejte koncentrace látek AB, A a B v rovnováze, je-li termodynamická rovnovážná konstanta reakce (disociační konstanta AB) $K = 5 \cdot 10^{-10}$.

Příklad 2

Výchozí látky A a B o koncentracích $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $0,4 \text{ mol.dm}^{-3}$ reagují podle reakčního schématu: $A + B \leftrightarrow 2C$. Počáteční koncentrace C je rovna 0. Vypočítejte rovnovážné koncentrace látek A, B a C, je-li termodynamická rovnovážná konstanta reakce $K = 1 \cdot 10^7$.

Výsledky:

Koncentrace jednotlivých složek v rovnováze budou:

$$\begin{aligned}[A] &= 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} \\ [B] &= 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} \\ [AB] &= 0,2 - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}\end{aligned}$$

Výsledky:

Rovnovážné koncentrace jednotlivých látek budou následující:

$$\begin{aligned}[A] &= 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3} \\ [B] &= 0,2 + 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3} \\ [C] &= 0,4 - 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}\end{aligned}$$

Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Chemická rovnováha
- Termodynamická rovnovážná konstanta reakce
- Rovnice hmotnostní bilance látky
- Podmínka elektroneutality (rovnice nábojové bilance)
- Systematický přístup k řešení rovnováh.

Použitá a doporučená literatura:

- [1] **Fernando, Q., Ryan, M.D.:** Calculations in analytical chemistry. New York 1982.
- [2] **Christian, G. D.:** Analytical chemistry. 5th Ed., New York : John Wiley and Sons, 1994.
- [3] **Klika, Z., Praus, P.:** Analytická chemie I. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. ISBN 80-248-0164-7.
- [4] **Freiser, H.:** Calculations in analytical chemistry – a spreadsheet approach. CRC Press, 1992.
- [5] **de Levie, R.:** Aqueous acid-base equilibria and titrations. Oxford University Press 1999.
- [6] **Kotouček, M.:** Příklady z analytické chemie., 3. vydání, Olomouc: Univerzita Palackého, 1992.
- [7] **Berka, A., Feltl, L., Němec, I.:** Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Praha: SNTL, 1985.
- [8] **Pánek, P. a kol.:** Základní výpočty v analytické chemii. Ostrava : Ostravská univerzita, 1997.
- [9] **Fogl, J., Volka, K.:** Analytické tabulky. VŠCHT Praha, FCHI, 1995. ISBN 80-7080-237-5.
- [10] **de Levie, R.:** How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis. Cambridge University Press 2001. ISBN 0521-64282-5.

2. ROZTOKY IDEÁLNÍ A REÁLNÉ, IONTOVÁ SÍLA ROZTOKU, AKTIVITA A AKTIVITNÍ KOEFICIENT

Členění kapitoly:

2. ROZTOKY IDEÁLNÍ A REÁLNÉ, IONTOVÁ SÍLA ROZTOKU, AKTIVITA A AKTIVITNÍ KOEFICIENT

2.1. Roztoky ideální a reálné

2.1.1. Roztoky ideální

2.1.2. Roztoky reálné

2.2. Iontová síla roztoku

2.3. Aktivita, aktivitní koeficient

2.3.1. Výpočet aktivitního koeficientu

Čas potřebný ke studiu: 60-90 minut

(bez času potřebného k řešení příkladů na procvičení)

Cíl: Po prostudování této kapitoly

- uvědomíte si rozdíl mezi roztoky ideálními a reálnými
- pochopíte, jaké důsledky pro praktická měření a výpočty z tohoto rozdílu vyplývají
- budete umět rozlišit roztoky, kde výpočty lze provádět pomocí koncentrací a roztoky, kde je zapotřebí používat aktivity
- budete vědět, jak aktivitu iontu vypočítat a jak získat hodnotu aktivitního koeficientu
- uvědomíte si, o čem vypovídá hodnota iontové síly roztoku, a také skutečnost, že iontová síla je charakteristika celého roztoku, zatímco aktivita je vlastnost vztahující se k danému iontu
- naučíte se počítat praktické příklady na výpočet iontové síly roztoku, aktivitního koeficientu či aktivity daného iontu

Výklad

2. ROZTOKY IDEÁLNÍ A REÁLNÉ, IONTOVÁ SÍLA ROZTOKU, AKTIVITA A AKTIVITNÍ KOEFICIENT

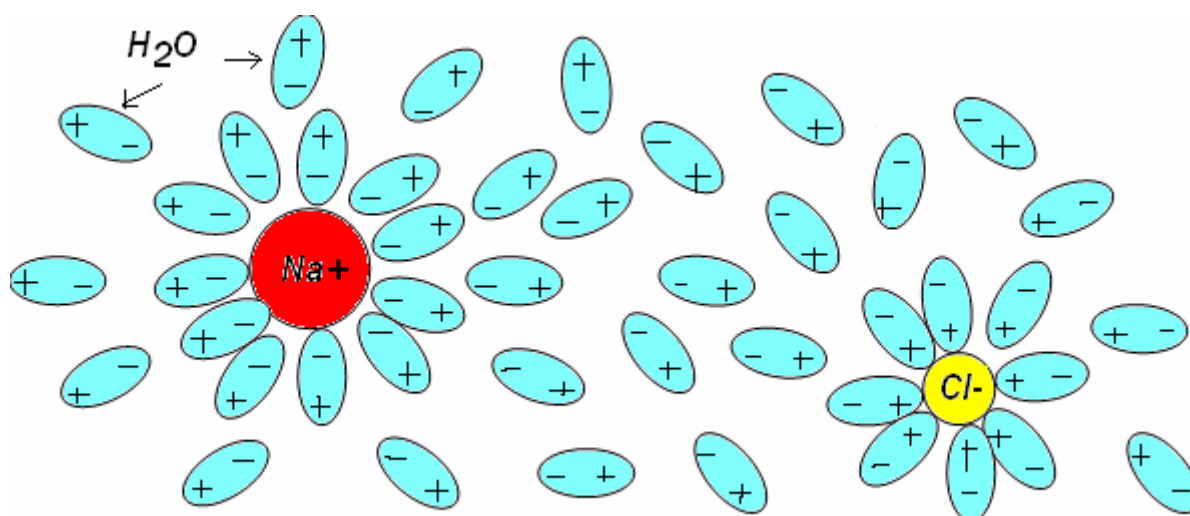
2.1. ROZTOKY IDEÁLNÍ A REÁLNÉ

Elektrolyt – látka, která se při interakci s molekulami polárního rozpouštědla štěpí na ionty – disociuje.

Ionty, které v roztoku vznikly disociací elektrolytu nezůstávají volné, ale obecně **solvatují**, pokud je rozpouštědlem voda – **hydratují**

Vzájemné elektrostatické interakce mezi hydratovanými ionty ovlivňují chování těchto iontů v roztoku, v důsledku toho dělíme roztoky na ideální a reálné

2.1.1. Roztoky ideální



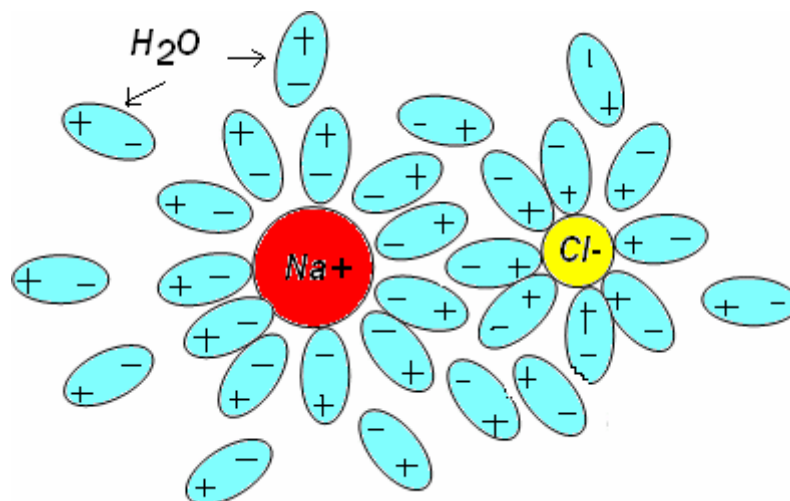
Obr. 1. Hydratované ionty v ideálním roztoku

Jak vyplývá z Obr.1, mezi hydratovanými ionty jsou poměrně velké vzdálenosti, tzn. vzájemné interakce mezi ionty jsou zanedbatelné. Za těchto podmínek **předpokládáme volný pohyb iontů**.

Výše popsané podmínky jsou v roztoku zachovány v případě 1 elektrolytu (1,1) přibližně až do jeho obsahu $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Pro ideální roztoky lze s dostatečnou přesností používat do výpočtů koncentrace (není potřeba je převádět na aktivity).

2.1.2. Roztoky reálné



Obr.2. Hydratované ionty v reálném roztoku

Na Obr. 2 je přibližně znázorněna situace v roztoku reálném – vzdálenosti mezi hydratovanými ionty jsou výrazně menší oproti ideálnímu roztoku, v důsledku čehož mezi ionty působí více či méně silné meziiontové interakce. Pohyb iontů je pak brzděn a ionty jsou jakoby „méně aktivní“ (navenek se chovají, jako by jich bylo méně).

Předpoklad ideálního chování roztoku přestává platit pro roztok 1 elektrolytu (1,1) přibližně **od jeho obsahu 1.10^{-4} mol.dm⁻³** výše.

Za těchto okolností není možné s dostatečnou přesností do jednotlivých fyzikálně-chemických výpočtů dosazovat hodnoty koncentrací, nýbrž **je potřeba použít aktivit**.

Na to, jak silně jsou ionty k sobě v roztoku vázány elektrostatickou silou, má vliv kromě jejich počtu v roztoku také jejich náboj (obecně platí, že ionty s větším nábojem jsou více přitahovány / odpuzovány od jiných iontů než ionty s jedním nábojem). Oba zmíněné vlivy (tj. množství iontů v roztoku i jejich náboj) zohledňuje veličina zvaná iontová síla roztoku.

2.2. IONTOVÁ SÍLA ROZTOKU

Iontová síla roztoku I je definována následujícím vztahem:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

Jde tedy o jednu hodnotu pro celý roztok a při jejím výpočtu se započítávají příspěvky všech kationů i anionů v roztoku. Z uvedené rovnice rovněž vyplývá, že na hodnotu I roztoku nemají vliv částice bez náboje.

2.3. AKTIVITA A AKTIVITNÍ KOEFICIENT

Jak již bylo uvedeno výše, na aktivitu můžeme pohlížet jako na koncentraci iontu korigovanou na elektrostatické síly mezi ionty, tedy:

$$a_i = y_i \cdot c_i$$

kde y_i je **aktivitní koeficient i-tého iontu**. V ideálních roztocích je aktivitní koeficient $y_i = 1$ a s narůstajícími obsahy elektrolytů se jeho hodnota postupně snižuje.

Aktivitní koeficient y_i daného iontu je funkcí celkové koncentrace všech iontů přítomných v roztoku.

2.3.1. Výpočet aktivitního koeficientu

Rovnice pro výpočet aktivitního koeficientu z iontové síly roztoku vycházejí z **Debye-Hückelovy rovnice**, která má pro vodné prostředí o teplotě 25 C tvar:

$$-\log y_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 \cdot \alpha_i \sqrt{I}}$$

α_i je parametr velikosti iontu odpovídající efektivnímu průměru hydratovaného iontu v Å (1 Å = 10^{-10} m). **Rovnice je platná pro iontovou sílu roztoku $I \leq$ cca 0,1.**

Vzhledem k tomu, že pro většinu iontů s 1 nábojem platí, že jejich $\alpha_i \approx 3$, přechází pro méně přesné výpočty tato rovnice pro jednomocné ionty na tvar:

$$-\log y_i = \frac{0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Jak již bylo uvedeno, obě rovnice pro výpočet aktivitních koeficientů si zachovávají svou platnost pro iontovou sílu roztoku $I \leq 0,1$. Pro koncentrovanější roztoky (s $I \geq 0,1$) byl navíc doplněn empiricky získaný člen, čímž získáme **Daviesův vztah**, platný přibližně **až do hodnoty iontové síly roztoku $I = 0,6$** .

$$-\log y_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 \cdot \alpha_i \sqrt{I}} - 0,1 \cdot z_i^2 \cdot I$$

Pro ionty s jedním nábojem je pro méně přesné výpočty možné použít tvar:

$$-\log y_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,1 \cdot z_i^2 \cdot I$$

Velikosti efektivního průměru hydratovaného iontu jsou pro nejběžnější kationy a aniony shrnuty v Tab. 1.

α_i	Příklady iontů
2,5	$\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Cs}^+$
3	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-$
3,5	$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{SH}^-$
4	$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$
4,5	Pb^{2+}
5	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$
6	$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
8	Mg^{2+}
9	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$
11	$\text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}$

Tab. 1. Efektivní průměry hydratovaných iontů α_i

Z Tab.1 je zřejmý obecný trend, kdy s rostoucím nábojem iontu roste také jeho efektivní poloměr.

Pozn.:

Další možností, jak získat hodnotu aktivního koeficientu, je vyhledání tzv. středního aktivního koeficientu pro danou látku v tabulkách, kde jsou tyto hodnoty tabelovány v závislosti na koncentraci studovaného elektrolytu.

Příklad 1	Spočtete iontovou sílu roztoku obsahujícího současně K_2SO_4 o koncentraci $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a KNO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
------------------	--

Řešení:

Obě látky řadíme mezi soli, proto v roztoku **předpokládáme jejich úplnou disociaci** podle rovnic:



Pro koncentrace jednotlivých iontů v roztoku tedy platí:

$$c_{SO_4^{2-}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c_{NO_3^-} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c_{K^+} = (c_{K^+})_{K_2SO_4} + (c_{K^+})_{KNO_3} = 2 \cdot 0,02 + 0,05 = 0,09 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

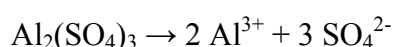
$$I = \frac{1}{2} \left(c_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + c_{SO_4^{2-}} \cdot z_{SO_4^{2-}}^2 + c_{NO_3^-} \cdot z_{NO_3^-}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,09 \cdot 1 + 0,02 \cdot 4 + 0,05 \cdot 1) = 0,11 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Iontová síla roztoku bude $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Příklad 2	Spočtete iontovou sílu roztoku a aktivní koeficienty Al^{3+} a SO_4^{2-} iontů v roztoku obsahujícím pouze $Al_2(SO_4)_3$ o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.
------------------	---

Řešení:

Jelikož $Al_2(SO_4)_3$ je sůl, předpokládáme v roztoku její úplnou disociaci podle rovnice:



Nejprve vypočteme iontovou sílu roztoku:

Koncentrace Al^{3+} iontů v roztoku po disociaci $c_{\text{Al}^{3+}} = 2 \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, koncentrace SO_4^{2-} iontů $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 3 \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Pak

$$I = \frac{1}{2} \left(c_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 9 + 0,03 \cdot 4) = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Tuto hodnotu potom použijeme pro výpočet obou aktivitních koeficientů:

$$-\log y_{\text{Al}^{3+}} = \frac{0,5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,15}}{1 + 0,33 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,15}} - 0,1 \cdot 3^2 \cdot 0,15 = 0,676$$

$$y_{\text{Al}^{3+}} = 0,21$$

$$-\log y_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,15}}{1 + 0,33 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,15}} - 0,1 \cdot 2^2 \cdot 0,15 = 0,452$$

$$y_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,35$$

Hodnoty aktivitních koeficientů Al^{3+} a SO_4^{2-} iontů jsou 0,21 a 0,35.

Otázky:

1. Který roztok lze považovat za ideální a který za reálný?
2. O čem vypovídá hodnota iontové síly roztoku a k čemu lze tento údaj využít?
3. Kdy není přesné provádět výpočty pomocí koncentrací a jak získat hodnoty aktivit?
4. Co udává aktivitní koeficient a na čem závisí jeho hodnota?
5. Jak získat hodnotu aktivitního koeficientu?
6. Kterou rovnici používáme pro výpočet aktivitního koeficientu pro roztoky s nízkou iontovou silou (do cca $I = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)?
7. Kterou rovnici používáme pro výpočet aktivitního koeficientu pro roztoky s vyšší iontovou silou (vyšší než cca $I = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)?
8. Co je efektivní poloměr hydratovaného iontu ?
9. Jaké hodnoty nabývá? Na čem mj. závisí?

NEŘEŠENÉ PŘÍKLADY – příklady k procvičení

1. Vypočtete a porovnejte aktivitní koeficienty K^+ a SO_4^{2-} iontů v roztoku obsahujícím:

- a) K_2SO_4 o koncentraci $0,003 \text{ mol.dm}^{-3}$
- b) K_2SO_4 o koncentraci $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$
- c) K_2SO_4 o koncentraci $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$

2. Vypočtete aktivitu Na^+ a Cl^- iontů v roztoku NaCl o koncentraci $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$.

Výsledky:

- a) $I=0,009 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\gamma_K = 0,91$
 $a_{K_2SO_4} = 0,68$
- b) $I=0,09 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\gamma_K = 0,77$
 $a_{K_2SO_4} = 0,43$
- c) $I=0,9 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\gamma_K = 0,70$
 $a_{K_2SO_4} = 0,24$.

Výsledky:

$I=0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, $a_{Na} = 0,00096$
 mol.dm^{-3} a $a_{Cl} = 0,00096 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Roztoky ideální a reálné
- Iontová síla roztoku
- Aktivita a aktivitní koeficient
- Efektivní průměr hydratovaného iontu.

Použitá a doporučená literatura:

- [1] **Fernando, Q., Ryan, M.D.:** Calculations in analytical chemistry. New York 1982.
- [2] **Christian, G. D.:** Analytical chemistry. 5th Ed., New York : John Wiley and Sons, 1994.
- [3] **Klika, Z., Praus, P.:** Analytická chemie I. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. ISBN 80-248-0164-7.
- [4] **Freiser, H.:** Calculations in analytical chemistry – a spreadsheet approach. CRC Press, 1992.
- [5] **de Levie, R.:** Aqueous acid-base equilibria and titrations. Oxford University Press 1999
- [6] **Kotouček, M.:** Příklady z analytické chemie., 3. vydání, Olomouc: Univerzita Palackého, 1992.
- [7] **Berka, A., Feltl, L., Němec, I.:** Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Praha: SNTL, 1985.
- [8] **Pánek, P. a kol.:** Základní výpočty v analytické chemii. Ostrava : Ostravská univerzita, 1997.
- [9] **Fogl, J., Volka, K.:** Analytické tabulky. VŠCHT Praha, FCHI, 1995. ISBN 80-7080-237-5.
- [10] **de Levie, R.:** How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis. Cambridge University Press 2001. ISBN 0521-64282-5. ISBN 0521-64282-5.

3. PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

Členění kapitoly:

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

3.1. Teorie kyselin a zásad

3.2. pH silné kyseliny a báze

3.3. pH slabé kyseliny a báze

3.3.1. pH slabé kyseliny

3.3.2. pH slabé báze

3.4. pH hydrolyzujících solí

3.4.1. sůl slabé kyseliny a silné báze

3.4.2. sůl silné kyseliny a slabé báze

3.5. pH pufru

3.5.1. pH pufru slabá kyselina – její sůl

3.5.2. pH pufru slabá báze – její sůl

3.6. pH slabých vícesytných kyselin

3.6.1. Konstrukce distribučních diagramů

3.6.2. Výpočet pH

Čas potřebný ke studiu: 270-300 minut

(bez času potřebného k řešení příkladů na procvičení)

Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Zopakujete si základní vlastnosti a chování silných a slabých kyselin a zásad, stejně tak jako základní vztahy pro výpočet pH
- Budete umět zvolit a provést jeden ze tří základních postupů při výpočtu pH silných kyselin a bází
- Dokážete vypočítat pH slabé kyseliny a báze jak klasickým způsobem (použitím kvadratické rovnice), tak i (v případech, kde je to možné) pomocí zjednodušeného postupu. Budete umět rozlišit, kdy je možné zjednodušujícího výpočtu použít a kdy ne.
- Připomenete si rozdíl mezi hydrolyzujícími a nehydrolyzujícími solemi
- V případě roztoků hydrolyzujících solí budete vědět, jak získat rovnovážnou konstantu hydrolýzy a jak pomocí ní provést výpočet pH roztoku

- Budete umět odvodit Henderson-Hasselbachovu rovnici pro výpočet pH pufrů; s použitím této rovnice si uvědomíte vliv poměru koncentrací slabé kyseliny /báze a její soli na pH pufru
- Naučíte se konstruovat logaritmické a semilogaritmické diagramy vícesytných kyselin
- S pomocí logaritmických a semilogaritmických diagramů budete umět určit distribuci jednotlivých forem slabé vícesytné kyseliny v roztoku
- Budete umět vypočítat pH slabé vícesytné kyseliny

Výklad

3. PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

3.1. Teorie kyselin a zásad

K popsání vlastností kyselin a bází bylo navrženo několik teorií:

Arrheniova teorie popisuje kyseliny jako látky schopné odštěpit proton H^+ , báze jako látky odštěpující hydroxylovou skupinu OH^- .

V teorii Brønsteda – Lorryho je za kyselinu považována látka (podobně jako u Arrheniovy teorie) odštěpující proton, za bázi každá látka, schopná tento volný proton vázat.

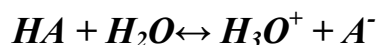
V Lewisově elektronové teorii je kyselina definována jako látka schopná přijmout elektron, zatímco báze je schopna tento elektron odštěpit.

U jednosytné kyseliny lze její disociaci ve vodě popsat zjednodušenou rovnicí:



Pozn.

Reálnou situaci v roztoku lépe popisuje rovnice



Ale v rámci zjednodušení dalších výpočtů bude používána spíše její jednodušší verze.

Míra této disociace závisí na síle kyseliny. U silných kyselin (HCl, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃ atd.) předpokládáme kvantitativní disociaci. Slabé kyseliny disociují jen do určité míry a tato míra se udává pomocí disociační konstanty kyseliny K_A. Ta je definována podle vztahu:

$$K_A = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

Podobně pro bázi ve vodě přichází v úvahu tato rovnováha:



V případě silných bází je rovnováha posunuta jednoznačně na pravou stranu (předpokládáme totální disociaci), což platí např. pro NaOH, KOH apod. U slabých bází je výše uvedená rovnováha popsána bazickou rovnovážnou konstantou K_B.

$$K_B = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B}$$

A podobně pro autoprotolýzu vody probíhající podle rovnice:



Ize rovnovážnou konstantu reakce vyjádřit vztahem:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

Jelikož člen a_{H₂O} ve jmenovateli lze považovat za konstantní, lze rovnici přepsat do známého tvaru:

$$K_V = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

Hodnota součinu rozpustnosti vody K_V s rostoucí teplotou mírně roste, nejčastěji se používá údaj pro 25°C, který činí $1 \cdot 10^{-14}$.

Vzhledem k tomu, že při běžných výpočtech se používané koncentrace H^+ či OH^- pohybují u velice nízkých hodnot, zavedl Sørensen stupnici pH, kde hodnota pH je definována jako:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

a analogicky také

$$pOH = -\log a_{OH^-}$$

Pak tedy platí

$$pK_V = 14 = pH + pOH$$

(označení „p“ tedy vyjadřuje podobně jako u pH záporný dekadický logaritmus)

Z uvedeného dále vyplývá, že při 25°C, kdy $pK_V = 14$ je $pH = 7$ a $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

3.2. pH silné kyseliny a báze

Jelikož u silných kyselin a bází dochází ke 100% disociaci, není při výpočtu pH potřeba brát v úvahu disociační rovnováhu (jako u slabých kyselin a bází), čímž se výpočet velmi zjednoduší.

V zásadě mohou nastat 3 případy:

- Nejjednodušší bude výpočet pro pH silné kyseliny / báze o koncentraci v rozmezí cca **od $1 \cdot 10^{-6}$ do $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$** . Zde není potřeba provádět korekci na koncentrovaný roztok (aktivitu H^+ iontů ve výpočtu lze v tomto případě nahradit

koncentrací) ani zahrnovat do výpočtu příspěvek H^+ či OH^- pocházejících z autoprotolýzy vody (**viz Př. 1**).

b) Je-li koncentrace silné kyseliny / báze natolik vysoká, že již není možné použití zjednodušeného vztahu pro výpočet pH pomocí koncentrací (**cca $> 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$**), je nutné vypočítat aktivitu silné kyseliny / báze jako součin koncentrace a aktivitního koeficientu (**viz Př. 2**).

c) Pokud je koncentrace silné kyseliny / báze velmi nízká (**cca $< 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$**), v tomto případě je do výpočtu potřeba zahrnout také příspěvek H^+ (v případě kyseliny) či OH^- (v případě báze) pocházejících z autoprotolýzy vody. Ten činí jak už bylo výše uvedeno $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$ při 25 °C, a proto při nízkých koncentracích silné kyseliny / báze jej není možné zanedbat, jelikož je srovnatelný s koncentrací H^+ či OH^- pocházející z disociace vody (**viz Př. 3**).

Příklad 1	Vypočtete pH roztoku H_2SO_4 o koncentraci $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$.
------------------	--

Řešení:

Jelikož jde o silnou kyselinu, předpokládáme její 100% disociaci. Pak koncentrace H^+ v roztoku bude vzhledem ke dvěma vodíkovým atomům v molekule kyseliny $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. Tato koncentrace vodíkových iontů je dostatečně nízká, abychom mohli předpokládat, že je rovna aktivitě a_{H^+} . Zároveň je natolik vysoká, abychom mohli zanedbat příspěvek H^+ z autoprotolýzy vody, který při laboratorní teplotě činí $1 \cdot 10^{-7}$, a je tedy o dva řády menší.

$$\text{Odtud } pH = -\log a_{H^+} = -\log 2 \cdot 10^{-5} = 4,70.$$

pH roztoku H_2SO_4 o koncentraci $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ je 4,70.

Příklad 2	Vypočtete pH roztoku HCl o koncentraci $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\gamma = 0,905$.
------------------	--

Řešení:

Zde rovněž předpokládáme kvantitativní disociaci, pak $c_{\text{H}^+} = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. V tomto případě však neplatí předpoklad $[\text{H}^+] = a_{\text{H}^+}$.

$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot \gamma = 0,01 \cdot 0,905 = 9,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log 9,05 \cdot 10^{-3} = 2,04$$

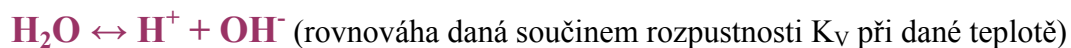
Pozn.

Aktivitní koeficient, který byl v tomto příkladu zadán, lze jinak buď vypočítat (viz kap. 2) či v případě běžných látek lze tzv. střední aktivitní koeficient v závislosti na koncentraci a typu látky nalézt v tabulkách.

Příklad 3	Vypočítejte pH roztoku NaOH o koncentraci $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (při 25 °C).
------------------	---

Řešení:

Jelikož koncentrace NaOH je velice nízká (srovnatelná s koncentrací OH^- z autoprotolýzy vody), je do výpočtu potřeba zahrnout oba příspěvky.



Rovnováha popsaná druhou rovnicí však bude ovlivněna koncentrací OH^- iontů pocházejících z 1. rovnice. Tím, že OH^- ionty z 1. rovnice zvýší koncentraci produktů druhé rovnice, rovnováha popsaná druhou rovnicí bude v důsledku přítomnosti OH^- iontů z NaOH mírně posunuta vlevo (oproti čisté vodě).

Označíme-li příspěvek OH^- iontů pocházejících z autoprotolýzy vody jako x :

$$[OH^-]_{celk} = [OH^-]_{NaOH} + [OH^-]_{Voda} = c_{NaOH} + [OH^-]_{Voda} = 2 \cdot 10^{-7} + x$$

A vzhledem k tomu, že při disociaci 1 molekuly vody vzniká stejné množství H^+ i OH^- iontů (tedy vždy x), platí:

$$[H^+]_{celk} = [H^+]_{Voda} = x$$

Po dosazení do rovnice pro iontový součin vody získáme:

$$K_V = [OH^-]_{celk} \cdot [H^+]_{celk} = (2 \cdot 10^{-7} + x) \cdot x = 1 \cdot 10^{-14}$$

Vyřešením kvadratické rovnice vypočteme $x = 0,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, což odpovídá celkové koncentraci H^+ iontů v roztoku (a také koncentraci OH^- iontů vzniklých autoprotolýzou vody).

Vypočtená hodnota odpovídá skutečnosti, že **přídavek OH^- iontů z NaOH mírně potlačil autodisociaci vody**, tj. koncentrace OH^- z autodisociace vody se snížila z hodnoty $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (pro čistou vodu) na $0,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Jelikož při koncentracích řádově 10^{-6} až 10^{-7} není důvod brát v úvahu aktivitní koeficienty, pak:

$$\text{pH} = -\log 0,42 \cdot 10^{-7} = \mathbf{7,38}$$

3.3. pH slabé kyseliny a báze

Ve srovnání se silnými kyselinami a bázemi je hlavní odlišností při výpočtu pH slabých kyselin a bází potřeba zohlednit a zahrnout do výpočtu míru jejich disociace, která není 100%. Jejich disociace je udávána pomocí disociační konstanty kyselosti K_A či bazicity K_B .

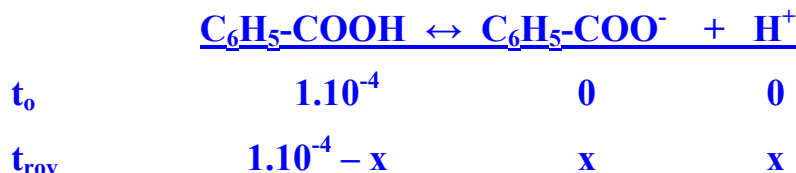
3.3.1. pH slabé kyseliny

Příklad 4	Spočtete pH kyseliny benzoové o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($\text{p}K_A = 4,19$).
------------------	--

Řešení:

$$K_A = 10^{-4,19} = 6,5 \cdot 10^{-5}$$

Při řešení postupujeme analogicky jako bylo popsáno u obecných rovnováh (viz kap. 1).



kde x odpovídá rozdisociovanému množství kyseliny. Vzhledem k nízkému obsahu kyseliny v roztoku lze výpočet pomocí aktivit provést rovněž pomocí koncentrací:

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{x \cdot x}{1 \cdot 10^{-4} - x} = 6,5 \cdot 10^{-5}$$

Vyřešíme-li kvadratickou rovnici pro x , získáme $x = 5,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, což odpovídá množství H^+ iontů vzniklých disociací kyseliny.

$$\text{pH} = -\log 5,44 \cdot 10^{-5} = 4,26.$$

Řešení tohoto příkladu by se značně zjednodušilo, kdyby bylo možné zanedbat x ve jmenovateli zlomku oproti hodnotě $1 \cdot 10^{-4}$. Toto lze učinit, je-li splněna podmínka:

$$c_{\text{kys.}} > 100 \cdot K_A$$

Zde: $1 \cdot 10^{-4} < (100 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} = 6,5 \cdot 10^{-3})$, tj. podmínka splněna není.

Proto v tomto případě, kdybychom přesto zanedbali x ve jmenovateli, by byl takto získaný výsledek zatížen příliš velkou chybou. Zde bude výpočet pomocí kvadratické rovnice výrazně přesnější.

Pozn.

Pokud by zadaná koncentrace této kyseliny byla např. $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$, pak by výše uvedená podmínka splněna byla a při výpočtu by bylo možné zanedbat x ve jmenovateli zlomku:

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x} = 6,5 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,01}$$

$x = 8,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, z čehož plyne, že **pH = 3,09**.

Pro porovnání - pokud bychom tento příklad (o zadané koncentraci kyseliny $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$) řešili kvadratickou rovnicí: $x = 7,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, pak **pH = 3,11**.

Zde rozdíl mezi vypočtenými hodnotami pH činí 0,02, zatímco v předešlém příkladě, kde podmínka splněna nebyla, bychom po neoprávněném zanedbání x získali hodnotu **pH = 4,09** a rozdíl od správné hodnoty $4,26 - 4,09 = 0,17$.

3.3.2. pH slabé báze

Podobně jako u slabých kyselin lze vypočítat pH slabých bází.

Příklad 5 Vypočtete pH $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ roztoku anilinu ($pK_B = 9,37$).

Řešení:

$$K_B = 10^{-9,37} = 4,27 \cdot 10^{-10}$$



t_0	$1 \cdot 10^{-4}$	0	0
t_{rov}	$1 \cdot 10^{-4} - x$	x	x

kde x odpovídá rozdisociovanému množství anilinu. Pro rovnovážnou konstantu reakce (bazickou konstantu pro anilin) platí:

$$K_B = \frac{[OH^-] \cdot [C_6H_5NH_3^+]}{[C_6H_5NH_2]} = \frac{x \cdot x}{1 \cdot 10^{-4} - x} = 4,27 \cdot 10^{-10}$$

Také v tomto případě by se řešení tohoto příkladu zjednodušilo, kdyby bylo možné zanedbat x ve jmenovateli zlomku oproti hodnotě $1 \cdot 10^{-4}$, což lze učinit, je-li splněna stejná podmínka jako u slabých kyselin:

$$c_{\text{báze}} > 100 \cdot K_B$$

Zde: $1 \cdot 10^{-4} > (100 \cdot 4,27 \cdot 10^{-10} = 4,27 \cdot 10^{-8})$, tj. v tomto případě podmínka je splněna.

$$K_B = \frac{x \cdot x}{0,01 - x} = 4,27 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,01}$$

$x = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, **což v tomto případě neodpovídá koncentraci H^+ , ale OH^- !**

Pak $pOH = 3,68$ a **pH = 10,31**.

Pozn.

Podobně jako u silných kyselin a bází, také u slabých kyselin a bází je potřeba zvážit, jestli není potřeba při výpočtu zohlednit množství H^+ či OH^- iontů pocházející z autoprotolýzy vody. Obvykle se používá pravidlo, že zahrnutí autoprotolýzy vody do výpočtu není nutné, pokud je dostatečně velká koncentrace kyseliny/báze v roztoku ($c > 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a zároveň platí, že disociační konstanta kyseliny/báze je rovněž dostatečně vysoká na to, aby množství rozdisociovaných H^+/OH^- iontů bylo výrazně vyšší než jejich příspěvky z disociace vody ($K > 10^{-12}$). Jinými slovy, aby bylo možné příspěvky H^+ či OH^- zanedbat, je potřeba, aby byly splněny obě následující podmínky: $c > 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a zároveň $K > 10^{-12}$ (i velké množství slabé kyseliny v roztoku nevytvoří dostatečné množství H^+ , pokud je disociační konstanta velice nízká a kyselina téměř nedisociuje a naopak – i kyselina s velkou mírou disociace nevytvoří v roztoku dostatek H^+ iontů, je-li její celkové množství velmi malé).

3.4. pH hydrolyzujících solí

U soli jako silného elektrolytu předpokládáme úplnou disociaci na ionty. Výsledná hodnota pH roztoku pak závisí na tom, jestli rozpuštěná sůl vznikla neutralizací silné či slabé kyseliny a báze. Ionty soli, pocházející ze silných kyselin a bází (Na, K, Cl, SO_4^{2-} apod.) ve vodě nehydrolyzují (nereagují s ní) a pH vody se přidavkem takových iontů nemění. Soli obsahující pouze tyto ionty jsou **soli nehydrolyzující**. Naopak ionty pocházející ze slabých kyselin a bází (NH_4^+ , octanový anion, sulfidový anion atd.) s vodou reagují (hydrolyzují) a dochází ke změně pH roztoku. V tomto případě jde o **soli hydrolyzující**.

3.4.1. Sůl slabé kyseliny a silné báze

A) Mějme sůl slabé kyseliny (HA) a silné báze (MOH) – MA (např. octan sodný).

Ve vodě dochází k disociaci této soli: $\text{MA} \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{A}^-$

Kation M^+ jelikož pochází se silné báze nebude s vodou reagovat a podléhat hydrolyze, zatímco anion A^- pocházející ze slabé kyseliny bude s vodou reagovat (hydrolyzovat) podle rovnice:



V důsledku tvorby OH^- iontů dojde ke změně pH. (V tomto případě bude tedy pH roztoku více či méně alkalické). Rovnovážnou konstantou této rovnice je hydrolytická konstanta K_H , pro kterou platí:

$$K_H = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Jelikož disociační konstanta kyseliny HA je dána vztahem:

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Lze psát:

$$K_H = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{[HA]}{[A^-] \cdot [H^+]} \cdot K_V = \frac{K_V}{K_A}$$

Dále tedy řešíme příklad jako výpočet pH slabé báze s tím rozdílem, že rovnovážnou konstantou reakce není konstanta bazicity, ale hydrolytická konstanta K_H , kterou vypočteme podle výše uvedeného vztahu.



t_0	c_{A^-}	0	0
t_{rov}	$c_{A^-} - x$	x	x

$$K_H = \frac{K_V}{K_A} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{x \cdot x}{c_{A^-} - x}$$

Také zde by bylo výhodné zanedbat x ve jmenovateli zlomku vůči c_{A^-} . Platí zde tatáž podmínka jako u slabých kyselin a bází: $c_{A^-} > 100 \cdot K_H$. Za předpokladu, že je podmínka splněna, získáme:

$$x = \sqrt{c_{A^-} \cdot \frac{K_V}{K_A}} = [OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_V}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_V \cdot K_A}{c_{A^-}}}$$

Logaritmováním uvedeného vztahu získáme rovnici pro výpočet pH hydrolyzující soli vzniklé ze slabé kyseliny a silné báze:

$$pH = -\log[H^+] = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log c_{A^-})$$

Také z této rovnice vyplývá, že **pH soli slabé kyseliny a silné báze bude více či méně alkalické.**

3.4.1. Sůl slabé kyseliny a silné báze

B) Mějme sůl silné kyseliny a slabé báze – (např. NH₄Cl).

Ve vodě dochází k totální disociaci této soli, přičemž hydrolyzovat bude pouze kationt NH₄⁺ pocházející z slabé báze (aniont Cl⁻ hydrolyzovat nebude, jelikož pochází se silné kyseliny):

Obecně lze hydrolyzu kationtu BH⁺ zapsat rovnicí:



V důsledku vzniku H⁺ iontů dojde ke změně pH (roztok bude tedy vykazovat kyselou reakci). Rovnovážnou konstantou této rovnice je hydrolytická konstanta K_H.

$$K_H = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[BH^+]}$$

Jelikož pro disociační konstantu báze B platí:

$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

lze psát:

$$K_H = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[BH^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{[B]}{[BH^+] \cdot [OH^-]} \cdot K_V = \frac{K_V}{K_B}$$

Dále tedy postupujeme jako při výpočtu pH slabé kyseliny s tím rozdílem, že rovnovážnou konstantou reakce není konstanta kyselosti, ale hydrolytická konstanta K_H .



t_0	c_{BH^+}	0	0
t_{rov}	$c_{BH^+} - x$	x	x

$$K_H = \frac{K_V}{K_B} = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[BH^+]} = \frac{x \cdot x}{c_{BH^+} - x}$$

Také zde by bylo výhodné zanedbat x ve jmenovateli zlomku vůči c_{BH^+} . Platí zde stále tatáž podmínka: $c_{BH^+} > 100 \cdot K_H$. Za předpokladu, že je podmínka splněna, získáme:

$$x = \sqrt{c_{BH^+} \cdot \frac{K_V}{K_B}} = [H^+]$$

Pak rovnice pro výpočet pH hydrolyzující soli vzniklé ze silné kyseliny a slabé báze je:

$$pH = -\log [H^+] = 7 - \frac{1}{2}(pK_B + \log c_{BH^+})$$

Jak vyplývá z uvedené rovnice, pH bude menší než 7.

Pozn.

Podobně jako u výše uvedených příkladů lze odvodit vztah pro výpočet pH soli, obsahující kationt pocházející ze slabé báze a aniont ze slabé kyseliny. Pak bychom získali obdobný vztah:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A - pK_B)$$

Příklad 6 Vypočítejte pH roztoku obsahujícího $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCN ($\text{p}K_{\text{HCN}} = 9,22$)

Řešení:

$$K_A = 10^{-9,22} = 6,0 \cdot 10^{-10}$$



Kationt K^+ pochází ze silné báze (KOH), a tedy hydrolyzovat nebude. Naopak aniont CN^- má svůj původ ve slabé kyselině (HCN), proto bude v roztoku probíhat hydrolyza podle následující rovnice:



t_0	0,1	0	0
t_{rov}	0,1 - x	x	x

$$K_H = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,0 \cdot 10^{-10}} = 1,67 \cdot 10^{-5}$$

Podmínka: $0,1 > (100 \cdot 1,67 \cdot 10^{-5} = 1,67 \cdot 10^{-3})$ podmínka je splněna, tedy x ve jmenovateli lze zanedbat

$$\frac{x \cdot x}{0,1} = 1,67 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = 2,89, \text{ pH} = 11,11.$$

pH roztoku obsahujícího $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCN bude 11,11.

3.5. pH pufru

Pufry, neboli ústojné roztoky, jsou roztoky, které vyrovnávají změny pH způsobené přidáním malého množství kyseliny či báze, ale také změny pH způsobené zředěním roztoku. Používají se např. k udržování konstantní hodnoty pH při měřeních, kde hodnota měřené veličiny závisí na pH.

Popsaných účinků lze v nejjednodušším případě dosáhnout pomocí:

- a) směsi slabé kyseliny a její soli
- b) směsi slabé báze a její soli

3.5.1. pH pufru slabá kyselina – její sůl

Příklad: kyselina octová – octan sodný, tzv. acetátový pufr

Je-li HA obecná slabá kyselina a A^- její sůl, lze psát:



$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Pokud by byla slabá kyselina HA přidána do deionizované vody, platilo by $[H^+] = [A^-]$. V tomto případě však může být aniont kyseliny do roztoku přidán navíc i z jiného zdroje, proto tato rovnost zde obecně již platit nebude:

$$[H^+] = K_A \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Dosadíme-li z této rovnice do vztahu pro výpočet pH, dostaneme:

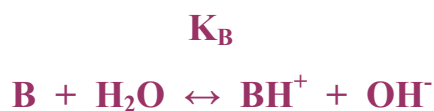
$$pH = -\log[H^+] = pK_A - \log \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Jde o **Henderson-Hasselbachovu rovnici** upravenou pro výpočet pH pufru slabá kyselina – její sůl (např. acetátového pufru).

3.5.2. pH pufru slabá báze – její sůl

Příklad: amoniak – chlorid amonný

Je-li B obecná slabá báze a BH^+ její sůl, platí:



Konstanta bazicity je dána vztahem:

$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

a také v tomto případě neplatí rovnost $[BH^+] = [OH^-]$, pak:

$$[OH^-] = K_B \cdot \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Po zlogarimování dostaneme:

$$pOH = pK_B + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$pH = 14 - pK_B - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Jde rovněž o **Henderson-Hasselbachovu rovnici**, tento tvar odpovídá výpočtu pH pufru složeného ze slabé báze a její soli (např. amoniakálního pufru).

Příklad 7 Vypočtete pH roztoku vzniklého smícháním 100 ml 0,05 mol.dm⁻³ NH₄Cl a 50 ml 0,1 mol.dm⁻³ NH₃. pK_B(NH₃) = 4,75.

Řešení:

Jde o pufr slabá báze – její sůl.

$$c_{\text{NH}_3} = 50/150 \cdot 0,1 = 0,033 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$c_{\text{NH}_4^+} = 100/150 \cdot 0,05 = 0,033 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$pH = 14 - pK_B - \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$pH = 14 - 4,75 - \log \frac{0,033}{0,033} = 9,25$$

Pozn:

*Jsou-li v pufru typu slabá báze – její sůl obě složky obsaženy ve stejném poměru (o stejné koncentraci), pak pro pH takového roztoku platí: **pH = 14 - pK_B**.*

*Podobně je-li pufr typu slabá kyselina – její sůl připraven tak, že obsahuje stejné koncentrace kyseliny a její soli, je **pH = pK_A**.*

Příklad 8 V jakém poměru je potřeba smíchat kyselinu octovou a octan sodný, aby pH vzniklého pufru bylo rovno 4,65 ($pK_A = 4,75$).

Řešení:

Označme poměr koncentrací A^-/HA jako X , pak platí:

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_A + X$$

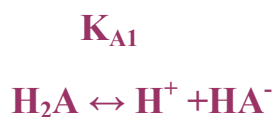
$$4,65 = 4,75 + X$$

$$X = 0,1 = \log 1,26 = \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

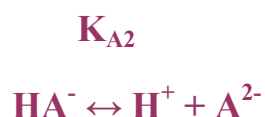
Koncentrace octanového aniontu (octanu sodného) musí být 1,26-krát větší než u kyseliny octové, tj. např. $c(CH_3COONa) = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $c(CH_3COOH) = 0,08 \text{ mol.dm}^{-3}$ nebo $c(CH_3COONa) = 0,25 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $c(CH_3COOH) = 0,20 \text{ mol.dm}^{-3}$ atd.

3.6. pH slabých vícesytných kyselin

Obecná slabá dvojsytná kyselina H_2A disociuje ve dvou stupních:



$$K_{A1} = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$



$$K_{A2} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

V následujících rovnicích zavedeme kvůli zjednodušenému zápisu následující označení: $K_{A1} = K_1$, $K_{A2} = K_2$ apod. Hodnoty disociačních konstant slabých kyselin jsou pro nejběžnější kyseliny jsou uvedeny v Tab. 2.

	pK₁	pK₂	pK₃	pK₄
EDTA	1,99	2,67	6,16	10,26
H₄P₂O₇	1,52	2,36	6,60	9,25
Citronová	3,14	4,77	6,39	
Nitriloctová	3,03	3,07	10,70	
H₃PO₄	2,16	7,21	12,67	
H₃AsO₄	2,19	6,94	11,60	
H₃BO₃	9,23	-	-	-
H₂SiO₃	9,85	11,80		
H₂SO₃	1,76	7,21		
H₂CO₃	6,38	10,32		
Askorbová	4,10	11,79		
Jablečná	3,46	5,11		
Ftalová	2,95	5,41		
Octová	4,75			

Tab. 2. Disociační konstanty slabých vícesytných kyselin

Z rovnice pro disociační konstantu K_{A1} si vyjádříme $[HA^-]$:

$$[HA^-] = K_1 \frac{[H_2A]}{[H^+]}$$

a po dosazení za $[HA^-]$ do rovnice pro K_2 získáme:

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{K_1 \cdot \frac{[H_2A]}{[H^+]}} = \frac{[H^+]^2 \cdot [A^{2-}]}{K_1 \cdot [H_2A]}$$

Označíme-li **distribuční koeficient** α_{H_2A} jako podíl $[H_2A]$ z celkové analytické koncentrace kyseliny, pak:

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] \left(1 + \frac{[HA^-]}{[H_2A]} + \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} \right)}$$

Dosadíme-li zde za HA^-/H_2A a A^{2-}/H_2A z rovnic pro disociační konstanty K_1 a K_2 , lze odvodit:

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

Podobně pro HA^- :

$$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[HA^-]}{[HA^-] \left(1 + \frac{[H_2A]}{[HA^-]} + \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \right)}$$

$$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{[HA^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right)} = \frac{[H^+] \cdot K_1}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

Pro A^{2-} :

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}] \left(1 + \frac{[H_2A]}{[A^{2-}]} + \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} \right)}$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

Hodnoty **distribučních koeficientů α** vyjadřují podíly jednotlivých forem z celkové analytické koncentrace kyseliny v roztoku a závisejí na disociačních konstantách kyseliny K_1 a K_2 a na koncentraci H^+ v roztoku. Z uvedeného tedy vyplývá, že se změnou pH roztoku dojde ke změně v distribuci jednotlivých forem.

Příklad 9 Vypočtete rovnovážnou koncentraci jednotlivých forem $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kyseliny arseničné H_3AsO_4 při $\text{pH}=6$, jsou-li hodnoty jejích disociačních konstant $\text{p}K_1 = 2,2$, $\text{p}K_2 = 6,9$ a $\text{p}K_3 = 11,6$.

Řešení:

Podobně jako pro dvojsytnou kyselinu popsanou výše lze i pro trojsytnou kyselinu odvodit analogické vztahy pro hodnoty α .

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{K_1K_2[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_{A^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

Pro $[H^+] = 10^{-6}$ a $K_1 = 6,31 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,26 \cdot 10^{-7}$ a $K_3 = 2,51 \cdot 10^{-12}$ získáme po dosazení do výše uvedených rovnic (a po vynásobení 100%) procentuální podíly jednotlivých forem kyseliny:

$$\alpha_{H_3A} = 0,14\% \quad \alpha_{H_2A^-} = 88,7\% \quad \alpha_{HA^{2-}} = 11,2\% \quad \alpha_{A^{3-}} = 2,8 \cdot 10^{-5}\%$$

Provedeme-li zkoušku a jednotlivé podíly sečteme, získáme přibližně 100%, což je v pořádku.

Vzhledem k celkové analytické koncentraci kyseliny $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ budou rovnovážné koncentrace jednotlivých forem při $\text{pH} = 6$ následující:

$$[H_3AsO_4] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[H_2AsO_4^-] = 0,0887 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[HAsO_4^{2-}] = 0,0112 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[AsO_4^{3-}] = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Po sečtení koncentrací všech jednotlivých forem získáme celkovou (analytickou) koncentraci kyseliny (tj. $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$).

3.6.1. Konstrukce distribučních diagramů

Z důvodu přehlednosti bývá výhodné grafické znázornění závislosti distribuce jednotlivých forem kyseliny na pH . Z takového diagramu je pak snadné odečíst, při kterém pH je podíl dané složky maximální (pokud ji potřebujeme např. ke srážení) apod. Pokud vynášíme koncentrace či podíly jednotlivých forem kyseliny v závislosti na pH roztoku, jedná se o tzv. **semilogaritmické koncentrační grafy**.

Konstrukce semilogaritmických koncentračních grafů

Poměrně snadné je provést konstrukci grafu např. v Excelu. Pro čtyřsytnou kyselinu EDTA, jejíž disociační konstanty jsou $\text{pK}_1 = 1,99$, $\text{pK}_2 = 2,67$, $\text{pK}_3 = 6,16$ a $\text{pK}_4 = 10,26$ bychom postupovali např. takto:

Na novém listě v Excelu se jako první sloupec volí hodnoty pH , např. po 0,1 či 0,2; ve druhém sloupci vypočteme hodnoty $[H^+]$. Pro tyto koncentrace $[H^+]$ se v dalších sloupcích

počítají hodnoty α pro jednotlivé formy (tj. pro H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} a Y_4^-). Použité vzorce jsou analogické těm, jaké byly odvozeny pro kyselinu arseničnou:

$$\alpha_{H_4Y} = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}$$

$$\alpha_{H_3Y^-} = \frac{K_1[H^+]^3}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}$$

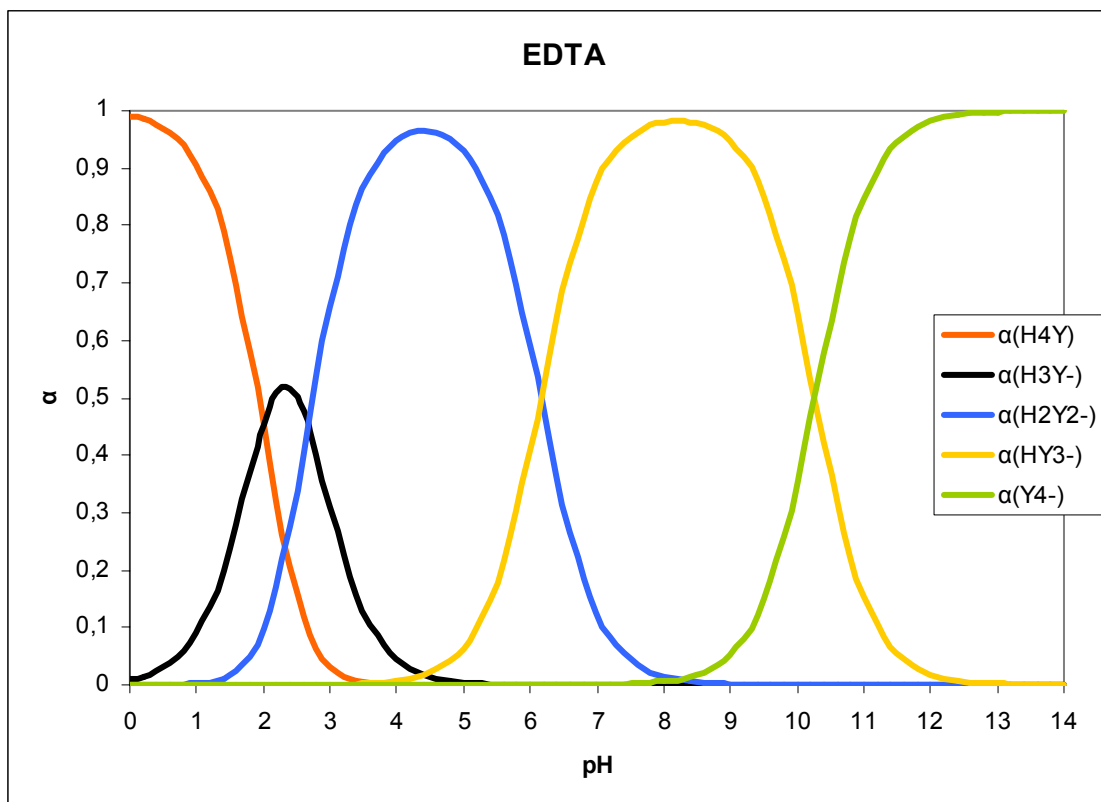
$$\alpha_{H_2Y^{2-}} = \frac{K_1K_2[H^+]^2}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}$$

$$\alpha_{HY^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3[H^+]}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}$$

$$\alpha_{Y_4^-} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}$$

Jelikož jmenovatel je ve všech zlomcích stejný, je možné spočítat jej ve zvláštním sloupci a pak dosazovat jeho hodnotu do výpočtu distribučních koeficientů α .

Takto spočtené hodnoty α se pak vynášejí oproti pH v prvním sloupci (každá forma kyseliny jako nová řada). Výsledný graf by potom vypadal takto:



Obr. 3. Distribuce jednotlivých forem EDTA v závislosti na pH (semilogaritmický diagram).

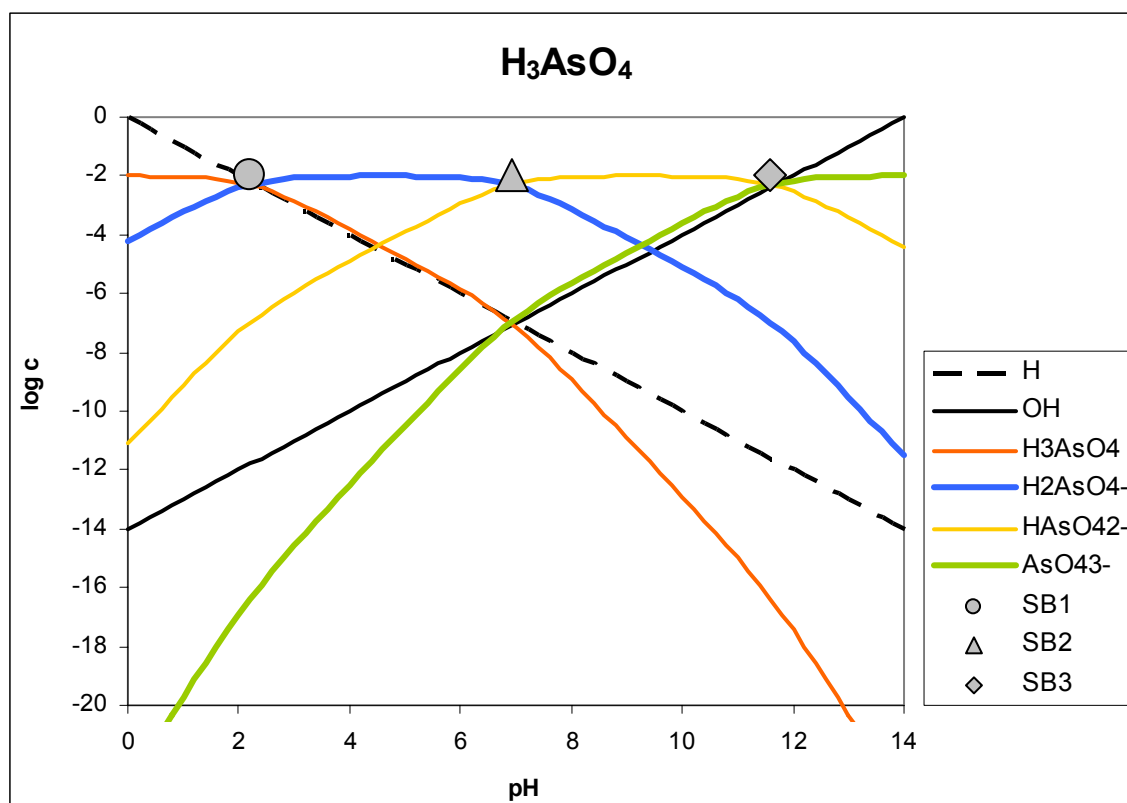
Hlavní výhodou semilogaritmického grafu je rychlé a přehledné vyjádření distribuce jednotlivých forem v roztoku v závislosti na pH. Již při orientačním pohledu na distribuci forem EDTA je zřejmé, že koncentrace (podíl) Y^{4-} formy ztelněji roste až při výrazněji alkalickém pH. Např. při $\text{pH} = \text{cca } 8$ je v roztoku převládající množství kyseliny ve formě HY^{3-} a např. při $\text{pH} = \text{cca } 6$ je zastoupení jednotlivých forem přibližně takové, že v roztoku je po 50% H_2Y^{2-} a HY^{3-} , zatímco podíly (obsahy) zbylých tří forem jsou téměř zanedbatelné.

Nevýhodou tohoto znázornění je poněkud nepřehledné odečítání nízkých obsahů jednotlivých forem, jelikož kvůli takto zvolenému měřítku na svislé ose již nerozlišíme koncentrace např. 10^{-2} , 10^{-3} apod., což může být v některých případech potřebné.

Proto pro přehlednost přes několik řádů je výhodné konstruovat tzv. **logaritmické grafy**, kde je na svislé ose vynášen logaritmus koncentrace. V těchto případech je obvyklé vynášet i logaritmy koncentrace H^+ a OH^- . V případě kyseliny arseničné bychom při konstrukci takového grafu postupovali následovně:

Tento typ grafu konstruujeme podobně jako graf semilogaritmický s tím rozdílem, že je potřeba hodnoty α přepočíst vynásobením celkové koncentrace kyseliny na koncentraci jednotlivých složek. Z takto získaných koncentrací pak vypočteme jejich logaritmy (dekadické). Ty se potom podobně jako u semilogaritmického grafu vynášejí oproti hodnotám pH. Klíčovou roli v tomto diagramu hrají tzv. **systemové body**, jejichž souřadnice jsou: $SB_1 = [c_{kys}; pK_1]$, $SB_2 = [c_{kys}; pK_2]$, $SB_3 = [c_{kys}; pK_3]$... (jejich celkový počet je stejný jako počet H atomů v molekule kyseliny či jako počet dílčích disociačních konstant).

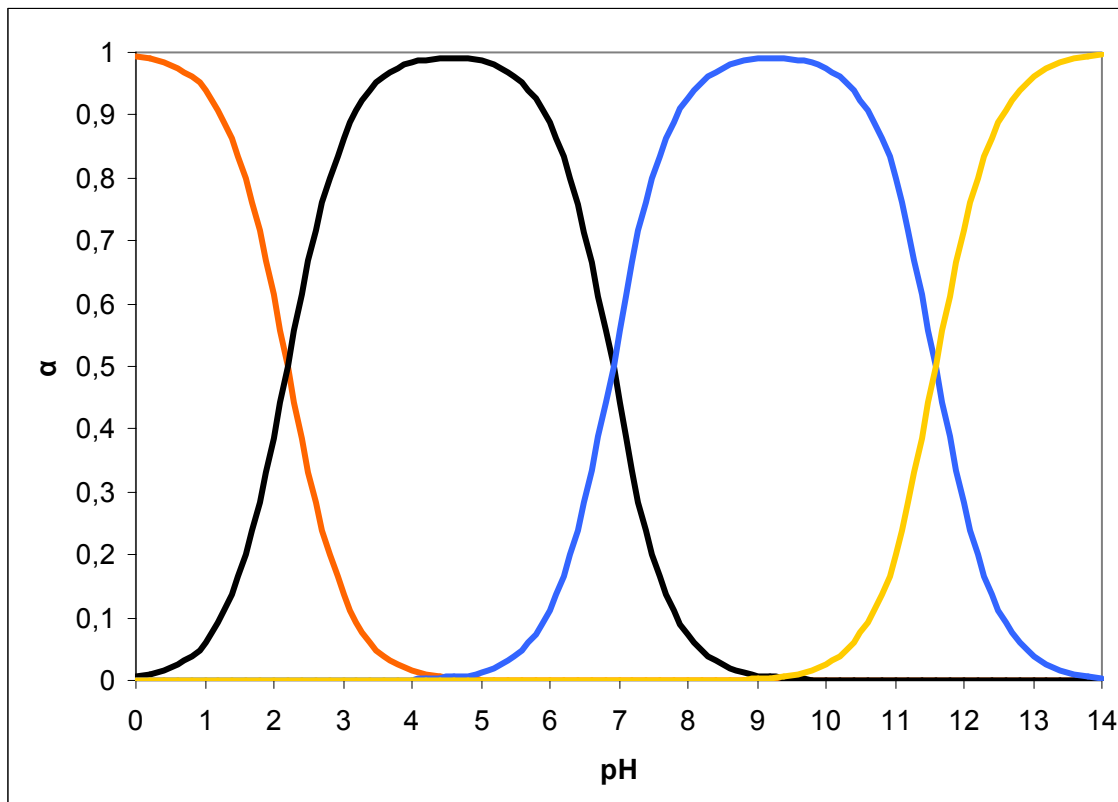
Logaritmický graf pro kyselinu arseničnou je znázorněn včetně všech tří systémových bodů na následujícím obrázku. Z takového grafu lze pak odečíst i tak nízké koncentrace, jako např. že při $pH = 1$ je koncentrace AsO_4^{3-} přibližně 10^{-20} , což bychom ze semilogaritmického grafu neodečetli. Naopak při odečítání podílů jednotlivých forem v rozmezí desítek % je přehlednější semilogaritmický graf.



Obr. 4. Závislost logaritmu koncentrace jednotlivých forem H₃AsO₄ na pH (logaritmický diagram).

Příklad 9

Podle disociačních konstant slabých kyselin uvedených v tabulce určete, které slabé kyselině patří následující semilogaritmický diagram a popište formy, kterým patří jednotlivé křivky. Jaký význam mají průsečíky sousedních křivek?



Obr. 5. Semilogaritmický diagram neznámé vícesytné kyseliny.

Řešení:

Vzhledem k tomu, že na obrázku jsou 4 distribuční křivky, jde o trojsytnou kyselinu. Anž bychom prováděli celý výpočet, je možné ji identifikovat podle průsečíků sousedních křivek. Pro všechny na tomto obrázku platí, že $\alpha \approx 50\%$, tj. koncentrace obou “sousedních” iontů se rovnají. V okolí těchto průsečíků jde vlastně o oblast pufru, kde forma s větším počtem vodíkových atomů je protonovým donorem (chová se jako slabá kyselina), druhá forma je protonovým akceptorem (chová se jako její sůl). Jak už bylo uvedeno v kapitole Pufrů, pro pH pufru, kde koncentrace slabé kyseliny a její soli se rovnají, platí Henderson – Hasselbachova rovnice:

$$pH = pK_A - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \approx pK_A$$

Odtud vyplývá, že druhá souřadnice těchto bodů (první je $\alpha = 50\%$ či 0,5) je vždy hodnota záporného dekadického logaritmu příslušné disociační konstanty (tj. pK_A). Podíváme-li se na obrázek z tohoto pohledu, x-ové souřadnice průsečíků nejlépe odpovídají pK_A hodnotám pro H_3AsO_4 , které jsou 2,19, 6,94 a 11,60.

Co se týče přiřazení jednotlivých forem kyseliny jednotlivým křivkám, úvaha je následující:

Disociace kyseliny probíhá podle níže uvedených rovnic, ze kterých vyplývá, že vysoká koncentrace H^+ iontů (nízké pH) bude výrazně potlačovat disociaci kyseliny, čímž budou v roztoku převládat její nedisociované formy. Naopak vysoká koncentrace OH^- iontů v roztoku bude podporovat vytrhávání protonu H^+ z molekuly kyseliny, čímž bude podporována její disociace, tzn. v silně alkalickém roztoku bude převládat forma AsO_4^{3-} . Proto jednotlivé křivky budou patřit postupně (zleva doprava) těmto formám: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ a AsO_4^{3-} .



Pozn.

Jak vyplývá z výše uvedeného, k přípravě pufrů je často výhodnější použít vícesytné slabé kyseliny než jednosytné slabé kyseliny, jelikož oblastí pH, při kterých pufr vykazuje maximální účinnost (tj. obsahy obou forem jsou stejné) je několik a pokrývají lépe větší část pH stupnice. Z této úvahy bylo odvozeno složení složitějších směsných pufrů, které lze použít s drobnými obměnami ve složení k pokrytí velké části pH stupnice, což by u jednoduchých pufrů založených na jednosytné kyselině možné nebylo. Příkladem je např. Brittonův- Robinsonův universální pufr pokrývající téměř celou škálu pH. Jeho základem jsou kyseliny H_3PO_4 , H_3BO_3 a kyselina octová, které se mísí ve vypočteném poměru s NaOH, aby bylo dosaženo požadovaného pH. Kyseliny byly voleny tak, aby jejich disociační konstanty (přesněji hodnoty pK_A) pokrývaly co největší oblast pH: H_3PO_4 – 2,16, 7,21 a 12,67, H_3BO_3 9,23 a HOAc 4,75.

3.6.2. Výpočet pH

Při výpočtu pH vícesytných slabých kyselin (či bází) se nejvíce využívá skutečnosti, že ve většině případů je rozdíl mezi jednotlivými disociačními konstantami K_1 a K_2 několik řádů. Za těchto okolností je možné příspěvek H^+ či OH^- iontů pocházejících z disociace druhého stupně zanedbat oproti disociaci prvního stupně, čímž se výpočet výrazně zjednoduší. Lze jej pak provést stejně jako v případě jakékoli jednosytné slabé kyseliny / báze, což bylo popsáno výše. Rozdíl pK_1 a pK_2 , při kterém je možné disociaci do druhého stupně zanedbat, by neměl být nižší než 1,5 (což splňuje většina běžných vícesytných kyselin).

Příklad 9	Vypočtete pH roztoku nikotinu (slabé dvojsytné báze), jsou-li jeho disociační konstanty $pK_{B1} = 6,0$ a $pK_{B2} = 10,9$. Celková analytická koncentrace je $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
------------------	---

Řešení:

Rozdíl mezi hodnotami disociačních konstant pK_1 a pK_2 je 4,9. Druhou disociaci lze v tomto případě zanedbat vůči první a výpočet provedeme pouze pomocí konstanty K_1 .

$$K_{B1} = 10^{-6}$$



t_0	$5 \cdot 10^{-4}$	0	0
t_{rov}	$5 \cdot 10^{-4} - x$	x	x

kde x odpovídá rozdisociovanému množství nikotinu.

$$K_B = \frac{[OH^-] \cdot [R-NH_3^+]}{[R-NH_2]} = \frac{x \cdot x}{5 \cdot 10^{-4} - x} = 1 \cdot 10^{-6}$$

Řešení tohoto příkladu by se značně zjednodušilo, kdyby bylo možné zanedbat x ve jmenovateli zlomku oproti hodnotě $5 \cdot 10^{-4}$, což lze učinit, je-li splněna podmínka:

$$c_{\text{báze}} > 100 \cdot K_B$$

Zde: $5 \cdot 10^{-4} > (100 \cdot 10^{-6} = 10^{-4})$, tj. v tomto případě je podmínka splněna.

$$K_B = \frac{x \cdot x}{5 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-6}$$

$x = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, což v tomto případě neodpovídá koncentraci H^+ , ale OH^- . Pak $\text{pOH} = 4,65$ a **pH = 9,35**.

pH roztoku nikotinu je 9,35.

Otázky:

1. Čím se liší hydrolyzující a nehydrolyzující sůl?
2. Jaké pH vykazuje pufr obsahující stejné koncentrace:
 - a) slabé kyseliny a její soli
 - b) slabé báze a její soli.
3. Co lze říci (bez výpočtu) o pH roztoku soli:
 - a) slabé báze a silné kyseliny
 - b) slabé kyseliny a silné báze
4. Jaký vliv na autodisociační rovnováhu deionizované vody má přídavek malého množství:
 - a) silné kyseliny
 - b) silné báze.
5. Jak získáme hodnotu hydrolytické konstanty hydrolyzujícího iontu (soli)?
6. Při jaké analytické koncentraci silné kyseliny či báze (stačí řádově) je potřeba při výpočtu pH zohlednit i příspěvek H^+ či OH^- iontů pocházejících z autodisociace vody a proč?

7. Máme obecnou trojsytnou kyselinu H_3R . Po ustavení rovnováhy budou tedy v roztoku přítomny formy H_3R , H_2R^- , HR^{2-} a R^{3-} . Která forma bude mít obecně největší zastoupení v silně kyselém a která naopak v silně alkalickém roztoku?
8. Čemu je roven součet všech rovnovážných koncentrací jednotlivých forem slabé vícesytné kyseliny v roztoku o daném pH a jaký je součet všech podílů jednotlivých forem (distribučních koeficientů) kyseliny α_i ?

NEŘEŠENÉ PŘÍKLADY – příklady k procvičení

Příklad 1

Sestrojte semilogaritmický koncentrační graf pro kyselinu uhličitou a odečtěte z něj přibližné pH, při kterém je rovnovážná koncentrace HCO_3^- maximální ($pK_1 = 6,38$ a $pK_2 = 10,32$). Dále sestrojte logaritmický koncentrační graf (pro $0,01 \text{ mol.dm}^{-3} H_2CO_3$) a s jeho použitím určete přibližně (řádově) koncentraci CO_3^{2-} při $pH = 2$.

Výsledky:

Nejvyšší podíl HCO_3^- je při pH cca 7, koncentrace CO_3^{2-} při $pH = 2$ je cca 10^{-12} .

Příklad 2

Sestrojte semilogaritmický koncentrační graf pro kyselinu ftalovou ($pK_1 = 2,95$ a $pK_2 = 5,41$) a odečtěte z něj přibližné procentuální podíly – distribuční koeficienty (či koncentrace pro $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ kyselinu ftalovou) jednotlivých forem při $pH=3$. Přibližné hodnoty podílů (koncentrací jednotlivých forem) odečtené z grafu ověřte přesným výpočtem.

Výsledky:

Procentuální podíly (koncentrace) jednotlivých forem $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ kyseliny ftalové při $pH = 3$ jsou:

$H_2R \dots 47,0\%$ ($0,00470 \text{ mol.dm}^{-3}$)
 $HR^- \dots 52,8\%$ ($0,00528 \text{ mol.dm}^{-3}$)
 $R^{2-} \dots 0,2\%$ ($0,00002 \text{ mol.dm}^{-3}$)

Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Hydrolyzující a nehydrolyzující sůl
- Henderson-Hasselbachova rovnice
- Logaritmické a semilogaritmické koncentrační grafy, systémové body
- Distribuční koeficient slabé vícesytné kyseliny

Použitá a doporučená literatura:

- [1] **Fernando, Q., Ryan, M.D.:** Calculations in analytical chemistry. New York 1982.
- [2] **Christian, G. D.:** Analytical chemistry. 5th Ed., New York : John Wiley and Sons, 1994.
- [3] **Klika, Z., Praus, P.:** Analytická chemie I. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. ISBN 80-248-0164-7.
- [4] **Freiser, H.:** Calculations in analytical chemistry – a spreadsheet approach. CRC Press, 1992.
- [5] **de Levie, R.:** Aqueous acid-base equilibria and titrations. Oxford University Press 1999
- [6] **Kotouček, M.:** Příklady z analytické chemie., 3. vydání, Olomouc: Univerzita Palackého, 1992.
- [7] **Berka, A., Feltl, L., Němec, I.:** Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Praha: SNTL, 1985.
- [8] **Pánek, P. a kol.:** Základní výpočty v analytické chemii. Ostrava : Ostravská univerzita, 1997.
- [9] **Fogl, J., Volka, K.:** Analytické tabulky. VŠCHT Praha, FCHI, 1995. ISBN 80-7080-237-5.
- [10] **de Levie, R.:** How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis. Cambridge University Press 2001. ISBN 0521-64282-5.

4. KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

Členění kapitoly:

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

4.1. Konsektivní konstanty stability – více­stupňové rovnováhy

4.1.1. Semilogaritmický koncentrační diagram

4.1.2. Logaritmický koncentrační diagram

4.2. Vliv vedlejších reakcí na komplexotvornou rovnováhu

Čas potřebný ke studiu: 240-300 minut

(bez času potřebného k řešení příkladů na procvičení)

Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Připomenete si, jak je definována konstanta stability a nestability komplexu
- Pomocí těchto vztahů budete umět přepočítávat hodnoty z tabulek (např. pK_{dis}) na hodnoty konstant stability
- Pomocí hodnot konstant stability dokážete vypočítat rovnovážné koncentrace jednotlivých forem v roztoku
- U více­stupňových rovnováh pochopíte význam distribučních koeficientů a budete je umět vypočítat
- Naučíte se konstruovat logaritmické a semilogaritmické koncentrační diagramy popisující distribuci jednotlivých forem v roztoku v závislosti na koncentraci ligandu
- Uvědomíte si, které typy vedlejších reakcí mohou ovlivňovat komplexotvornou rovnováhu
- Pochopíte význam a využití podmíněné konstanty stability komplexu a budete vědět, jak ji vypočítat
- U složitějších komplexotvorných rovnováh budete umět pomocí závislosti podmíněných konstant stability na pH umět vybrat oblast pH, kde je studovaná komplexní látka nejstabilnější.

Výklad

4. KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

Řada analytických reakcí je založena na tvorbě komplexních sloučenin. Z hlediska využití těchto reakcí v analytické chemii má klíčový význam posunutí rovnováhy ve prospěch tvorby produktu (komplexní látky).

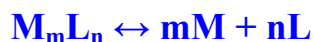
Ustavení komplexní rovnováhy lze obecně popsat rovnicí:



Rovnovážnou konstantou této reakce je konstanta stability komplexu β dána rovnicí:

$$\beta = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n}$$

Zatímco **konstanta stability komplexu je rovnovážnou konstantou rovnice vzniku komplexní látky**, lze pevnost vazeb v této látce popsat rovněž konstantou nestability K_{dis} odpovídající disociaci komplexní látky podle rovnice:



$$K_{dis} = \frac{[M]^m \cdot [L]^n}{[M_m L_n]}$$

Z uvedeného tedy vyplývá:

$$K_{dis} = \frac{1}{\beta}$$

Konstanty stability či nestability (disociační konstanty komplexů) jsou vzhledem k tomu, že se mění v rozmezí mnoha řádů, uváděny v tabulkách obvykle ve formě jejich logaritmů či záporných logaritmů.

***Pozn.** Je-li např. pro komplexní látku ML_n dekadický logaritmus konstanty stability $\log \beta = 3,36$, v tabulkách lze často najít označení $pK_{dis} = 3,36$ (což je vzhledem k výše uvedeným vztahům totéž).*

Příklad 1	Určete složení roztoku v rovnováze, smícháme-li 20 ml roztoku Fe^{2+} (o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) a 20 ml roztoku 1,10-fenantrolinu (o koncentraci $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$)? Příklad řešte za podmínky vzniku jediného komplexu $Fe(fen)_3$, kde $pK_{dis} = 20,0$.
------------------	---

Řešení:

	Fe	+	3 fen	↔	Fe(fen) ₃
	20 ml		20 ml		0
	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$		$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$		0
t₀	$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$		0
t_{rov}	$5 \cdot 10^{-4} - x$		$5 \cdot 10^{-3} - 3x$		x
(subst. y = 0,01-x)	y		$3,5 \cdot 10^{-3} + 3y$		$5 \cdot 10^{-4} - y$

Je-li $pK_{dis} = 20$, disociační konstanta komplexu je $K_{dis} = 10^{-20}$. Jelikož rovnovážnou konstantou děje, kdy dochází ke vzniku komplexu (viz uvedená chemická rovnice) je konstanta stability β , která je převrácenou hodnotou konstanty disociační, platí, že $\beta = 10^{20}$.

Jelikož x bylo zvoleno jako zreagované množství Fe, vzhledem k velmi vysoké rovnovážné konstantě reakce (10^{20}) se bude toto množství blížit hodnotě $5 \cdot 10^{-4}$. Pak jej vůči stejnému množství nelze zanedbat. Proto byla zavedena substituce, a to tak, že y bylo zvoleno

jako zůstatková koncentrace Fe v rovnováze, která se za těchto okolností blíží 0. Pak ji lze zanedbat oproti hodnotě $5 \cdot 10^{-4}$ a lze zanedbat i $3y$ oproti $3,5 \cdot 10^{-3}$. Proto platí:

$$\beta = 10^{20} = \frac{[Fe(fen)_3]}{[Fe] \cdot [fen]^3} = \frac{x}{(5 \cdot 10^{-4} - x)(5 \cdot 10^{-3} - 3x)^3} = \frac{5 \cdot 10^{-4} - y}{y(3,5 \cdot 10^{-3} + 3y)^3}$$

$$10^{20} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{y \cdot (3,5 \cdot 10^{-3})^3}$$

Odtud $y = 1,17 \cdot 10^{-16} \text{ mol.dm}^{-3}$, což odpovídá zůstatkové koncentraci Fe v roztoku v rovnováze.

Koncentrace jednotlivých složek v rovnováze budou tedy následující:

$$[Fe] = y = 1,17 \cdot 10^{-16} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[fen] = 3,5 \cdot 10^{-3} + 3y = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[Fe(fen)_3] = 5 \cdot 10^{-4} - y = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Jelikož se koncentrace kovů i ligandů pohybují obvykle v rozmezí mnoha řádů, vžilo se praktické označení $pM = -\log [M]$ či $pL = -\log [L]$. V tomto případě bychom získali $pFe = 15,9$.

Příklad 2

Kov M reaguje s ligandem L podle obecné rovnice $M + L \leftrightarrow ML$, konstanta stability komplexu $\beta = 2 \cdot 10^3$. Výchozí koncentrace M a L v roztoku jsou 0,02 a 0,05 mol .dm⁻³. Pokud by za těchto podmínek byla tvorba komplexu ML použita pro analytické stanovení, určete, kolik % kovu M by za těchto podmínek nebylo vázáno do komplexu ML.

Řešení:

	<u>M</u>	+	<u>L</u>	\leftrightarrow	<u>ML</u>	
t_0	0,02		0,05		0	
t_{rov}	0,02-x		0,05-x		x	(x je zreagované množství látky M a L)

$$\beta = 2 \cdot 10^3 = \frac{x}{(0,02 - x)(0,05 - x)}$$

Vzhledem k velikosti konstanty stability komplexu β (rovnovážné konstanty reakce), která není větší než 10^6 , nelze jednoznačně předpokládat, že x se bude výrazně blížit 0,02 či 0. (Rovnováha sice bude posunuta *spíše* ve prospěch tvorby komplexu ML, avšak tento posun není natolik jednoznačný, abychom i po zanedbání x získali přesný výsledek). Pak ani zavedení substituce by tento problém nevyřešilo a příklad budeme tedy řešit kvadratickou rovnicí.

$$2000 x^2 - 141 x + 2 = 0$$

Řešením získáme dva kořeny $x_1 = 0,0508$ a $x_2 = 0,0196 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Vzhledem v výchozí koncentraci kovu M $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nemá kořen $x_1 = 0,0508$ fyzikální smysl (jde o zreagované množství M), do dalších výpočtů použijeme tedy pouze kořen $x_2 = 0,0196 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

V rovnováze tedy bude mít roztok následující složení:

$$[\text{M}] = 0,02 - 0,0196 = 0,0004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{L}] = 0,05 - 0,0196 = 0,0304 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{ML}] = 0,0196 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Podíl množství kovu M, které zůstane v roztoku v rovnováze z jeho celkového (původního) množství tedy činí:

$$\%M = \frac{0,0004}{0,02} \cdot 100\% = 2\%$$

Do komplexu ML by nebylo vázáno 2% výchozího množství stanovovaného kovu M.

4.1. Konsektivní konstanty stability – víceúpňové rovnováhy

Podobně jako disociační rovnováha slabých kyselin, může i tvorba komplexních látek probíhat na několika úpňích. Tvorbu komplexní látky ML_2 lze zapsat celkovou (sumární) rovnici, která je charakterizována **celkovou konstantou stability β** :



Výše uvedená sumární reakce však odpovídá dvěma dílčím dějům popsáným **dílčimi (konsektivními) konstantami stability k_1 a k_2** :



V literatuře je obvyklé označení:

$$\beta_1 = k_1$$

$$\beta_2 = k_1 \cdot k_2 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} = \beta$$

Obecně tedy platí, že

$$\beta_n = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_n$$

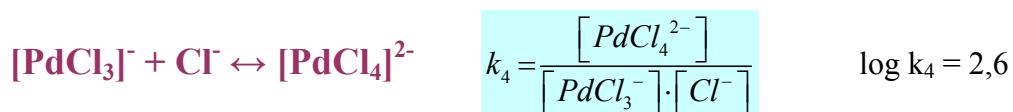
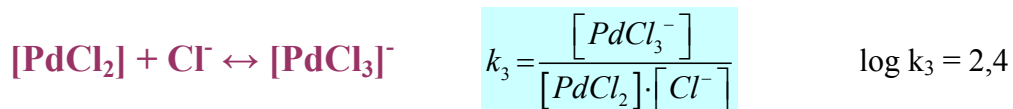
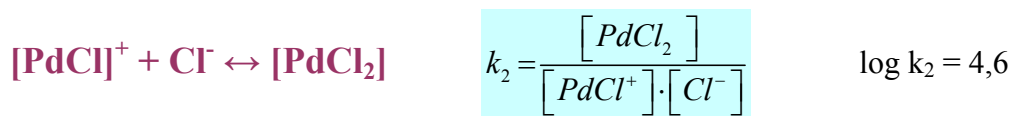
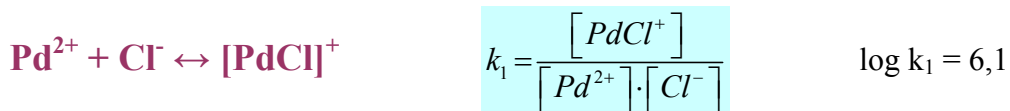
Pozn.

Pro komplexní sloučeniny je typický centrální atom kovu, který je akceptorem elektronového páru, na kterém jsou vázány donory elektronového páru, tzv. ligandy. Z tohoto pohledu lze centrální atom považovat za polyfunkční Lewisovu kyselinu a ligandy za Lewisovu bázi. Na základě této úvahy lze vysledovat jistou analogii vícedonorových komplexů se slabými vícesytnými kyselinami. Tato analogie bude patrná např. z následujícího příkladu.

Příklad 3	<p>Odvoďte vztahy pro výpočet distribučních koeficientů α jednotlivých složek v roztoku obsahujícím Pd^{2+} a Cl^- ionty. Dále sestrojte semilogaritmický a logaritmický koncentrační diagram v závislosti na koncentraci Cl^- iontů (vyjádřené jako pCl).</p> <p>$\log k_1(\text{PdCl}^+) = 6,1$; $\log k_2(\text{PdCl}_2) = 4,6$; $\log k_3(\text{PdCl}_3^-) = 2,4$ a $\log k_4(\text{PdCl}_4^{2-}) = 2,6$.</p>
------------------	--

Řešení:

Tvorbu komplexních sloučenin Pd^{2+} s chloridovými ionty lze popsat rovnicemi:



Podobně jako u vícesytných kyselin lze podíly jednotlivých forem v rovnováze vyjádřit pomocí distribučních koeficientů α :

$$\begin{aligned}\alpha_{Pd} &= \frac{[Pd^{2+}]}{[Pd^{2+}] + [PdCl^+] + [PdCl_2] + [PdCl_3^-] + [PdCl_4^{2-}]} \\ &= \frac{[Pd^{2+}]}{[Pd^{2+}] \left(1 + \frac{[PdCl^+]}{[Pd^{2+}]} + \frac{[PdCl_2]}{[Pd^{2+}]} + \frac{[PdCl_3^-]}{[Pd^{2+}]} + \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}]} \right)} \\ &= \frac{1}{1 + k_1 [Cl^-] + k_1 k_2 [Cl^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [Cl^-]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 [Cl^-]^4}\end{aligned}$$

$$\alpha_{Pd} = \frac{1}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{PdCl} &= \frac{[PdCl^+]}{[Pd^{2+}] + [PdCl^+] + [PdCl_2] + [PdCl_3^-] + [PdCl_4^{2-}]} \\ &= \frac{[PdCl^+]}{[PdCl^+] \left(1 + \frac{[Pd^{2+}]}{[PdCl^+]} + \frac{[PdCl_2]}{[PdCl^+]} + \frac{[PdCl_3^-]}{[PdCl^+]} + \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[PdCl^+]} \right)} \\ &= \frac{k_1 [Cl^-]}{1 + k_1 [Cl^-] + k_1 k_2 [Cl^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [Cl^-]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 [Cl^-]^4}\end{aligned}$$

$$\alpha_{PdCl} = \frac{\beta_1 [Cl^-]}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{PdCl_2} &= \frac{[PdCl_2]}{[Pd^{2+}] + [PdCl^+] + [PdCl_2] + [PdCl_3^-] + [PdCl_4^{2-}]} \\ &= \frac{k_1 k_2 [Cl^-]^2}{1 + k_1 [Cl^-] + k_1 k_2 [Cl^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [Cl^-]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 [Cl^-]^4}\end{aligned}$$

$$\alpha_{PdCl_2} = \frac{\beta_2 [Cl^-]^2}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{PdCl_3} &= \frac{[PdCl_3^-]}{[Pd^{2+}] + [PdCl^+] + [PdCl_2] + [PdCl_3^-] + [PdCl_4^{2-}]} \\ &= \frac{k_1 k_2 k_3 [Cl^-]^3}{1 + k_1 [Cl^-] + k_1 k_2 [Cl^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [Cl^-]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 [Cl^-]^4}\end{aligned}$$

$$\alpha_{PdCl_3} = \frac{\beta_3 [Cl^-]^3}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4}$$

$$\alpha_{PdCl_4} = \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}] + [PdCl^+] + [PdCl_2] + [PdCl_3^-] + [PdCl_4^{2-}]} =$$

$$= \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 [Cl^-]^4}{1 + k_1 [Cl^-] + k_1 k_2 [Cl^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [Cl^-]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 [Cl^-]^4}$$

$$\alpha_{PdCl_4} = \frac{\beta_4 [Cl^-]^4}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4}$$

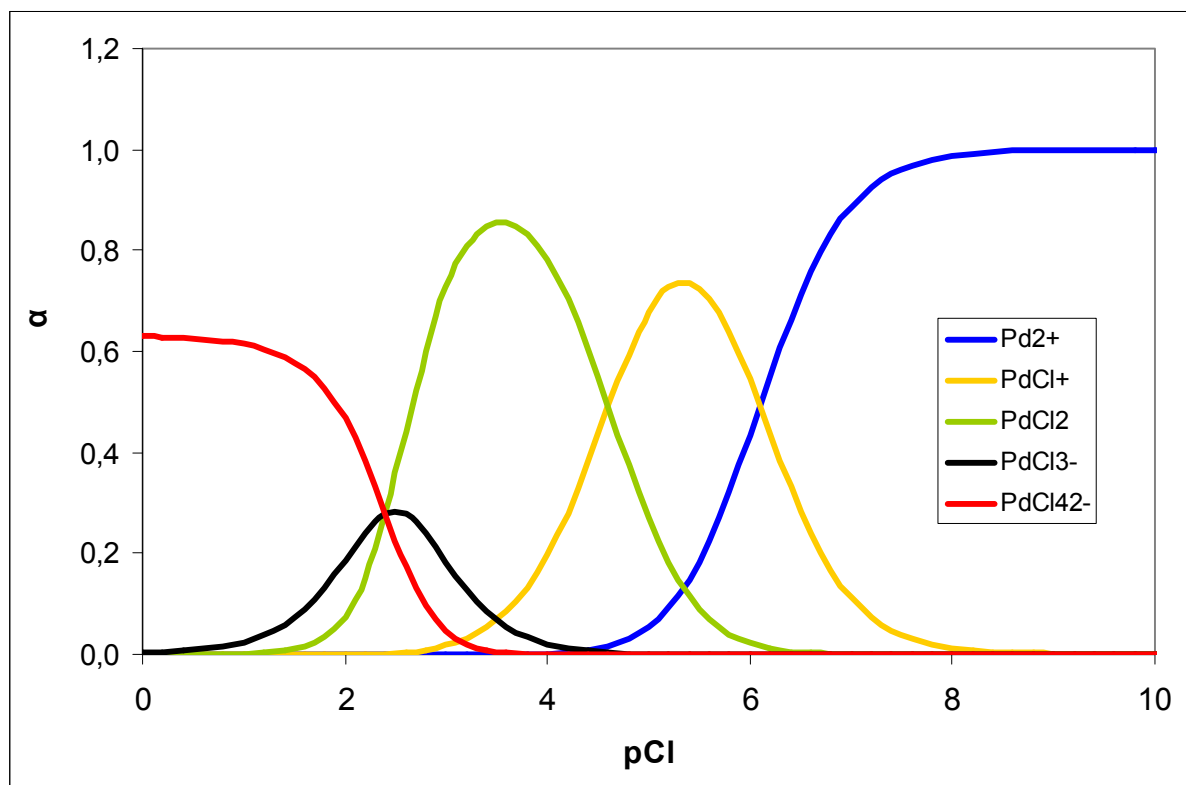
Jak vyplývá z výše uvedených vztahů, podíly jednotlivých forem v roztoku jsou určovány pouze koncentrací ligandu (chloridových iontů), jelikož hodnoty dílčích konstant stability se s koncentrací nemění.

Podobně jako byly konstruovány semilogaritmické a logaritmické závislosti distribučních koeficientů α či koncentrace na pH u vícesytných kyselin, lze pro názornost tyto semilogaritmické grafy konstruovat i případě komplexotvorných rovnováh - pouze s tím rozdílem, že na vodorovné ose se místo pH (tj. $-\log [H^+]$) vynáší pL (čili $-\log [L]$).

4.1.1. Semilogaritmický koncentrační diagram

K výpočtům a ke konstrukci grafu lze s výhodou použít např. Excel. A podobně jako u vícesytných kyselin, do prvního sloupce navolíme hodnoty pCl od 0 do 10 po 0,1-0,2. Do vedlejšího sloupce je výhodné z těchto hodnot vypočíst tomu odpovídající koncentraci chloridových iontů ($[Cl^-] = 10^{-pCl}$). Před vlastním výpočtem jednotlivých hodnot α je praktické rovněž zvláště si připravit sloupec s odpovídajícími hodnotami jmenovatele zlomků pro výpočet hodnot α , jelikož je pro všechny zlomky stejný. Jeho hodnotu lze pak použít při následném výpočtu jednotlivých distribučních koeficientů α v dalších sloupcích, čímž se výpočtové vzorce výrazně zjednoduší.

Do semilogaritmického grafu pak vynášíme vypočtené hodnoty α všech pěti forem (každou jako samostatnou datovou řadu) v závislosti na pCl . Tímto způsobem byl získán následující graf – Obr.6.



Obr. 6. Distribuce jednotlivých forem v roztoku obsahujícím Pb^{2+} a Cl^- ionty na koncentraci Cl^- iontů (pCl) - semilogaritmický diagram.

Z uvedeného diagramu vyplývá, že s rostoucí koncentrací Cl^- v roztoku (levá část grafu neboť jde o záporné logaritmy!) se rovnováha posouvá ve prospěch tvorby komplexů s více chloridy v molekule. A naopak – je-li chloridových iontů v roztoku méně (pravá část grafu), pak ze všech možných forem Pd v roztoku jednoznačně převládá Pd^{2+} , tj. iont Pd^{2+} bez koordinovaných chloridových iontů v molekule.

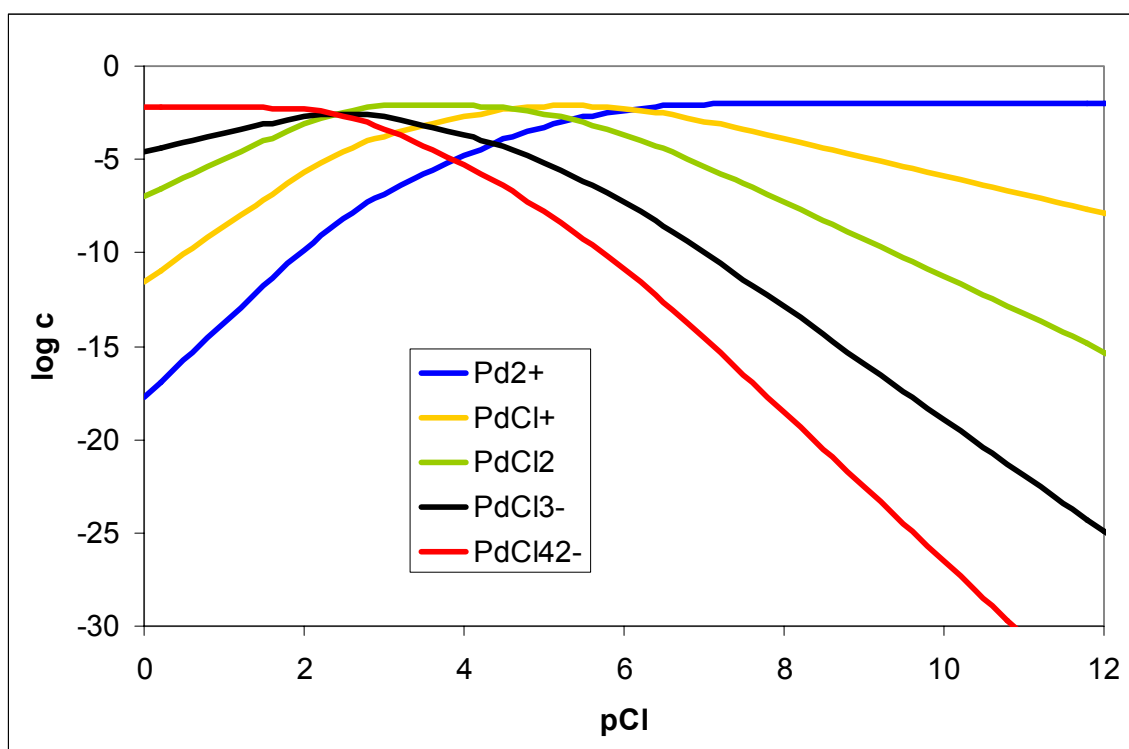
Při velice nízkých hodnotách α se však stává tento graf málo přehledný a podobně jako u vícesytných kyselin bývá výhodnější pro celkový přehled u velmi nízkých koncentrací (přes několik řádů) použít logaritmický koncentrační diagram.

4.1.2. Logaritmický koncentrační diagram

Tento graf sestojíme např. pro celkovou analytickou koncentraci palladia $c_{Pd} = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Ke konstrukci logaritmického grafu použijeme výpočtovou tabulku v Excelu, kterou jsme si již připravili pro semilogaritmický diagram. Je však potřeba doplnit sloupce, ve kterých provedeme přepočet již vypočtených hodnot α všech pěti forem na jejich koncentrace (např. $[PdCl^+] = \alpha_{PdCl^+} \cdot 0,01$); z těchto koncentrací pak vypočteme dekadické logaritmy.

Získaný logaritmický graf je znázorněn na následujícím obrázku. Hlavní výhoda tohoto typu grafu vyplývá z následující úvahy. Např. při $pH = 10$ na semilogaritmickém grafu všechny podíly (kromě Pd^{2+}) není možné odečíst přesněji než jako $= 0$, zato na logaritmickém grafu jsou přehledně znázorněny koncentrace jednotlivých forem (lišící se mezi sebou v rozmezí cca 4-6 řádů), zde není problém odečíst i tak malé koncentrace jako 10^{-20} nebo 10^{-25} .

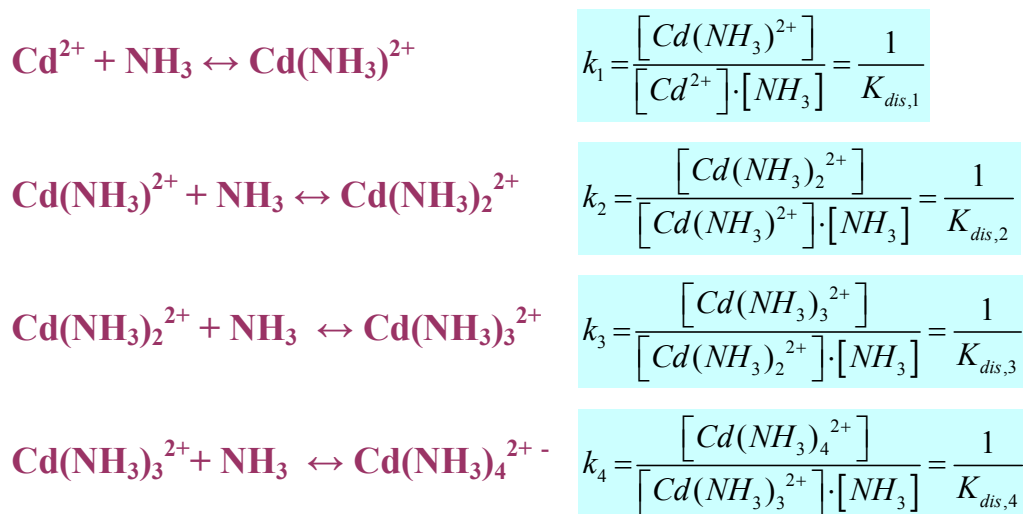


Obr. 7. Závislost logaritmu koncentrace jednotlivých forem v roztoku obsahujícím Pb^{2+} a Cl^- na koncentraci Cl^- iontů (pCl) v roztoku (logaritmický diagram).

Příklad 4	Vypočtete rovnovážné koncentrace jednotlivých forem v roztoku obsahujícím celkovou analytickou koncentraci kadmia $c_{Cd} = 0,05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Cd}^{2+}$ a rovnovážnou koncentraci amoniaku $[NH_3] = 0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$. $pK_{dis,1} = 2,51$, $pK_{dis,2} = 1,96$, $pK_{dis,3} = 1,30$ a $pK_{dis,4} = 0,79$.
------------------	---

Řešení:

Tvorbu komplexních sloučenin Cd s amoniakem lze popsat rovnicemi:



Jelikož ve výše odvozených rovnicích pro výpočet jednotlivých forem figurují konstanty stability k_i , vypočteme je z disociačních konstant komplexů $K_{dis,i}$. V této fázi je potřeba důsledně rozlišovat **dílčí konstanty stability (k_1 , k_2 , k_3 a k_4) a dílčí konstanty disociační $K_{dis,1}$, $K_{dis,2}$, $K_{dis,3}$ a $K_{dis,4}$** , protože platí:

$$K_{dis,1} = \frac{1}{k_1} \Rightarrow pK_{dis,1} = \log k_1$$

$$K_{dis,2} = \frac{1}{k_2} \Rightarrow pK_{dis,2} = \log k_2$$

$$K_{dis,3} = \frac{1}{k_3} \Rightarrow pK_{dis,3} = \log k_3$$

$$K_{dis,4} = \frac{1}{k_4} \Rightarrow pK_{dis,4} = \log k_4$$

jsou hodnoty dílčích konstant stability (rovnovážných konstant rovnic vzniku jednotlivých komplexů) následující:

$$k_1 = 10^{2,51} = 323,594$$

$$k_2 = 10^{1,96} = 91,201$$

$$k_3 = 10^{1,30} = 19,953$$

$$k_4 = 10^{0,79} = 6,166.$$

Pro výpočet použijeme vztahy pro jednotlivé hodnoty α odvozené v příkladu 3 (pro komplexy Pd s chloridovými ionty). Vzhledem k tomu, že jmenovatel ($D = \text{denominator}$) je ve všech těchto zlomcích totožný, je praktické vypočítat jej zvlášť a pak jen dosazovat vypočtenou hodnotu při výpočtu podílů α .

$$D = 1 + k_1 [NH_3] + k_1 k_2 [NH_3]^2 + k_1 k_2 k_3 [NH_3]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 [NH_3]^4 = 11766,19$$

$$\alpha_{Cd} = \frac{1}{D} = 8,5 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd} \cdot c_{Cd} = 8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 = 4,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\alpha_{Cd(NH_3)} = \frac{k_1 [NH_3]}{D} = 5,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[Cd(NH_3)^{2+}] = \alpha_{Cd(NH_3)} \cdot c_{Cd} = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\alpha_{Pd(NH_3)_2} = \frac{k_1 k_2 [NH_3]^2}{D} = 0,10033$$

$$[Cd(NH_3)_2^{2+}] = \alpha_{Cd(NH_3)_2} \cdot c_{Cd} = 5,016 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\alpha_{Pd(NH_3)_3} = \frac{k_1 k_2 k_3 [NH_3]^3}{D} = 0,40036$$

$$[Cd(NH_3)_3^{2+}] = \alpha_{Cd(NH_3)_3} \cdot c_{Cd} = 0,02002 \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\alpha_{Pd(NH_3)_4} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 [NH_3]^4}{D} = 0,49372$$

$$[Cd(NH_3)_4^{2+}] = \alpha_{Cd(NH_3)_4} \cdot c_{Cd} = 0,02468 \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

Provedeme-li součet všech podílů α , jejich součet je roven 1; suma všech koncentrací jednotlivých forem obsahujících Cd je rovna celkové analytické koncentraci Cd v roztoku, tj. $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$\sum \alpha_i = 0,999995 \approx 1,0$$

$$\sum c_i = 0,49995 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \approx 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = c_{Cd}$$

Pozn.

Výpočet lze samozřejmě provést dosazením předem vypočtených hodnot k_i (jak bylo naznačeno výše), ale menší chyby v důsledku zaokrouhlování a také celkového urychlení rutinního výpočtu lze dosáhnout dosazením hodnot k_i přímo ve formě mocnin, tj. např.

$$k_1 k_2 k_3 k_4 = 10^{2,51} \cdot 10^{1,96} \cdot 10^{1,30} \cdot 10^{0,79} = 10^{6,56}$$

Další možností je použít výpočet pomocí hodnot β_i , čímž se celý výpočet také zjednoduší:

$$\beta_1 = k_1 = 10^{2,51} = 323,59$$

$$\beta_2 = k_1 \cdot k_2 = 10^{4,47} = 29512,09$$

$$\beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 = 10^{5,77} = 588843,7$$

$$\beta_4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = 10^{6,56} = 3630780,5.$$

4.2. Vliv vedlejších reakcí na komplexotvornou rovnováhu

Rovnováhu, jejíž ovlivnění dalšími vlivy budeme studovat, zapíšeme např. rovnicí:



$$\beta = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

Předpokládejme dva možné způsoby ovlivnění této komplexotvorné rovnováhy:

1) kov M bude tvořit komplexy (kromě uvedeného ligandu L) také s konkurenčním ligandem X, a to MX, MX₂, MX₃ a MX₄ (koordinací číslo 4 je u komplexních sloučenin jedno z nejčastějších).

2) ligand L bude např. aniont slabé vícesytné kyseliny a bude podléhat postupné protonizaci na HL, H₂L, H₃L a H₄L (čtyřstupňová protonizace byla zvolena záměrně kvůli podobnosti s EDTA).

Pak pro celkovou hmotovou bilanci kovu M v roztoku platí:

$$c_M = [M] + [ML] + [MX] + [MX_2] + [MX_3] + [MX_4]$$

a podobně celkovou hmotovou bilanci ligandu L v roztoku lze zapsat rovnicí:

$$c_L = [L] + [ML] + [HL] + [H_2L] + [H_3L] + [H_4L]$$

Označme **koncentraci kovu M v roztoku ve všech formách kromě ML jako $(c)_M$** . Pak platí:

$$[M] = (c)_M \cdot \alpha_M$$

Podobně bude-li **koncentrace ligandu L v roztoku ve všech formách kromě ML označena jako $(c)_L$** , pak:

$$[L] = (c)_L \cdot \alpha_L$$

Koeficienty α_M a α_L vyjadřují podíly koncentrace M či L (ve formách M a L tvořící komplex ML) z celkové koncentrace všech forem M či L (**kromě ML!**) v roztoku; v této souvislosti jde o tzv. **koeficienty vedlejších reakcí**.

Vztahy pro výpočet **koeficientů vedlejších reakcí α** odpovídají rovnicím odvozeným v kapitole 3.6. (pro α_L) a v kapitole 4.1. (pro α_M). Proto pro podíl kovu M nevázaného do žádného komplexu s X (z jeho celkového množství v roztoku, které není vázáno v ML), platí:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{(c)_M} = \frac{[M]}{[M] + [MX] + [MX_2] + [MX_3] + [MX_4]} = \frac{1}{1 + k_1[X] + k_1k_2[X]^2 + k_1k_2k_3[X]^3 + k_1k_2k_3k_4[X]^4}$$

kde k_1 - k_4 jsou dílčí konstanty stability komplexů MX, MX_2 , MX_3 a MX_4 .

Pro podíl ligandu ve formě L (ze všech forem v roztoku kromě ML) platí vztah:

$$\alpha_L = \frac{[L]}{(c)_L} = \frac{[L]}{[L] + [HL] + [H_2L] + [H_3L] + [H_4L]} =$$

$$= \frac{k_{A1}k_{A2}k_{A3}k_{A4}}{[H]^4 + k_{A1}[H]^3 + k_{A1}k_{A2}[H]^2 + k_{A1}k_{A2}k_{A3}[H] + k_{A1}k_{A2}k_{A3}k_{A4}}$$

kde k_{A1} - k_{A4} jsou dílčí disociační konstanty kyselin HL, H₂L, H₃L a H₄L.

Zahrneme-li výše uvedené vztahy pro koeficienty vedlejších reakcí do rovnice pro konstantu stability komplexu ML, získáme:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} = \frac{[ML]}{(c)_M \cdot \alpha_M \cdot (c)_L \cdot \alpha_L}$$

Odtud pak

$$\beta \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L = \frac{[ML]}{(c)_M \cdot (c)_L} = \beta'$$

kde **β'** je tzv. **podmíněná konstanta stability komplexu ML**. Jsou v ní zahrnuty i vlivy vedlejších rovnováh, a tedy lépe popisuje podmínky v reálném roztoku nežli konstanta stability β uváděná v tabulkách.

Pozn.

V této kapitole je potřeba důsledně rozlišovat označení c_M a $c(M)$, stejně tak i c_L a $c(L)$. První označení vyjadřuje celkovou koncentraci M či L v roztoku, do které se započítávají veškeré formy, které jsou v něm přítomny. Označení $c(M)$ či $c(L)$ vyjadřuje vždy součet všech koncentrací všech forem M či L v roztoku, avšak s výjimkou koncentrace [ML].

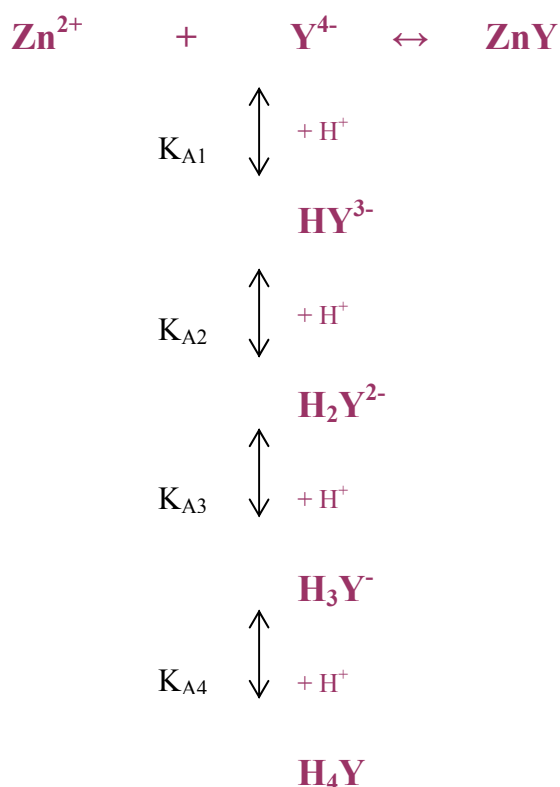
Příklad 5

Vypočítejte podmíněnou konstantu stability komplexu ZnY při stanovení Zn chelatometricky pomocí EDTA při pH = 9,5.

$\log \beta$ (ZnY) = 16,26; pH = 9,5; konstanty acidity EDTA: $pK_{A,1} = 1,99$, $pK_{A,2} = 2,67$, $pK_{A,3} = 6,16$ a $pK_{A,4} = 10,26$.

Řešení:

V tomto příkladu jde o ovlivnění studované komplexotvorné rovnováhy při tvorbě komplexu Zn s EDTA pomocí protonizačních rovnováh EDTA (slabá čtyřsytná kyselina). Vzhledem k tomu, že distribuce forem EDTA se mění v závislosti na pH, bude pH ovlivňovat i pevnost ZnY komplexu, což je patrné z následujícího schématu. Tato změna pevnosti komplexu se odrazí v jeho podmíněné konstantě stability, která se v důsledku uvedených skutečností bude lišit od tabulkové (zadané) hodnoty. Cílem tohoto příkladu je tuto podmíněnou konstantu vypočítat.



(Vliv pH)

Prvním krokem tedy bude vypočítat, jaký podíl z celkového množství EDTA bude za daných podmínek v roztoku (pro pH = 9,5) přítomen ve formě, která tvoří komplexní sloučeninu se Zn. Použijeme známého vztahu:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{k_{A1}k_{A2}k_{A3}k_{A4}}{[H]^4 + k_{A1}[H]^3 + k_{A1}k_{A2}[H]^2 + k_{A1}k_{A2}k_{A3}[H] + k_{A1}k_{A2}k_{A3}k_{A4}}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{8,30 \cdot 10^{-22}}{9,972 \cdot 10^{-39} + 0,0102 \cdot 3,155 \cdot 10^{-29} + 2,18 \cdot 10^{-5} \cdot 9,99 \cdot 10^{-20} + 1,51 \cdot 10^{-11} \cdot 3,16 \cdot 10^{-10} + 8,30 \cdot 10^{-22}}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{8,30 \cdot 10^{-22}}{5,60 \cdot 10^{-21}} \cdot 100\% = 14,8\%$$

Vypočtená hodnota α_Y udává, že při pH = 9,5 bude v roztoku 14,8% celkového analytického množství EDTA přítomno ve formě, která tvoří komplex se Zn.

Takto získanou hodnotu α_Y pak použijeme přímo pro výpočet podmíněné konstanty stability ZnY, kterou označíme jako β' (na rozdíl od β , což je tabulková hodnota konstanty stability stejné komplexní látky):

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{Y^{4-}} = 10^{16,26} \cdot 0,148 = 2,69 \cdot 10^{15}$$

$$\log \beta' = 15,43$$

Pozn.

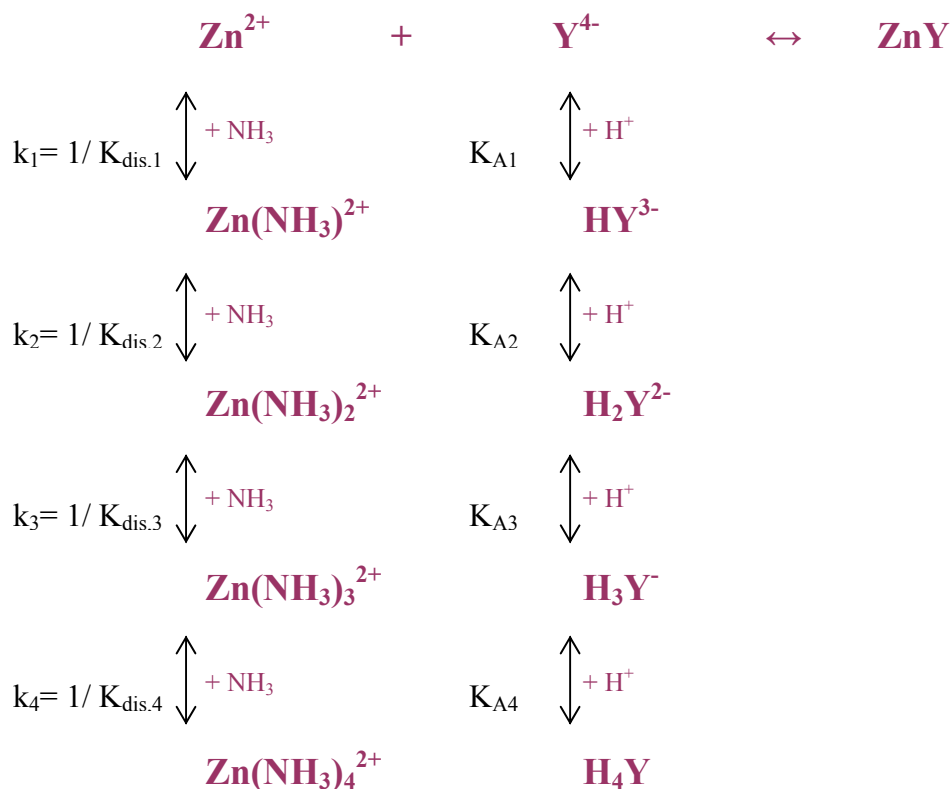
Zadaná (tabulková) hodnota logaritmu konstanty stability komplexu ZnY (tj. 16,26) je vyšší než hodnota logaritmu podmíněné konstanty stability stejné látky vypočtená pro pH=9,5 (15,43). Odtud vyplývá, že pevnost komplexu ZnY je v tomto reálném roztoku snížena, protože významná část EDTA se v systému vyskytuje také v jiných formách, které komplexy se Zn netvoří.

Příklad 6	<p>Vypočítejte podmíněnou konstantu stability komplexu ZnY z předchozího příkladu (tj. opět při pH = 9,5) za předpokladu, že v roztoku je přítomen rovněž NH₃ o rovnovážné koncentraci 0,01 mol.dm⁻³.</p> <p>Pro disociační konstanty komplexů Zn s NH₃ platí: $pK_{dis,1} = 2,18$, $pK_{dis,2} = 2,25$, $pK_{dis,3} = 2,31$ a $pK_{dis,4} = 1,96$.</p>
------------------	---

Řešení:

Vzájemná souvislost jednotlivých rovnovážných dějů, které je potřeba zahrnout do výpočtu, je patrná z následujícího schématu. Není zde záměrně uvedena rovnováha

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+$; příklad je koncipován tak, že zadána byla již rovnovážná koncentrace NH_3 , nikoli koncentrace NH_3 celková (analytická). Podíl formy NH_3 z celkového množství NH_3 v roztoku tedy počítat nemusíme.



(Vliv obsahu NH_3 v roztoku)

(Vliv pH)

Vzhledem k tomu, že hodnotu α_Y již máme vypočtenou v předešlém příkladě (což zohledňuje vliv pH na rovnováhu EDTA), zbývá dopočítat α_{Zn} , čímž zohledníme vliv přidavku NH_3 do tohoto roztoku a tvorbu konkurenčních komplexů Zn.

$$\alpha_{\text{Zn}} = \frac{1}{1 + k_1 [\text{NH}_3] + k_1 k_2 [\text{NH}_3]^2 + k_1 k_2 k_3 [\text{NH}_3]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = \frac{1}{1 + 10^{2,18} \cdot 10^{-2} + 10^{4,43} \cdot 10^{-4} + 10^{6,74} \cdot 10^{-6} + 10^{8,7} \cdot 10^{-8}} = 0,064$$

Pak do podmíněné konstanty stability zahrneme jak vliv protonizační rovnováhy EDTA, tak vliv tvorby konkurenčních komplexů se Zn. Pro odlišení od podmíněné konstanty

vypočtené v předchozím příkladu označíme zde vypočtenou podmíněnou konstantu stability β'' .

$$\beta'' = \beta \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot \alpha_{Zn} = 10^{16,26} \cdot 0,148 \cdot 0,064 = 1,72 \cdot 10^{14}$$

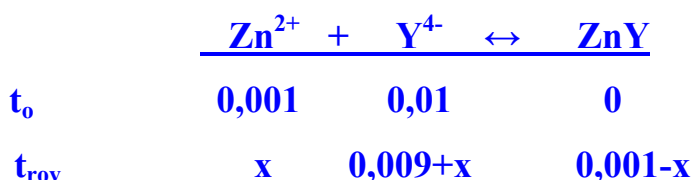
$$\log \beta'' = 14,23$$

Vypočtený údaj můžeme porovnat s výsledky předcházejícího příkladu, kde byl zohledněn pouze vliv pH a nikoli vliv přídavku NH_3 . V tomto případě je hodnota podmíněné konstanty stability β'' (jejího logaritmu) ještě nižší než v předešlém příkladu (β'), tj. přídavek NH_3 ještě dále zeslabil pevnost komplexu ZnY (již mírně nižší v důsledku protonizace EDTA oproti tabulkové hodnotě). Závěrem lze tedy říci, že **jak ztráta komplexotvorného činidla z důvodu protonizačních dějů (EDTA), tak tvorba konkurenčních komplexů kovu (Zn) snižují pevnost studované komplexní látky – komplexu Zn-EDTA**. Vzhledem k tomu, že původní tabulková hodnota konstanty stability byla dostatečně vysoká, i za těchto podmínek nově vypočtená podmíněná konstanta je postačující ke kvantitativnímu stanovení Zn. O tom je možné se přesvědčit v následujícím příkladu:

Příklad 7 Vypočítejte $[Zn^{2+}]$, která zůstane v rovnováze v roztoku z předcházejícího příkladu (tj. zohledněte vliv pH i NH_3). Výpočet proveďte pro celkovou koncentraci Zn $c_{Zn} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a celkovou analytickou koncentraci EDTA $c_{EDTA} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Řešení:

K výpočtu tedy použijeme podmíněnou rovnovážnou konstantu vypočtenou v příkladu 6 – $\beta'' = 14,23$, což je rovnovážná konstanta následujícího děje



(x bylo zvoleno jako zůstatkové množství Zn^{2+} v rovnováze)

a pro kterou platí:

$$\beta'' = \beta \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot \alpha_{Zn} = 1,72 \cdot 10^{14} = \frac{[ZnY]}{(c)_{Zn} \cdot (c)_Y}$$

Vzhledem k vysoké konstantě stability (cca 10^{14}) lze předpokládat výrazný posun rovnováhy vpravo, tj. ve prospěch tvorby komplexu. Pak zůstatkové množství Zn (x) se bude blížit 0.

Proto lze psát:

$$\beta'' = 1,72 \cdot 10^{14} = \frac{[ZnY]}{(c)_{Zn} \cdot (c)_Y} = \frac{0,001 - x}{x(0,009 + x)} = \frac{0,001}{x \cdot 0,009}$$

Odtud $x = 6,4 \cdot 10^{-16}$. Tato vypočtená hodnota odpovídá $(c)_{Zn}$, což je celková koncentrace Zn v roztoku, kromě Zn obsaženého v ZnY, tj. Zn^{2+} a všechny formy Zn vázaného v komplexech s NH_3 .

Jelikož potřebujeme získat rovnovážnou koncentraci $[Zn^{2+}]$, která tvoří jen určitou část (podíl) z hodnoty $(c)_{Zn}$, získaný údaj je třeba ještě přepočíst. Podíl „volného“ Zn v rovnováze ze všech jeho forem v roztoku kromě ZnY již byl vypočten v příkladu 6 a označen jako $\alpha_{Zn} = 0,064$, což lze interpretovat tak, že 6,4% Zn (z forem Zn^{2+} , $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ a $Zn(NH_3)_4^{2+}$) je v rovnováze v roztoku přítomna jako Zn^{2+} . Proto koncentrace Zn^{2+} v roztoku v rovnováze bude:

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn} \cdot (c)_{Zn} = 0,064 \cdot 6,4 \cdot 10^{-16} = \underline{4,1 \cdot 10^{-17} \text{ mol/l}}$$

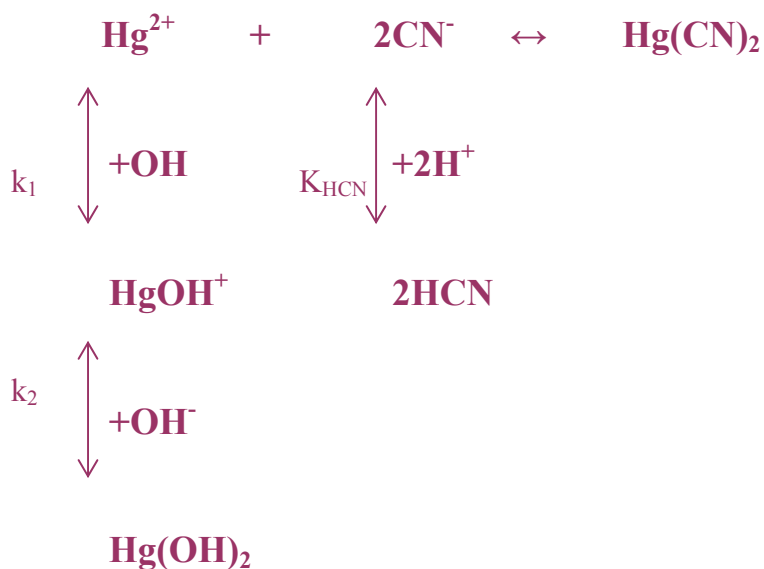
Pozn.1

Výpočet byl proveden za předpokladu, že konkurenční komplexy tvořené studovaným kovem (Zn) jsou výrazně méně pevné než studovaný komplex ZnY, na který je tento vliv uplatněn. V chelatometrii, kdy se používají komplexy s EDTA, je tento předpoklad obvykle splněn, jelikož konstanty stability kovů s EDTA jsou výrazně vyšší než např. s NH_3 či OH^- .

Příklad 8	Při kterém pH – 8 nebo 11 - bude komplex $[Hg(CN)_2]$ pevnější? $\log \beta [Hg(CN)_2] = 35,2$; $pK_{HCN} = 9,2$ $\log k_1 [HgOH^+] = 10,5$ a $\log k_2 [Hg(OH)_2] = 11,2$
------------------	---

Řešení:

V úvahu připadají tyto rovnovážné děje:



Pevnost komplexu za daného pH porovnáme pomocí podmíněných konstant stability. Abychom mohli vypočítat tyto konstanty, potřebujeme k tomu koeficienty vedlejších reakcí α_{Hg} a α_{CN} pro obě hodnoty pH. (Jde o to určit podíly Hg a CN^- , které budou v roztoku v rovnováze při daném pH přítomny ve formách, které spolu reagují, tj. Hg^{2+} a CN^-).

$$\text{Pro pH} = 8 \text{ platí: } [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ M a } [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Podobně pro pH} = 11: [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-11} \text{ M a } [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$(\alpha_{\text{Hg}})_{\text{pH}=8} = \frac{1}{1 + k_1 [\text{OH}^-] + k_1 k_2 [\text{OH}^-]^2} = \frac{1}{1 + 10^{10,5} \cdot 10^{-6} + 10^{21,7} \cdot 10^{-12}} = 1,992 \cdot 10^{-10}$$

$$(\alpha_{\text{Hg}})_{\text{pH}=11} = \frac{1}{1 + k_1 [\text{OH}^-] + k_1 k_2 [\text{OH}^-]^2} = \frac{1}{1 + 10^{10,5} \cdot 10^{-3} + 10^{21,7} \cdot 10^{-6}} = 1,992 \cdot 10^{-16}$$

$$(\alpha_{\text{CN}})_{\text{pH}=8} = \frac{k_A}{[\text{H}^+] + k_A} = \frac{10^{-9,2}}{10^{-8} + 10^{-9,2}} = 5,927 \cdot 10^{-2}$$

$$(\alpha_{CN})_{pH=11} = \frac{k_A}{[H^+] + k_A} = \frac{10^{-9,2}}{10^{-11} + 10^{-9,2}} = 9,844 \cdot 10^{-1}$$

Pro podmíněné konstanty stability pro pH = 8 a 11 pak bude platit:

$$(\beta')_{pH=8} = \beta \cdot (\alpha_{Hg})_8 \cdot (\alpha_{CN})_8^2 = 10^{35,2} \cdot 1,992 \cdot 10^{-10} \cdot (5,927 \cdot 10^{-2})^2 = 1,11 \cdot 10^{23}$$

$$\log(\beta')_8 = 23,04$$

$$(\beta')_{pH=11} = \beta \cdot (\alpha_{Hg})_{11} \cdot (\alpha_{CN})_{11}^2 = 10^{35,2} \cdot 1,992 \cdot 10^{-16} \cdot (9,844 \cdot 10^{-1})^2 = 3,06 \cdot 10^{19}$$

$$\log(\beta')_{11} = 19,48$$

Při pH=8 byla získána větší hodnota podmíněné konstanty stability, tj. při tomto pH bude komplex pevnější. Pro přehledné znázornění, jak se mění pevnost takového komplexu v závislosti na pH (abychom nemuseli tento výpočet provádět pro každé sledované pH zvlášť), je výhodné konstruovat graf závislosti podmíněné konstanty stability komplexu na pH, což je podrobněji popsáno v následujícím příkladu.

Příklad 9	Graficky znázorníte závislost podmíněné konstanty stability $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na pH roztoku (viz předchozí příklad). Z tohoto grafu odečtete hodnoty pH, při kterých je komplex nejpevnější.
------------------	---

Řešení:

Výpočty provedeme např. v Excelu. Do prvního sloupce navolíme hodnoty pH, např. po 0,1. Ve druhém a třetím sloupci si připravíme koncentrace $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ a $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}/[\text{H}^+]$, budeme je potřebovat do dalších výpočtů. V dalších 2 sloupcích zadáme následující 2 vztahy pro výpočet hodnot koeficientů α_{Hg} a α_{CN} (potřebné konstanty jsou uvedeny v zadání Př. 6).

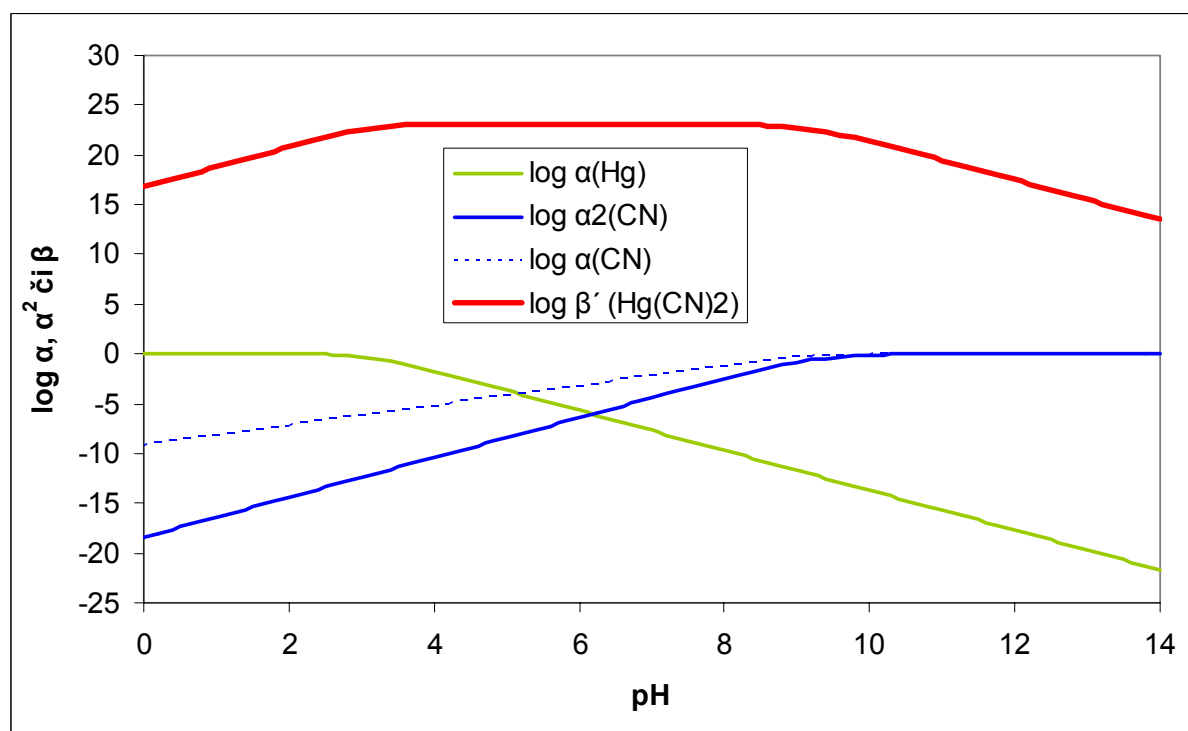
$$\alpha_{\text{Hg}} = \frac{1}{1 + k_1 [\text{OH}^-] + k_1 k_2 [\text{OH}^-]^2}$$

$$\alpha_{CN} = \frac{k_A}{[H^+] + k_A}$$

Z hodnot α_{CN} v dalším sloupci vypočteme ještě jejich druhou mocninu, která bude figurovat v rovnici pro β' . V posledním sloupci bude vypočtena podmíněná konstanta stability $\beta'(\text{Hg}(\text{CN})_2)$ podle vztahu:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{\text{Hg}} \cdot (\alpha_{\text{CN}})^2$$

Vyneseme-li pak závislosti α_{Hg} , α_{CN}^2 a β' na pH (každou do nové datové řady), získáme semilogaritmický graf (pro porovnání je v Obr.8 znázorněna i závislost α_{CN}):



Obr. 8. Závislost α_{Hg} , α_{CN}^2 a β' (ve formě logaritmu) na pH.

Z uvedeného grafu vyplývá poněkud protichůdný vliv pH na velikosti podílů α_{Hg} a α_{CN}^2 , a tedy i na velikost podmíněné konstanty stability.

Kyselé prostředí je nevýhodné pro tvorbu komplexů Hg s OH^- ionty (je jich v roztoku nedostatek), což napomáhá tvorbě “původního” komplexu Hg s CN^- . Naopak alkalické prostředí je pro tvorbu komplexů Hg s OH^- výhodné, čímž výrazněji konkuruje

tvorbě komplexu Hg s CN^- , a pokud by šlo pouze o tento vliv, pevnost komplexu $\text{Hg}(\text{CN})_2$ by byla v kyselém prostředí jednoznačně lepší než v alkalickém.

Co se týče protolytické rovnováhy HCN, zde je pro tvorbu komplexu Hg s CN^- výhodnější **prostředí alkalické, které podporuje disociaci kyseliny HCN za vzniku CN^- iontů**, jež jsou potřeba pro vznik studovaného komplexu. Pokud by byl v roztoku uplatňován pouze tento vliv, pevnost komplexu $\text{Hg}(\text{CN})_2$ by byla v alkalickém roztoku jednoznačně větší.

Výsledný vliv pH na tvorbu komplexu Hg s CN^- je však dán v tomto případě oběma konkurenčními ději, které byly zohledněny při výpočtu **podmíněné konstanty stability β'** . Z její závislosti na pH vyplývá, že pro stabilitu komplexu Hg s CN^- je nejvýhodnější pH v rozmezí cca od 4 do 8. V silně kyselém prostředí pevnost $\text{Hg}(\text{CN})_2$ klesá v důsledku nedostatku volných CN^- iontů, v silně alkalickém prostředí je stabilita tohoto komplexu snížena kvůli nízké koncentraci volných Hg^{2+} iontů.

Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Konstanta stability a nestability (disociační konstanta) komplexu
- Koeficienty vedlejších reakcí α
- Podmíněná konstanta stability komplexu
- Dílčí a celkové konstanty stability

Otázky:

1. Jaký je rozdíl mezi konstantou stability a disociační konstantou komplexu?
2. Jaký je vztah mezi celkovou konstantou stability komplexu a dílčími (konsektivními) konstantami stability?

3. Jaké praktické využití mají u víceúrovňových komplexotvorných rovnováh distribuční koeficienty α a co vyjadřují?
4. Ion Sc^{3+} tvoří s ionty F^- komplexy s koordinačním číslem 1, 2, 3 a 4. Bez provádění výpočtu určete, která z forem bude preferována v roztoku s velmi vysokou a naopak s velmi nízkou koncentrací F^- iontů?
5. V čem spočívá u víceúrovňových rovnováh hlavní výhoda pro využití logaritmického koncentračního diagramu ve srovnání se semilogaritmickým?
6. Co vyjadřují koeficienty vedlejších reakcí α a k čemu se používají?
7. Závisí hodnota podmíněné konstanty stability komplexu vždy na pH?

NEŘEŠENÉ PŘÍKLADY – příklady k procvičení

Příklad 1

Sestrojte logaritmický a semilogaritmický distribuční diagram pro roztok obsahující chloridové ionty a celkovou analytickou koncentraci Hg^{2+} $c_{\text{Hg}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. V roztoku dochází k tvorbě komplexů Hg s Cl^- ionty s koordinačním číslem 1-4, čemuž odpovídají tyto dílčí konstanty stability: $\log k_1 = 6,74$; $\log k_2 = 6,48$; $\log k_3 = 0,85$ a $\log k_4 = 1,00$. Pomocí těchto dvou grafů odečtěte přibližné složení roztoku při $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Přibližně odečtené koncentrace získané z obou grafů ověřte přesným výpočtem.

Výsledky:

Distribuční koeficienty pro $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Hg}} &= 4,3\% \\ \alpha_{\text{HgCl}} &= 23,8\% \\ \alpha_{\text{HgCl}_2} &= 71,9\% \\ \alpha_{\text{HgCl}_3} &= 5,1 \cdot 10^{-4}\% \\ \alpha_{\text{HgCl}_4} &= 5,1 \cdot 10^{-9}\%\end{aligned}$$

Rovnovážné koncentrace:

$$\begin{aligned}[\text{Hg}^{2+}] &= 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{HgCl}^+] &= 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{HgCl}_2] &= 7,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{HgCl}_3^-] &= 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{HgCl}_4^{2-}] &= 5,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

Příklad 2

Porovnejte hodnoty podmíněné konstanty stability komplexu Pb s EDTA při chelatometrickém stanovení při $\text{pH} = 5, 7, 9$ a 11 , je-li konstanta stability tohoto komplexu uvedená v tabulkách $\log \beta = 18,3$. Při kterém z těchto hodnot pH je komplex Pb s EDTA nejpevnější?

Výsledky:

$$\begin{aligned}\text{pH}=5: & \alpha_Y = 3,54 \cdot 10^{-7}; \beta' = 7,05 \cdot 10^{11} \\ \text{pH}=7: & \alpha_Y = 4,80 \cdot 10^{-4}; \beta' = 9,55 \cdot 10^{14} \\ \text{pH}=9: & \alpha_Y = 5,21 \cdot 10^{-2}; \beta' = 1,04 \cdot 10^{17} \\ \text{pH}=11: & \alpha_Y = 8,46 \cdot 10^{-1}; \beta' = 1,68 \cdot 10^{18}\end{aligned}$$

Nejpevnější je komplex Pb s EDTA při $\text{pH} = 11$ (největší hodnota podmíněné konstanty stability).

Použitá a doporučená literatura:

- [1] **Fernando, Q., Ryan, M.D.:** Calculations in analytical chemistry. New York 1982.
- [2] **Christian, G. D.:** Analytical chemistry. 5th Ed., New York : John Wiley and Sons, 1994.
- [3] **Klika, Z., Praus, P.:** Analytická chemie I. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. ISBN 80-248-0164-7.
- [4] **Freiser, H.:** Calculations in analytical chemistry – a spreadsheet approach. CRC Press, 1992.
- [5] **de Levie, R.:** Aqueous acid-base equilibria and titrations. Oxford University Press 1999
- [6] **Kotouček, M.:** Příklady z analytické chemie., 3. vydání, Olomouc: Univerzita Palackého, 1992.
- [7] **Berka, A., Feltl, L., Němec, I.:** Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Praha: SNTL, 1985.
- [8] **Pánek, P. a kol.:** Základní výpočty v analytické chemii. Ostrava : Ostravská univerzita, 1997.
- [9] **Fogl, J., Volka, K.:** Analytické tabulky. VŠCHT Praha, FCHI, 1995. ISBN 80-7080-237-5.
- [10] **de Levie, R.:** How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis. Cambridge University Press 2001. ISBN 0521-64282-5.

5. SRÁŽECÍ ROVNOVÁHY

Členění kapitoly:

SRÁŽECÍ ROVNOVÁHY

- 5.1. Vliv přídavku společného iontu na rozpustnost
- 5.2. Vliv přítomnosti indiferentního elektrolytu na rozpustnost sraženiny
- 5.3. Vliv vedlejších rovnováh na rozpustnost
 - 5.3.1. Vliv proteolytických reakcí
 - 5.3.2. Vliv komplexotvorných reakcí

Čas potřebný ke studiu: 270-330 minut
(bez času potřebného k řešení příkladů na procvičení)

Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Uvědomíte si, jaký vliv na rozpouštění sraženin má přídavek jejich iontů do roztoku a budete umět tento vliv zahrnout do výpočtu rozpustnosti
- Pochopíte, proč i ionty neobsažené v málo rozpustné látce ovlivňují její rozpustnost. Také tento vliv budete umět zohlednit při výpočtu rozpustnosti
- Naučíte se zahrnovat do výpočtu rozpustnosti i vlivy vedlejších rovnováh, kterých se účastní jak kationy tak i aniony málo rozpustných látek
- Budete umět konstruovat logaritmické diagramy znázorňující distribuci jednotlivých forem v roztoku v závislosti na pH či koncentraci dalších ovlivňujících látek
- Naučíte se využívat logaritmických diagramů k odečtení pH (či koncentrace dalších látek), kdy sraženiny vykazuje minimum rozpustnosti
- Pochopíte souvislost mezi termodynamickým, koncentračním a podmíněným součinem rozpustnosti a budete umět tyto hodnoty mezi sebou vzájemně přepočítávat

Výklad

5. SRÁŽECÍ ROVNOVÁHY

V nasyceném roztoku soli se ustaví za dané teploty a tlaku heterogenní rovnováha mezi pevnou fází a rozpuštěnými ionty podle rovnice:



kde symbol (s) odpovídá pevné fázi a označení (r) rozpuštěným nedisociovaným molekulám.

Vzhledem k tomu, že sůl je silný elektrolyt a je tedy v roztoku zcela disociován, lze rovnici přepsat do tvaru:



Rovnovážná konstanta reakce K je pak dána vztahem:

$$K = \frac{a_M^m \cdot a_A^n}{a_{M_m A_n}}$$

Jelikož aktivita tuhé fáze je definičně stanovena jako jednotková, získáme známý vztah pro výpočet **termodynamického součinu rozpustnosti K_s^o** :

$$K_s^o = a_M^m \cdot a_A^n$$

Výpočet součinu rozpustnosti lze často provést rovněž z koncentrací daných iontů, avšak za předpokladu velmi malé rozpustnosti studované pevné látky, tj. pouze v případech, kdy koncentrace rozpuštěných iontů (ale i dalších látek v roztoku) jsou velice nízké. Pro **koncentrační součin rozpustnosti K_s** , tedy platí:

$$K_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Hodnoty součinu rozpustnosti pro jednotlivé látky jsou uvedeny v tabulkách a udávají se obvykle ve formě pK_s , kde $pK_s = -\log K_s$ (odtud $K_s = 10^{-pK_s}$). Hlavní význam tabelovaných hodnot K_s spočívá v možnosti výpočtu rozpustnosti pevné látky.

	pK_s		pK_s
AgCl	9,75	HgS	53,0
AgBr	12,31	ZnS	23,80
AgI	16,08	CdS	23,1
AgSCN	11,97	Ag₂S	49,2
PbI₂	8,15	Bi₂S₃	97,0
Ag₂CrO₄	11,61	CuS	35,2
BaSO₄	9,96	CaC₂O₄	8,58
CaSO₄	5,04	Al(OH)₃	32,43
PbSO₄	7,82	Cu(OH)₂	18,80
CaCO₃	8,35	Fe(OH)₃	39,43
FeCO₃	10,68	Sr₃(PO₄)₂	27,39
PbCO₃	13,13	Ca₃(PO₄)₂	26,00
NiCO₃	6,87	Hg₂Cl₂	17,88

Tab.3. Součiny rozpustnosti vybraných anorganických látek (pro 25°C)

Rozpustnost S studované pevné látky je definována jako (molární) koncentrace jejího nasyceného roztoku (tj. kolik molů celkových molekul této látky se rozpustilo v daném objemu). Tím, že určit úbytek molekul v pevné fázi způsobený rozpuštěním by bylo obtížné, zjišťuje se naopak počet molekul této látky, které přešly do roztoku. A vzhledem k tomu, že tyto celkové rozpuštěné molekuly v roztoku nezůstávají vcelku, ale zcela disociují na ionty, počítá se rozpustnost z koncentrací (aktivit) jednotlivých iontů v roztoku.

Označíme-li koncentraci celkových molekul $M_m A_n$, které přešly do kapalné fáze jako c , pak po disociaci těchto molekul na jednotlivé ionty bude platit (samozřejmě pouze za předpokladu, že žádný z uvedených iontů nebyl do roztoku dodán z jiného zdroje):

$$[M^{n+}] = m \cdot c$$

$$[A^{m-}] = n \cdot c$$

Po dosazení do rovnice pro součin rozpustnosti získáme vztah:

$$K_s = (m \cdot c)^m \cdot (n \cdot c)^n = m^m \cdot n^n \cdot c^{(m+n)}$$

Vypočteme-li odtud c , získáme vztah pro rozpustnost látky $M_m A_n$:

$$S = c = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Příklad 1 Vypočítejte a porovnejte rozpustnost Ag_2CrO_4 a $AgCl$ (v $mol \cdot dm^{-3}$), pokud $pK_s(Ag_2CrO_4) = 11,61$ a $pK_s(AgCl) = 9,75$.

Řešení:

Vypočítejte a porovnejte rozpustnost Ag_2CrO_4 a $AgCl$ (v $mol \cdot dm^{-3}$), pokud $pK_s(Ag_2CrO_4) = 11,61$ a $pK_s(AgCl) = 9,75$.

a) rozpustnost Ag_2CrO_4

$$K_s = 10^{-11,61} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2c)^2 \cdot c = 4c^3$$

$$c = \sqrt[3]{\frac{10^{-11,61}}{4}} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b) rozpustnost $AgCl$

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1 \cdot 10^{-9,75} = c \cdot c = c^2$$

$$c = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Vzhledem k tomu, že Ag_2CrO_4 vykazuje nižší hodnotu K_s , dalo by se předpokládat, že jeho rozpustnost bude nižší než u AgCl , jehož K_s je mírně vyšší. Z vypočtených hodnot rozpustností však vyplývá naopak vyšší rozpustnost Ag_2CrO_4 . Zdánlivě nelogický výsledek je způsoben odlišnou stechiometrií v porovnávaných molekulách. Pokud by obě porovnávané látky měly stejnou stechiometrii (např. obě MA nebo obě M_2A), výše uvedený předpoklad by byl samozřejmě splněn.

Příklad 2	Jaká musí být koncentrace síranových iontů v roztoku, aby se spustilo srážení barnatých iontů, jejichž koncentrace v roztoku je $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$? $\text{p}K_s(\text{BaSO}_4) = 9,96$.
------------------	--

Řešení:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-9,96}$$

Vzhledem k tomu, že koncentrace SO_4^{2-} iontů bude do roztoku dodávána i z jiného zdroje (než je sraženina BaSO_4), nebude platit, že $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$. Pak:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-9,96}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{10^{-9,96}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Z uvedeného příkladu rovněž vyplývá, že čím nižší množství látky potřebujeme vysrážet, čím větší množství činidla je potřeba použít (samozřejmě za předpokladu, že nadbytek činidla nezpůsobuje např. tvorbu komplexů s ligandem apod.).

5.1. Vliv přídavku společného iontu na rozpustnost

Vzhledem k tomu, že hodnota součinu rozpustnosti je konstanta (za dané teploty), čím vyšší je obsah jednoho z iontů v roztoku, tím je koncentrace druhého iontu nižší, aby hodnota součinu rozpustnosti zůstala zachována.

Příklad 3 Vypočítejte a porovnejte rozpustnost sraženiny PbI_2 v čisté (deionizované) vodě a v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku Pb^{2+} iontů. $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8,15$.

Řešení:

a) rozpustnost v čisté vodě

$$K_s = 10^{-8,15} = 7,1 \cdot 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = c \cdot (2c)^2$$

$$c = \sqrt[3]{\frac{7,1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = S$$

b) rozpustnost v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku Pb^{2+}

Koncentraci Pb^{2+} pocházející z PbI_2 lze zanedbat oproti koncentraci $0,1 \text{ M Pb}^{2+}$, pak:

$$K_s = 10^{-8,15} = 7,1 \cdot 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = ([\text{Pb}^{2+}]_{\text{PbI}_2} + 0,1) \cdot [\text{I}^-]_{\text{PbI}_2}^2 = 0,1 \cdot [\text{I}^-]_{\text{PbI}_2}^2$$

$$[\text{I}^-]_{\text{PbI}_2} = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 2c = 2S$$

$$S = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Rozpustnost v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pb^{2+} ($1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) se snížila přibližně o 1 řád ve srovnání s čistou vodou ($1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Příklad 4 50 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ bylo smícháno s 50 ml roztoku NaCl ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Vypočítejte rovnovážnou koncentraci Cl^- a Ag^+ iontů a rozpustnost AgCl . Porovnejte vypočtený údaj s rozpustností AgCl v čisté vodě. $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$.

Řešení:

a) **Rozpustnost v čisté vodě**



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-9,75} = c \cdot c = c^2$$

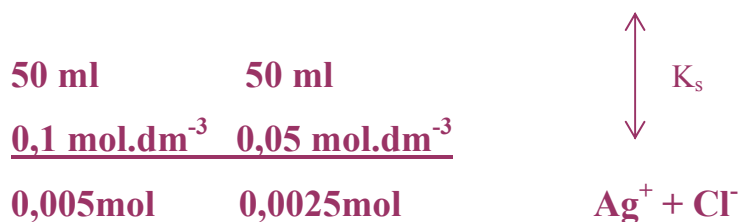
$$c = \sqrt{1 \cdot 10^{-9,75}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b) **Rozpustnost AgCl za podmínek uvedených v příkladu 2**



Jak je vyjádřeno v levé části rovnice Ag^+ a Cl^- ionty spolu reagují (v poměru 1:1) v množství 0,005 molu Ag^+ a 0,0025 molu Cl^- . Reakce bude probíhat, dokud se nespotřebují všechny Cl^- ionty, kterých je méně. Po zreagování posledního Cl^- iontu v roztoku zůstane $(0,005 - 0,0025) = 0,0025$ molu Ag^+ .

V roztoku však musí být splněna rovnováha mezi sraženinou AgCl a rozpuštěnými ionty, která je dána rovnovážnou konstantou této reakce – součinem rozpustnosti K_s . Je však třeba vzít v úvahu, že tuto rovnováhu budou ovlivňovat také Ag^+ ionty nespotřebované v první reakci. Koncentrace nespotřebovaných Ag^+ iontů v roztoku bude:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgNO}_3} = \frac{n_{\text{Ag}}}{V_{\text{celk rozt}}} = \frac{0,0025 \text{ mol}}{(0,050 + 0,050) \text{ l}} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Pak pro součin rozpustnosti platí:

$$K_s = [Ag^+]_{celk} \cdot [Cl^-]_{celk} = \left([Ag^+]_{AgCl} + [Ag^+]_{AgNO_3} \right) \cdot [Cl^-]_{AgCl} = \\ = \left([Ag^+]_{AgCl} + 0,025 \right) \cdot [Cl^-]_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-9,75}$$

Vzhledem k tomu, že příspěvek $[Ag^+]_{AgCl}$ bude $1 \cdot 10^{-5}$ a nižší, lze jej oproti koncentraci $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zanedbat. Pak platí:

$$K_s = 0,025 \cdot [Cl^-]_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-9,75}$$

$$[Cl^-]_{AgCl} = 7,11 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S = 7,11 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[Ag^+] = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Jelikož v roztoku byl nadbytek Ag^+ iontů, rozpustnost sraženiny $AgCl$ určujeme podle Cl^- iontů. Rozpustnost $AgCl$ se v roztoku obsahujícím $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $NaCl$ snížila o několik řádů. Jak dokládá tento příklad, vliv přítomnosti společného iontu rozpustnost sraženiny výrazně snižuje.

5.2. Vliv přítomnosti indiferentního elektrolytu na rozpustnost sraženiny

Jak bylo uvedeno v předcházející kapitole, přítomnost společného iontu rozpustnost sraženiny výrazně potlačuje. Na rozpustnost sraženiny však mají vliv i ionty, které sraženina neobsahuje. Takovou látku označujeme pojmem **indiferentní elektrolyt** a její vliv se uplatňuje přes iontovou sílu roztoku.

Ve výše uvedených příkladech jsme předpokládali velmi malou rozpustnost sraženin, a tedy jsme řešili tyto příklady pro situaci, kdy $K_s^0 \sim K_s$. Jsou-li v roztoku přítomny i jiné ionty než jen studovaná (obvykle málo rozpustná) sraženina, v důsledku zvýšení iontové síly roztoku se hodnoty K_s^0 a K_s budou od sebe lišit a při výpočtu je potřeba tuto situaci zohlednit.

Málo rozpustná pevná látka se v roztoku rozpouští podle rovnice



a pro výpočet **termodynamického součinu rozpustnosti** K_s^0 , platí:

$$K_s^0 = a_M^m \cdot a_A^n = \left([M^{n+}] \cdot y_M \right)^m \cdot \left([A^{m-}] \cdot y_A \right)^n = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \cdot y_M^m \cdot y_A^n = K_s \cdot y_M^m \cdot y_A^n$$

kde y_M a y_A jsou aktivitní koeficienty a K_s je **koncentrační součin rozpustnosti**.

Pokud obsahy iontů v roztoku nejsou příliš vysoké, blíží se aktivitní koeficienty 1 a rozpustnost sraženiny lze počítat přímo z termodynamického součinu rozpustnosti. Jakmile však obsahy iontů v roztoku postupně vzrůstají, aktivitní koeficienty klesají a termodynamický součin rozpustnosti se více či méně liší od koncentračního.

Vzhledem k tomu, že při výpočtu aktivitních koeficientů se zohledňuje iontová síla celého roztoku, která vzrůstá s obsahem jakýchkoli iontů, mají při výpočtu rozpustnosti vliv všechny ionty přítomné v roztoku, tedy i ty, které studovaná sraženina neobsahuje.

V tabulkách jsou uváděny hodnoty termodynamických součinů rozpustnosti K_s^0 , což jsou teoretické hodnoty vztažené na nulovou iontovou sílu roztoku. **Vzhledem k tomu, že rozpustnost byla již výše definována jako koncentrace nasyceného roztoku, její výpočet provádíme z koncentračního součinu rozpustnosti**, který pomocí iontové síly roztoku a aktivitních koeficientů vypočteme z termodynamického K_s^0 .

Lépe bude celý výpočet patrný z následujícího příkladu.

Příklad 5	Vypočtete rozpustnost $BaSO_4$ v čisté vodě a $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $NaNO_3$. $pK_s(BaSO_4) = 9,96$; $\alpha_{Ba} = 5\text{Å}$ a $\alpha_{SO_4} = 4\text{Å}$.
------------------	---

Řešení:

a) v čisté vodě

Zde vzhledem k dostatečně nízké hodnotě K_s^o (a tedy i nízké koncentraci rozpuštěných iontů v roztoku) lze předpokládat jednotkové aktivitní koeficienty Ba^{2+} a SO_4^{2-} iontů, čímž se výpočet výrazně zjednoduší:

$$K_s = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 10^{-9,97} = c^2$$

$$c = S = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Pozn.

V roztoku tedy bude koncentrace volných iontů nad sraženinou $BaSO_4$ $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. Iontová síla takového roztoku bude potom $4,16 \cdot 10^{-5}$ (viz kap. 2) a hodnoty obou aktivitních koeficientů 0,97 (což se skutečně blíží hodnotě 1).

b) v $0,05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$

Zde je však koncentrace $NaNO_3$ natolik vysoká, že předpoklad jednotkových aktivitních koeficientů v roztoku nebude platit, aktivitní koeficienty budou výrazně nižší než 1 a vypočteme je prostřednictvím iontové síly roztoku, jak bylo popsáno v kap. 2:

$$I = \frac{1}{2} \cdot (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$$

$$-\log y_{Ba} = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,33 \cdot 5 \cdot \sqrt{0,05}}$$

$$y_{Pb} = 0,47$$

$$-\log y_{SO_4^{2-}} = \frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,33 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,05}}$$

$$y_{SO_4} = 0,45$$

$$K_s = \frac{K_s^o}{y_{Pb} \cdot y_{SO_4}} = \frac{10^{-9,97}}{0,45 \cdot 0,47} = 5,07 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Teprve z koncentračního součinu rozpustnosti lze vypočítat rozpustnost:

$$K_s = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 5,07 \cdot 10^{-10} = c^2$$

$$c = S = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

V porovnání s rozpustností vypočtenou pro čistou vodu je rozpustnost v 0,05 mol.dm⁻³ NaNO₃ mírně vyšší (v tomto případě přibližně dvakrát).

5.3. Vliv vedlejších rovnováh na rozpustnost

Málo rozpustná látka M_mA_n je v nasyceném roztoku v rovnováze s rozpuštěnými ionty Mⁿ⁺ a A^{m-} podle rovnice:



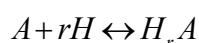
Rovnovážnou konstantou je součin rozpustnosti této látky K_s^o.

Pokud ionty Mⁿ⁺ a A^{m-} vstupují do dalších reakcí, např. protolytických či komplexotvorných, je potřeba při výpočtech tuto situaci zohlednit. Těmito vedlejšími reakcemi se obvykle spotřebovávají volné ionty vytvořené sraženinou, což má obecně za následek zvýšení rozpustnosti pevné látky M_mA_n.

5.3.1. Vliv proteolytických reakcí

Vedlejší reakce aniontu

Je-li aniont A vzniklý rozpuštěním sraženiny zároveň anionem slabé (vícesytné) kyseliny, bude podléhat částečné protonizaci za vzniku této kyseliny, což lze zapsat sumární reakcí:



Pro rovnovážnou konstantu této reakce platí:

$$K = \frac{[H_r A]}{[A][H]^r} = \frac{1}{K_A}$$

Kde K_A je celková disociační konstanta vícesytné slabé kyseliny, jež je rovna součinu dílčích disociačních konstant:

$$K_A = K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot \dots \cdot K_{Ar}$$

Celková koncentrace rozpuštěného anionu A v roztoku je pak dána součtem koncentrací všech jeho forem:

$$c_A = [A] + [HA] + [H_2A] + \dots + [H_rA]$$

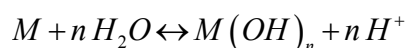
Podobně jako bylo odvozeno v kapitole věnované vícesytným kyselinám (3.6.), i zde podíl (frakce) neprotonizovaného anionu vztažený na jeho celkovou koncentraci v roztoku je dán vztahem:

$$\alpha_A = \frac{[A]}{c_A} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot \dots \cdot K_{Ar}}{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot \dots \cdot K_{Ar} + K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot \dots \cdot K_{A(r-1)} \cdot [H] + \dots + [H]^r}$$

V této souvislosti jde o **koeficient vedlejší reakce**.

Vedlejší reakce kationtu

Kationt kovu M vzniklý rozpuštěním málo rozpustné látky MA může podléhat (postupným) vedlejším hydrolytickým dějům popsaným touto sumární reakcí:



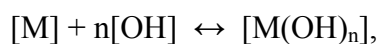
Rovnovážnou konstantou uvedeného sumárního děje je konstanta hydrolýzy K_H :

$$K_H = \frac{[M(OH)_n][H]^n}{[M]}$$

Celková koncentrace rozpuštěného kovu M v roztoku je rovna součtu koncentrací všech jeho forem v roztoku:

$$c_M = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots + [M(OH)_n]$$

Vzhledem k tomu, že konstanta stability β komplexu $[M(OH)_n]$ je rovnovážnou konstantou reakce:



pro kterou platí:

$$\beta(M(OH)_n) = \frac{[M(OH)_n]}{[M][OH]^{-n}}$$

Ize rovnici pro hydrolytickou konstantu K_H přepsat do tvaru:

$$K_H = \frac{[M(OH)_n][H]^n}{[M]} = \frac{[M(OH)_n][H]^n}{[M]} \cdot \frac{[OH]^{-n}}{[OH]^{-n}} = \frac{K_V^n}{\beta(M(OH)_n)}$$

Přičemž platí, že $\beta(M(OH)_n) = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$, kde k_i jsou dílčí (konsekutivní) rovnovážné konstanty.

Pro koeficient vedlejší reakce pak platí:

$$\alpha_{M(OH)} = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + k_1[OH^-] + k_1k_2[OH^-]^2 + \dots + k_1k_2\dots k_{n-1}[OH^-]^{n-1} + k_1k_2\dots k_n[OH^-]^n}$$

Zahrneme-li do výpočtu oba typy vedlejších reakcí, pak pro součin rozpustnosti látky MA dostaneme:

$$K_s = [M]^m \cdot [A]^{-n} = (c_M)^m \cdot (c_A)^{-n} \cdot \alpha_M^m \cdot \alpha_A^{-n} = K_s' \cdot \alpha_M^m \cdot \alpha_A^{-n}$$

Podmíněný součin rozpustnosti K_s' pak vypočteme podle vztahu:

$$K_s' = \frac{K_s}{\alpha_M^m \cdot \alpha_A^{-n}}$$

Vlastní výpočet rozpustnosti se potom provádí z hodnoty K_s' použitím známého vzorce:

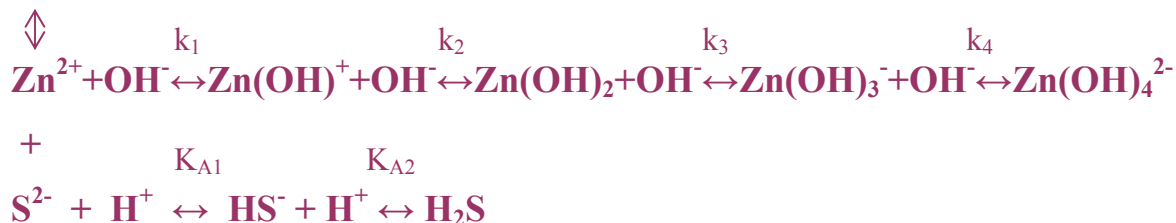
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s'}{m^m \cdot n^n}}$$

Příklad 6 Vypočtěte rozpustnost ZnS ($pK_s = 23,8$) při pH roztoku = 9. Do výpočtu zahrňte jak dvojstupňovou protonizaci anionu S^{2-} ($pK_{A1} = 7,02$ a $pK_{A2} = 13,9$) tak i tvorbu $Zn(OH)^+$ ($\log k_1 = 5,0$), $Zn(OH)_2$ ($\log k_2 = 6,1$), $Zn(OH)_3^-$ ($\log k_3 = 2,5$) a $Zn(OH)_4^{2-}$ ($\log k_4 = 1,2$).

Řešení:

V úvahu připadají tyto rovnovážné děje:

ZnS



Je-li pH = 9, pak $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Nejprve si vypočteme koeficienty vedlejších reakcí pro S i Zn:

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{c_{\text{S}}} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_{A1} + K_{A1} \cdot K_{A2}}$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{10^{-7,02} \cdot 10^{-13,9}}{(10^{-9})^2 + 10^{-9} \cdot 10^{-7,02} + 10^{-7,02} \cdot 10^{-13,9}} = 1,243 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c_{\text{Zn}}} = \frac{1}{1 + k_1 \cdot [\text{OH}^-] + k_1 \cdot k_2 [\text{OH}^-]^2 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 [\text{OH}^-]^3 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 [\text{OH}^-]^4}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^5 \cdot 10^{-5} + 10^{11,1} \cdot 10^{-10} + 10^{13,6} \cdot 10^{-15} + 10^{14,8} \cdot 10^{-20}} = 0,06836$$

Pomocí vypočtených koeficientů α_{S} a α_{Zn} vypočteme hodnotu podmíněného součinu rozpustnosti K_s' ,

$$K_s' = \frac{K_s}{\alpha_{\text{Zn}} \cdot \alpha_{\text{S}}} = \frac{10^{-23,8}}{0,06836 \cdot 1,243 \cdot 10^{-5}} = 1,865 \cdot 10^{-18}$$

kteřou pak použijeme k výpočtu rozpustnosti ZnS.

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt{\frac{K_s}{1 \cdot 1}} = \sqrt{1,865 \cdot 10^{-18}} = 1,366 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Rozpustnost ZnS při pH = 9 je $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (tj. $\log S = -8,86$).

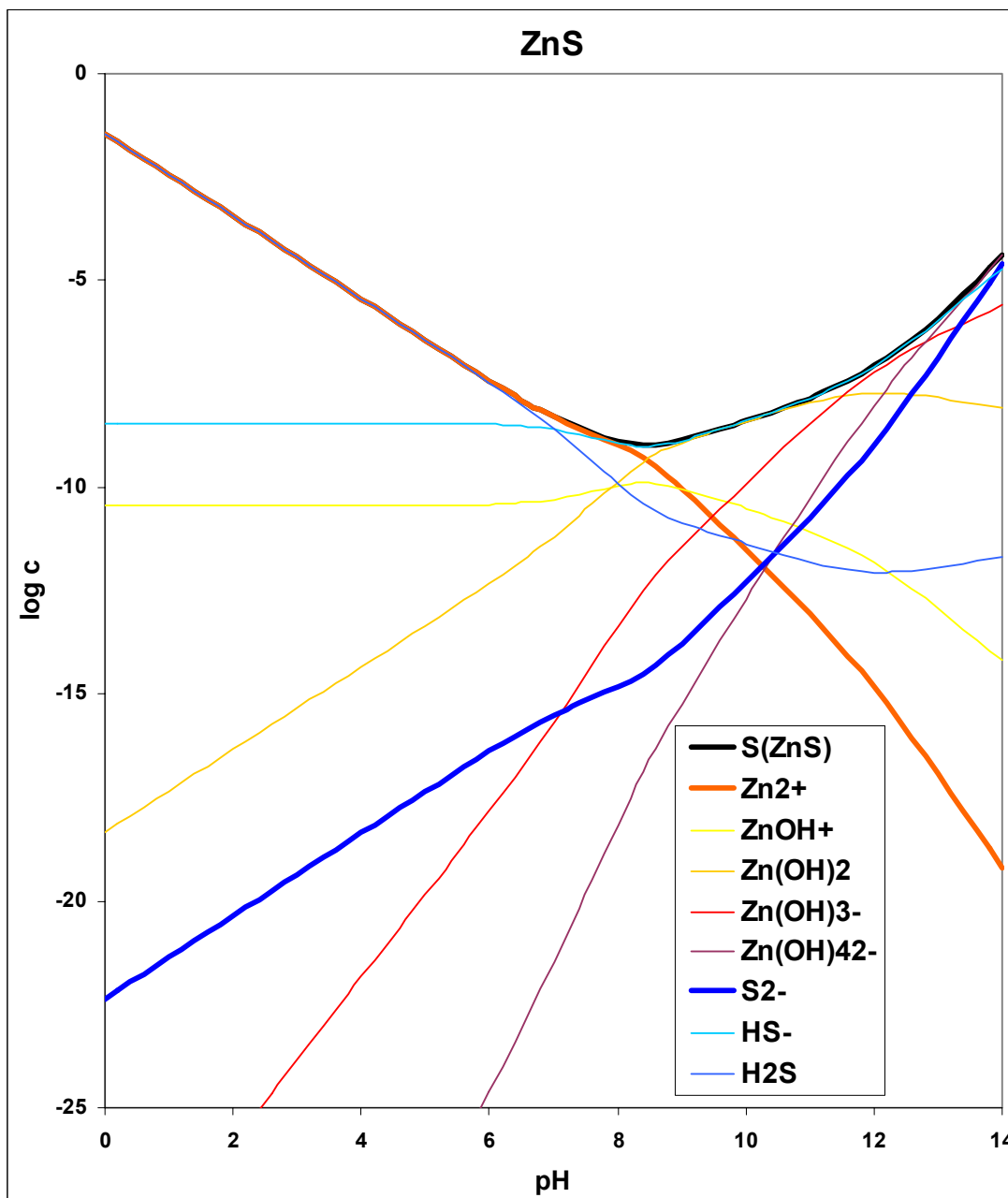
Pozn.:

Při výpočtu rozpustnosti ZnS pouze z hodnoty $pK_s = 23,8$ bychom získali rozpustnost, která je výrazně nižší (a neodpovídá skutečnosti):

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-23,8}} = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Průběh závislosti rozpustnosti ZnS na pH je patrný z následujícího diagramu (Obr.9), odkud vyplývá, že rozpustnost ZnS vykazuje své minimum pro pH = cca 7,5-9,5.

V kyselé oblasti rozpustnost ZnS stoupá v důsledku spotřebování S^{2-} iontu kvůli jeho protonizaci za vzniku HS^- a H_2S . Naopak v silně alkalickém roztoku vyšší přítomnost OH^- iontů má za následek zvýšenou tvorbu komplexů Zn s OH^- ionty, čímž se odčerpávají Zn^{2+} ionty a sraženina ZnS je pak více rozpustná. Popsané skutečnosti jsou z uvedeného diagramu rovněž patrné: červená zvýrazněná křivka odpovídá závislosti koncentrace Zn^{2+} iontů na pH, tato koncentrace je evidentně vyšší v kyselé oblasti, kde tvorba komplexů Zn s OH^- je zanedbatelná. Zvýrazněná modrá křivka naopak odpovídá distribuci sulfidového anionu, který vykazuje vyšší koncentraci v alkalické oblasti pH, kde nepodléhá tak výrazně protonizačním dějům. Pro celkovou představu o distribuci i dalších forem byly i jejich koncentrace (ve formě logaritmů) vyneseny do tohoto diagramu.



Obr. 9. Závislost rozpustnosti ZnS a koncentrace jednotlivých forem v roztoku na pH.

Pozn:

Uvedený diagram lze zhotovit v Excelu, a to např. takto:

V prvním sloupci navolíme hodnoty pH od 0 do 14 po 0,1 či 0,2. Odtud si ve sloupci B-D postupně vypočteme $[H^+]$, $[OH^-]$ či pOH. Hodnoty koeficientů vedlejších reakcí α_{Zn} a α_S si vypočteme ve sloupci E a F podle výše uvedených vztahů (α_{Zn} pomocí 4 zadaných hodnot konstant stability a $[OH^-]$; α_S s využitím 2 konstant acidity H_2S a $[H^+]$). Ve sloupci G si vypočteme $[Zn^{2+}]$ např. podle následující rovnice:

$$[Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{K_s \cdot \alpha_{Hg}}{\alpha_s}}$$

Máme-li již vypočtenou koncentraci $[Zn^{2+}]$, koncentrace dalších forem Zn (sloupce H, I, J a K) pak získáme postupně z rovnic pro dílčí konstanty stability k_1 až k_4 . Odtud bychom odvodili:

$$[ZnOH^+] = k_1 \cdot [OH^-] \cdot [Zn^{2+}]$$

$$[Zn(OH)_2] = k_2 \cdot [OH^-] \cdot [ZnOH^+]$$

$$[Zn(OH)_3^-] = k_3 \cdot [OH^-] \cdot [Zn(OH)_2]$$

$$[Zn(OH)_4^{2-}] = k_4 \cdot [OH^-] \cdot [Zn(OH)_3^-]$$

K výpočtu jednotlivých forem síry pak použijeme následující vztahy (sloupce L, M a N):

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Zn^{2+}]}$$

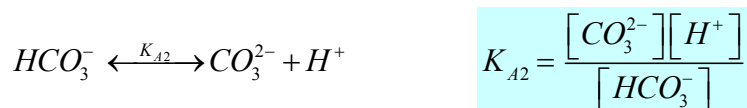
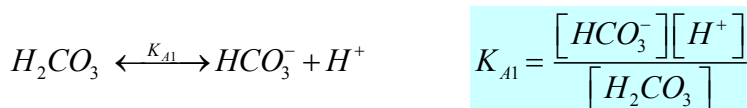
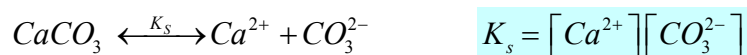
$$[HS^-] = \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{A2}} \quad a \quad [H_2S] = \frac{[H^+][HS^-]}{K_{A1}}$$

Rozpustnost S pak získáme buď jako součet koncentrací všech forem obsahujících Zn či jako součet všech forem obsahujících S. A na závěr- jelikož jde o diagram logaritmický, posledním krokem je zlogaritmování všech vypočtených koncentrací (včetně rozpustnosti), které jsou určeny pro vynášení do grafu oproti pH.

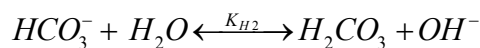
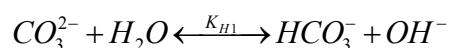
Příklad 7	Vypočtete rozpustnost $CaCO_3$ ve vodě, když $pK_s(CaCO_3) = 8,35$ a disociační konstanty H_2CO_3 jsou: $pK_{A1} = 6,38$ a $pK_{A2} = 10,32$.
------------------	--

Řešení:

V úvahu přicházejí tyto rovnovážné děje:



Pokud by bylo v tomto příkladu zadáno pH, postupovali bychom stejně jako v příkladu se ZnS (příklad 6). Tím, že zde tato hodnota nebyla dána, je potřeba pH roztoku vypočítat jako pH hydrolyzujícího iontu CO_3^{2-} (iont Ca^{2+} pochází ze silné báze, tj. nehydrolyzuje).



Jelikož rozdíl mezi konstantami K_{A1} a K_{A2} je cca 4 řády, lze příspěvek k tvorbě OH^- iontů pocházejících z druhé rovnice oproti první rovnici zanedbat. Budeme tedy do výsledného pH započítávat pouze OH^- ionty vzniklé první rovnicí.

$$K_H = \frac{[HCO_3^-] \cdot [OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_V}{K_{A2}} = \frac{10^{-14}}{4,78 \cdot 10^{-11}} = 2,089 \cdot 10^{-4}$$

Odtud

$$[OH^-] = 2,089 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

A nyní potřebujeme výchozí koncentraci CO_3^{2-} pocházející z disociace CaCO_3 předtím, než začala probíhat hydrolyza tohoto iontu, ($[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{vých}}$), spočteme ji ze součinu rozpustnosti CaCO_3 :

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{4,46 \cdot 10^{-9}} = 6,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{vých}}$$



t_0	$6,68 \cdot 10^{-5}$	0	0
t_{rovn}	$6,68 \cdot 10^{-5} - x$	x	x

(x je zreagované množství CO_3^{2-})

Jelikož konstanta hydrolyzy byla vypočtena a je rovna řádově hodnotě 10^{-4} (tj. $>10^{-6}$), zde nebude možné zanedbat x oproti původní hodnotě $6,68 \cdot 10^{-5}$.

$$K_H = 2,089 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{6,68 \cdot 10^{-5} - x}$$

Řešením kvadratické rovnice pro x získáme 2 kořeny $x_{1,2} = -2,62 \cdot 10^{-4}$ a $+5,325 \cdot 10^{-5}$. Je zřejmé, že fyzikální smysl má pouze druhý z nich a vyjadřuje $[\text{OH}^-] = 5,325 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Pak $\text{pOH} = 4,27$ a **pH = 9,72**.

Tím jsme získali přibližnou hodnotu pH roztoku, kterou potřebujeme pro výpočet koeficientu vedlejší reakce.

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_{A1} + K_{A1} \cdot K_{A2}}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{10^{-6,38} \cdot 10^{-11,32}}{(10^{-9,72})^2 + 10^{-9,72} \cdot 10^{-6,38} + 10^{-6,38} \cdot 10^{-10,32}} = 0,2$$

A nyní vypočteme hodnotu podmíněného součinu rozpustnosti:

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{10^{-8,35}}{0,2} = 2,233 \cdot 10^{-8}$$

Pro rozpustnost CaCO_3 pak platí:

$$S = \sqrt{K'_s} = \sqrt{2,233 \cdot 10^{-8}} = 1,494 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Pozn.

Pokud bychom nezohlednili protonizaci uhličitanového iontu, získali bychom nesprávnou hodnotu rozpustnosti:

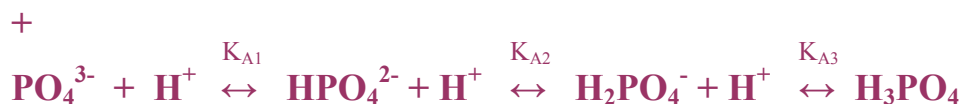
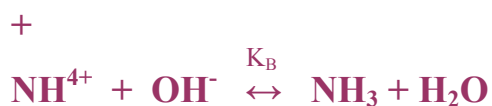
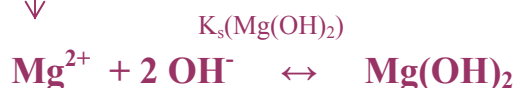
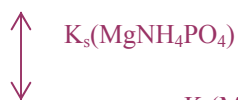
$$S_1 = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-8,33}} = 6,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

V důsledku protonizace CO_3^{2-} iontu dochází k částečnému spotřebování rozpuštěných CO_3^{2-} iontů, což má za následek mírné zvýšení rozpustnosti CaCO_3 , což v tomto výpočtu zohledněno není.

Příklad 8	Vypočtete součin rozpustnosti MgNH_4PO_4 pokud bylo zjištěno, že jeho rozpustnost při $\text{pH} = 10,2$ je $0,52 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.
------------------	--

Řešení:

Zde přicházejí v úvahu tyto rovnovážné děje:



Jednotlivé ionty tedy podléhají také dalším rovnováhám, což je potřeba zahrnout do výpočtu. Pro součin rozpustnosti $K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$ platí:

$$K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

Abychom mohli vypočítat jeho hodnoty, potřebujeme znát rovnovážné koncentrace $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{NH}_4^+]$ a $[\text{PO}_4^{3-}]$ v roztoku za podmínek uvedených v zadání příkladu.

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

$$K_B(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{A1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{A2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{A3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

Známe $\text{pH} = 10,2$, tj. $[\text{H}^+] = 10^{-10,2} = 6,31 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $[\text{OH}^-] = 10^{-3,8} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

V 1 litru roztoku je rozpuštěno 0,52 g MgNH_4PO_4 , což vzhledem k $M(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 137,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ odpovídá $n(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

$$c_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = c_{\text{Mg}} = c_{\text{NH}_3} = c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Výpočet rovnovážné koncentrace Mg^{2+} provedeme pomocí vztahu pro $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)$:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{(10^{-3,8})^2} = 4,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Z vypočtené hodnoty vyplývá, že v daném roztoku se začne srážet $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tehdy, pokud koncentrace Mg^{2+} překročí hodnotu $4,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jelikož celkový obsah rozpuštěného Mg v roztoku je $3,79 \cdot 10^{-3}$, dojde k vysrážení přebytečného Mg ve formě $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

K výpočtu rovnovážné koncentrace NH_4^+ použijeme rovnici pro $K_B(\text{NH}_3)$:

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_B}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{10^{-3,8}} = 0,112$$

$$c(\text{NH}_3) = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Řešením těchto 2 rovnic o 2 neznámých získáme rovnovážnou koncentraci $[\text{NH}_4^+] = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Rovnovážnou koncentraci NH_3 k dalšímu výpočtu potřebovat nebudeme.

Výpočet rovnovážné koncentrace PO_4^{3-}

Znamé hodnoty $[\text{H}^+]$ a tří disociačních konstant kyseliny fosforečné dosadíme do následujících vztahů, čímž získáme soustavu 3 rovnic o 3 neznámých. Pro náš další výpočet potřebujeme získat pouze $[\text{PO}_4^{3-}]$.

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}^+]} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{6,31 \cdot 10^{-11}} = 1,88 \cdot 10^8$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{A2}}{[\text{H}^+]} = \frac{6 \cdot 10^{-8}}{6,31 \cdot 10^{-11}} = 1,51 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_{A3}}{[\text{H}^+]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-13}}{6,31 \cdot 10^{-11}} = 0,012$$

Řešením této soustavy rovnic dostaneme $[\text{PO}_4^{3-}] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Vypočtené rovnovážné koncentrace $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{NH}_4^+]$ a $[\text{PO}_4^{3-}]$ nyní použijeme k dosazení do rovnice pro součin rozpustnosti MgNH_4PO_4 .

$$K_s(MgNH_4PO_4) = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = 4,7 \cdot 10^{-4} \cdot 3,8 \cdot 10^{-4} \cdot 4,6 \cdot 10^{-5} = 8,2 \cdot 10^{-12}$$

Pozn.

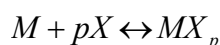
Pokud bychom do výše uvedené rovnice uvedli jako koncentrace jednotlivých iontů hodnotu $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, tj. hodnotu, která nezohledňuje vedlejší acidobazické rovnováhy, získali bychom:

$$K_s(MgNH_4PO_4) = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = 3,79 \cdot 10^{-3} \cdot 3,79 \cdot 10^{-3} \cdot 3,79 \cdot 10^{-3} = 5,44 \cdot 10^{-8}$$

Takto vypočtená hodnota je o 4 řády vyšší a neodpovídá skutečnosti.

5.3.2. Vliv komplexotvorných reakcí

Kationt kovu M vzniklý rozpuštěním sraženiny MA tvoří s ligandem X komplexní látku MX_p podle sumární rovnice:



Pro celkovou konstantu stability tohoto komplexu pak platí:

$$\beta(MX_p) = \frac{[MX_p]}{[M] \cdot [X]^p} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_p$$

kde $k_1, k_2 \dots k_p$ jsou dílčí (konsekutivní) konstanty stability.

Celková koncentrace všech rozpuštěných forem M je pak dána:

$$c_M = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_p]$$

Podíl (frakce) $[M]$ z jeho celkové koncentrace v roztoku je dán jeho distribučním koeficientem, pro který platí:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + k_1[X] + k_1 k_2 [X]^2 + \dots + k_1 k_2 k_3 \dots k_p [X]^p}$$

Po dosazení výše uvedených vztahů do výrazu pro součin rozpustnosti dostaneme:

$$K_s = [M]^m \cdot [A]^n = (c_M)^m \cdot \alpha_M^m \cdot (c_A)^n$$

Odtud pro **podmíněný součin rozpustnosti** platí:

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_M^m}$$

Výpočet rozpustnosti pak provedeme z podmíněného součinu rozpustnosti K'_s pomocí známého vzorce:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K'_s}{m^m \cdot n^n}}$$

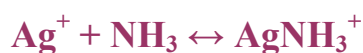
Příklad 9 Vypočítejte rozpustnost AgCl v $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 . $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$ a konstanty stability komplexů AgNH_3^+ a $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ jsou $k_1 = 1,6 \cdot 10^3$ a $k_2 = 6,8 \cdot 10^3$.

Řešení:

V úvahu přicházejí následující rovnovážné děje:



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-9,75}$$



$$k_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 1,6 \cdot 10^3$$



$$k_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 6,8 \cdot 10^3$$

Pro koeficient vedlejší reakce Ag pak platí:

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}]}{c_{\text{Ag}}} = \frac{1}{1 + k_1 [\text{NH}_3] + k_1 k_2 [\text{NH}_3]^2}$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{1}{1 + 1,6 \cdot 10^3 \cdot 0,05 + 1,6 \cdot 10^3 \cdot 6,8 \cdot 10^3 \cdot 0,05^2} = 3,67 \cdot 10^{-5}$$

Rozpustnost AgCl v NH₃ pak vypočteme podle vztahu:

$$S = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{3,67 \cdot 10^{-5}}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Pozn.:

Pro porovnání rozpustnost v čisté vodě by byla:

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1 \cdot 10^{-9,75} = S^2$$

$$S = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Tzn. přítomnost amoniaku v roztoku zvyšuje rozpustnost AgCl v důsledku tvorby komplexních sloučenin, čímž odčerpává Ag⁺ ionty a v důsledku toho pak dochází k rozpouštění dalších molekul AgCl.

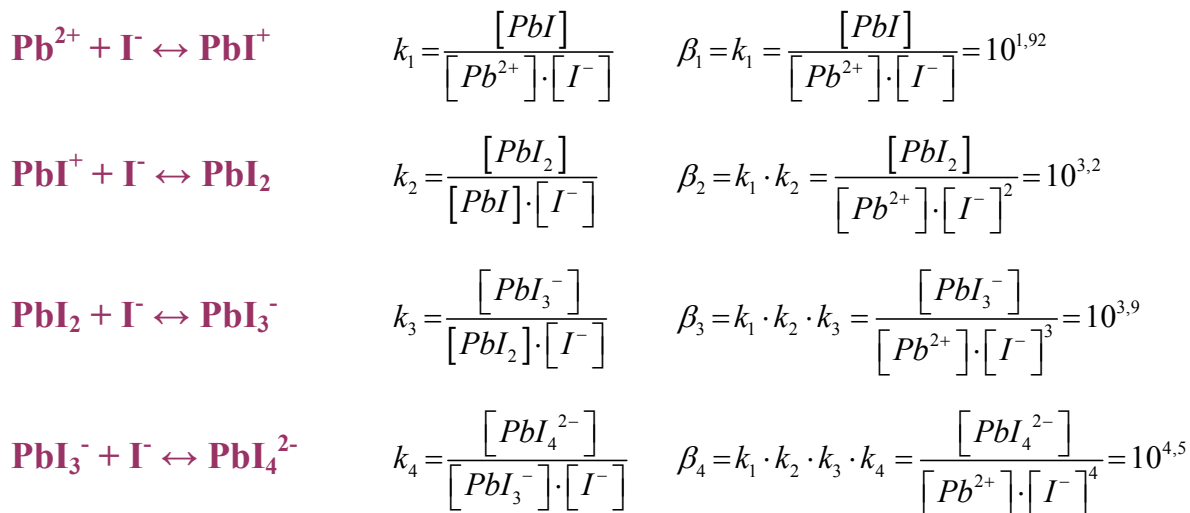
V tomto případě docházelo k tvorbě komplexních sloučenin kovu (Ag) s jiným ligandem (NH₃), než s tím, se kterým tvoří málo rozpustnou sloučeninu (Cl). Poměrně častý je však i jev, kdy kationt kovu tvoří rozpustné komplexní sloučeniny se stejným ligandem, který je součástí málo rozpustné látky. Jako učebnicový příklad lze uvést např. tvorbu komplexů Ag s Cl⁻ ionty (s koordinačním číslem 1-4), tj. s ionty, se kterými Ag tvoří sraženinu AgCl. Rozpustnost PbI₂ v roztoku obsahujícím proměnlivé množství I⁻ iontů (tj. při současné tvorbě komplexů Pb s I⁻) bude popsána v následujícím příkladu.

Příklad 10	Vypočtete rozpustnost PbI ₂ v roztoku obsahujícím I ⁻ o koncentraci 0,01 mol.dm ⁻³ . pK _s (PbI ₂) = 8,15 a celkové konstanty stability komplexů PbI ⁺ , PbI ₂ (rozp.), PbI ₃ ⁻ a PbI ₄ ²⁻ jsou: log β ₁ = 1,92, log β ₂ = 3,2, log β ₃ = 3,9 a log β ₄ = 4,5.
-------------------	---

Řešení:



$$K_s(PbI_2) = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 10^{-8,15}$$



Z výše uvedených rovnic vyjádříme koncentrace jednotlivých forem v roztoku v závislosti na jediné proměnné – koncentraci jodidových iontů (za použití zadaných hodnot jednotlivých konstant). Po dosažení obsahu jodidových iontů v roztoku $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pak použitím těchto vztahů získáme koncentrace jednotlivých forem:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{[\text{I}^-]^2} = \frac{10^{-8,15}}{0,0001} = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PbI}] = \beta_1 \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-] = \beta_1 \cdot \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{[\text{I}^-]^2} \cdot [\text{I}^-] = \frac{\beta_1 \cdot K_s(\text{PbI}_2)}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{1,92} \cdot 10^{-8,15}}{0,01} = 5,89 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PbI}_2] = \beta_2 \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = \beta_2 \cdot \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{[\text{I}^-]^2} \cdot [\text{I}^-]^2 = \beta_2 \cdot K_s(\text{PbI}_2) = 10^{3,2} \cdot 10^{-8,15} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PbI}_3^-] = \beta_3 \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^3 = \beta_3 \cdot K_s(\text{PbI}_2) \cdot [\text{I}^-] = 10^{3,9} \cdot 10^{-8,15} \cdot 0,01 = 5,62 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = \beta_4 \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4 = \beta_4 \cdot K_s(\text{PbI}_2) \cdot [\text{I}^-]^2 = 10^{4,5} \cdot 10^{-8,15} \cdot (0,01)^2 = 2,24 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

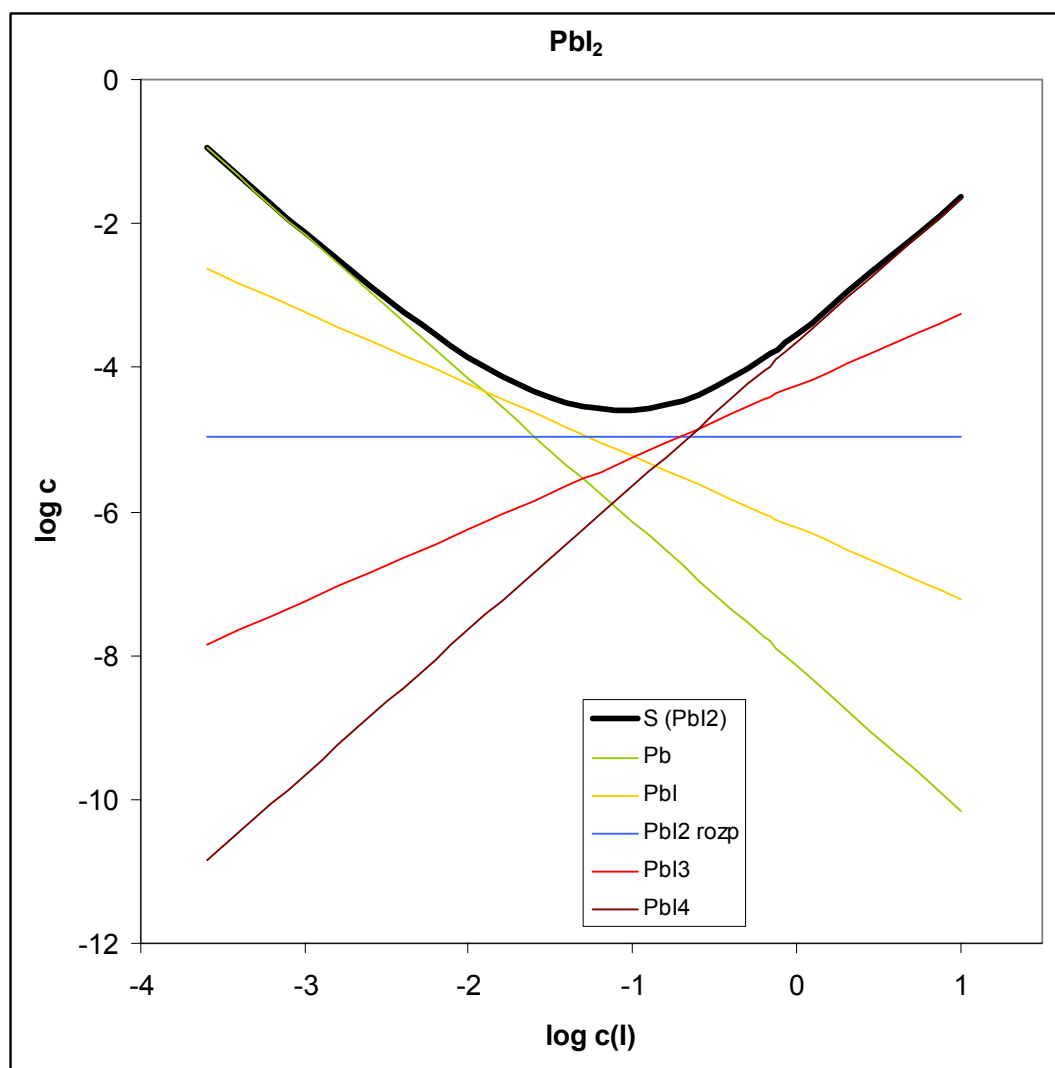
Rozpustnost je pak dána součtem všech forem obsahujících Pb v roztoku:

$$S = [Pb^{2+}] + [PbI^+] + [PbI_2] + [PbI_3^-] + [PbI_4^{2-}]$$

$$S = 7,08 \cdot 10^{-5} + 5,89 \cdot 10^{-5} + 1,12 \cdot 10^{-5} + 5,62 \cdot 10^{-7} + 2,24 \cdot 10^{-8} = 1,41 \cdot 10^{-4} M$$

$$\log S = -3,85$$

Distribuce jednotlivých forem v závislosti na koncentraci jodidových iontů v roztoku je přehledně znázorněná na logaritmickém diagramu na následujícím obrázku. Černá zvýrazněná křivka udává průběh rozpustnosti PbI_2 (ve formě logaritmu) v závislosti na měnícím se obsahu I^- v roztoku. Z obrázku je patrné, že rozpustnost PbI_2 je nejnižší, pokud se logaritmus koncentrace I^- v roztoku pohybuje v okolí hodnoty -1 (pak $\log S \approx 4,5$, což odpovídá rozpustnosti asi $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).



Obr.10. Vliv koncentrace jodidových iontů na rozpustnost PbI_2 .

Pozn.

Diagram byl konstruován v Excelu s použitím výše uvedených vztahů pro výpočet koncentrací jednotlivých forem a také pro výpočet rozpustnosti S (ta je dána součtem koncentrace všech forem obsahujících Pb v roztoku). Před vynesením těchto hodnot do grafu byla vypočtená data ještě logaritmována. (Logaritmy koncentrace jodidových iontů byly zadány v prvním sloupci výpočtové tabulky (zde postačí volit data v rozmezí cca $-3,5$ až $+1,0$), z těchto logaritmů byly ve druhém sloupci vypočteny hodnoty koncentrací I potřebné do dalších výpočtů).

Otázky:

1. Jaký vliv na rozpustnost sraženiny má přídavek společného iontu do roztoku?
2. Lze ovlivnit rozpustnost málo rozpustné látky přídavkem indiferentního elektrolytu? Pokud ano, dojde ke zvýšení či snížení rozpustnosti?
3. Součin rozpustnosti málo rozpustných látek A a B je dána hodnotami $pK_s(A) = 10$ a $pK_s(B) = 20$. Která z látek je rozpustnější?
4. Platí-li pro termodynamický součin rozpustnosti dvou látek $pK_s(A) = pK_s(B)$. Vyplývá odtud rovněž, že rozpustnost A a B bude v demineralizované vodě (za laboratorní leploty) totožná? Proč?
5. Jaké typy vedlejších rovnováh mohou ovlivňovat rozpustnost málo rozpustných látek?

NEŘEŠENÉ PŘÍKLADY – příklady k procvičení

Příklad 1

Vypočtete rozpustnost HgS ($pK_s = 53$) v roztoku při $pH = 6$. Do výpočtu zahrňte jak dvojstupňovou protonizaci anionu S^{2-} ($pK_{A1} = 7,02$ a $pK_{A2} = 13,9$) tak i tvorbu $Hg(OH)^+$ ($pK_1 = 10,6$), $Hg(OH)_2$ ($pK_2 = 11,2$) a $Hg(OH)_3^-$ ($pK_3 = -0,9$).

Zároveň vytvořte graf závislosti koncentrace (nejlépe ve formě logaritmu) Hg^{2+} a S^{2-} iontů i celkové rozpustnosti HgS na pH . Vytvořený diagram použijte pro odečtení intervalu pH , ve kterém je HgS nejméně rozpustný.

Příklad 2

Vypočtete rozpustnost šťavelanu vápenatého $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ v roztoku HCl o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. (Vzhledem ke kyselému pH roztoku tvorbu komplexů Ca s OH^- ionty zanedbejte). $pK_s (CaC_2O_4) = 8,58$, $pK_{A1}(\text{kys. šťavelové}) = 1,23$ a $pK_{A2} = 4,19$.

Výsledky:

Pro HgS při $pH = 6$ platí:

$$\alpha_{Hg} = 1,584 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_S = 1,095 \cdot 10^{-9}$$

$$K_s' = 5,73 \cdot 10^{-39}$$

$$S = 7,6 \cdot 10^{-20} \quad (\log S = -19,1)$$

Nejmenší rozpustnost HgS vykazuje při pH v intervalu cca 3,5 - 7.

Výsledky:

Pro $pH = 2$ získáme:

$$\alpha_{C_2O_4} = 0,00548$$

$$K_s' = 4,799 \cdot 10^{-7}$$

$$S = 6,93 \cdot 10^{-4}$$

Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Rozpustnost
- Indiferentní elektrolyt
- Termodynamický součin rozpustnosti
- Koncentrační součin rozpustnosti
- Podmíněný součin rozpustnosti
- Koeficienty vedlejších reakcí

Použitá a doporučená literatura:

- [1] **Fernando, Q., Ryan, M.D.:** Calculations in analytical chemistry. New York 1982.
- [2] **Christian, G. D.:** Analytical chemistry. 5th Ed., New York : John Wiley and Sons, 1994.
- [3] **Klika, Z., Praus, P.:** Analytická chemie I. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. ISBN 80-248-0164-7.
- [4] **Freiser, H.:** Calculations in analytical chemistry – a spreadsheet approach. CRC Press, 1992.
- [5] **de Levie, R.:** Aqueous acid-base equilibria and titrations. Oxford University Press 1999
- [6] **Kotouček, M.:** Příklady z analytické chemie., 3. vydání, Olomouc: Univerzita Palackého, 1992.
- [7] **Berka, A., Feltl, L., Němec, I.:** Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Praha: SNTL, 1985.
- [8] **Pánek, P. a kol.:** Základní výpočty v analytické chemii. Ostrava : Ostravská univerzita, 1997.
- [9] **Fogl, J., Volka, K.:** Analytické tabulky. VŠCHT Praha, FCHI, 1995. ISBN 80-7080-237-5.
- [10] **de Levie, R.:** How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis. Cambridge University Press 2001. ISBN 0521-64282-5.

6. OXIDAČNĚ – REDUKČNÍ ROVNOVÁHY

Členění kapitoly:

OXIDAČNĚ – REDUKČNÍ ROVNOVÁHY

6.1. Faktory ovlivňující oxidačně-redukční potenciál- formální redoxní potenciál

6.1.1. Vliv iontové síly roztoku

6.1.2. Vliv pH

6.1.3. Vliv vedlejších reakcí

Vliv tvorby málo rozpustné látky

Vliv tvorby komplexní sloučeniny

Čas potřebný ke studiu: 180-240 minut
(bez času potřebného k řešení příkladů na procvičení)

Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Uvědomíte si analogii mezi redoxními a protolytickými rovnovahami
- Budete umět konstruovat logaritmické diagramy znázorňující distribuci jednotlivých forem v závislosti na elektrochemickém potenciálu v roztoku
- Pochopíte rozdíl mezi standardním a formálním elektroodovým potenciálem
- Budete umět přepočíst hodnotu standardního potenciálu na potenciál formální
- Při výpočtu potenciálu poločlánku se naučíte zohledňovat vliv pH, iontové síly roztoku i vedlejších reakcí
- Bude vám jasný vliv tvorby málo rozpustných sloučenin i komplexních látek na hodnotu formálního potenciálu a budete ho umět zahrnout do výpočtu

Výklad

6. OXIDAČNĚ – REDUKČNÍ ROVNOVÁHY

Obecná oxidačně-redukční rovnováha je dána rovnovážnou konstantou K, pro kterou platí:



$$K = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Za předpokladu reversibilních podmínek se elektromotorická síla článku vztahuje ke změně Gibbsovy (volné) energie podle vztahu:

$$\Delta G = -nFE$$

Pro změnu Gibbsovy energie v systému dále platí:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Dosadíme-li do této rovnice výše uvedené vztahy, získáme:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Po dosazení hodnot za konstanty F a R, po převedení přirozeného logaritmu na praktičtější dekadický a po dosazení 298K za termodynamickou teplotu (25°C) získáme Nernstovu-Petersovu rovnici ve známém tvaru:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Rovnice vyjadřuje závislost rovnovážného potenciálu indikační elektrody E na aktivitách všech složek reakce. Standardní elektrodový potenciál E° pak odpovídá potenciálu poločlánku v případě, kdy aktivity všech složek v roztoku jsou jednotkové. Hodnoty E° jsou uvedeny v tabulkách.

Jde-li o systém, kde jedna z forem je pevná látka (např. $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$), pak vzhledem k jednotkové aktivitě pevné fáze Nernstova-Petersova rovnice přechází na tvar:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \log a_{\text{Ox}}$$

Pozn.:

Pokud obsahy oxidované a redukované formy v roztoku jsou velice nízké, lze do Nernstovy-Petersovy rovnice dosadit hodnoty rovnovážných koncentrací místo aktivit (předpokládáme jednotkové hodnoty aktivitních koeficientů).

Podobně jako u rovnováh protolytických, komplexotvorných či srážecích, odvodíme vztahy pro výpočet podílů (frakcí) jednotlivých forem v roztoku (tj. distribuční koeficienty) a závislost koncentrací těchto forem na podmínkách v roztoku znázorníme graficky. K tomuto účelu použijeme např. redoxní děj popsany rovnicí:



Pro výpočet rovnovážného potenciálu při 25°C platí tedy Nernstova-Petersova rovnice:

$$E = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E^o + 0,059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

Násobením rovnice koeficientem $1/0,059 = 16,95$ dostaneme:

$$16,95 \cdot E - 16,95 \cdot E^o = \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

což lze převést na tvar:

$$10^{16,95 \cdot E - 16,95 \cdot E^o} = \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad \text{nebo} \quad \frac{10^{16,95 E}}{10^{16,95 E^o}} = \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

V rámci zjednodušení rovnic a následujících výpočtů (ale také kvůli analogii s protolytickými rovnováhami, čemuž bude věnována následující část) zavedeme označení:

$$X = 10^{-16,95E}$$

$$Y = 10^{-16,95E^o}$$

Zlogaritmováním získáme:

$$pX = -\log(10^{-16,95E}) = 16,95E = \frac{1}{0,059} \cdot E$$

$$pY = -\log(10^{-16,95E^o}) = 16,95E^o = \frac{1}{0,059} \cdot E^o$$

Pak pro poměr koncentrací obou forem céru platí:

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{Y}{X}$$

Pro podíl (frakci) iontů Ce^{3+} z celkového obsahu Ce v roztoku platí:

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{3+}] + [Ce^{4+}]} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{3+}]\left(1 + \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}}$$

Což lze přepsat ve tvaru:

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{1}{1 + \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}} = \frac{1}{1 + \frac{Y}{X}} = \frac{X}{X + Y}$$

Podobně odvodíme vztah pro distribuční koeficient Ce^{4+} , tj. $\alpha_{Ce^{4+}}$:

$$\alpha_{Ce^{4+}} = \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{4+}] + [Ce^{3+}]} = \frac{1}{1 + \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}} = \frac{1}{1 + \frac{X}{Y}} = \frac{Y}{X + Y}$$

Označíme-li celkovou koncentraci Ce v roztoku c_{Ce} (zde např. $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), pak platí pro rovnovážné koncentrace obou forem:

$$[Ce^{3+}] = \alpha_{Ce^{3+}} \cdot c_{Ce} \quad \text{a} \quad [Ce^{4+}] = \alpha_{Ce^{4+}} \cdot c_{Ce}$$

Dosadíme-li do rovnice

$$16,95 \cdot E - 16,95 \cdot E^{\circ} = \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

vztahy $pX=16,95E$ a $pY=16,95E^{\circ}$, získáme:

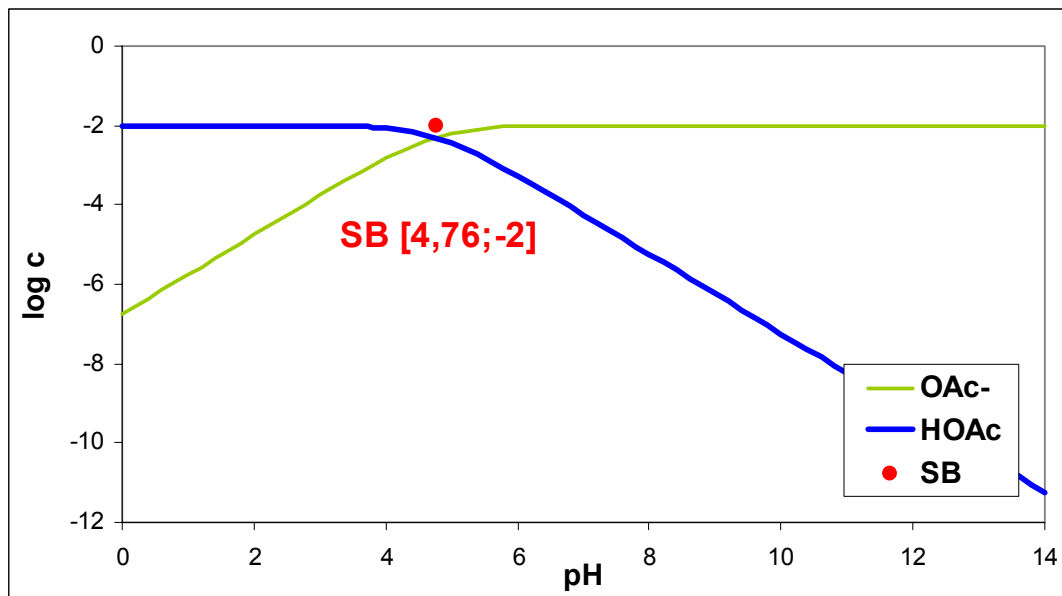
$$pX = pY + \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

Z výše odvozených vztahů vyplývá jistá analogie s rovnicemi uvedenými pro slabé jednosytné kyseliny, což je pro přehlednější porovnání shrnuto v Tab. 1.:

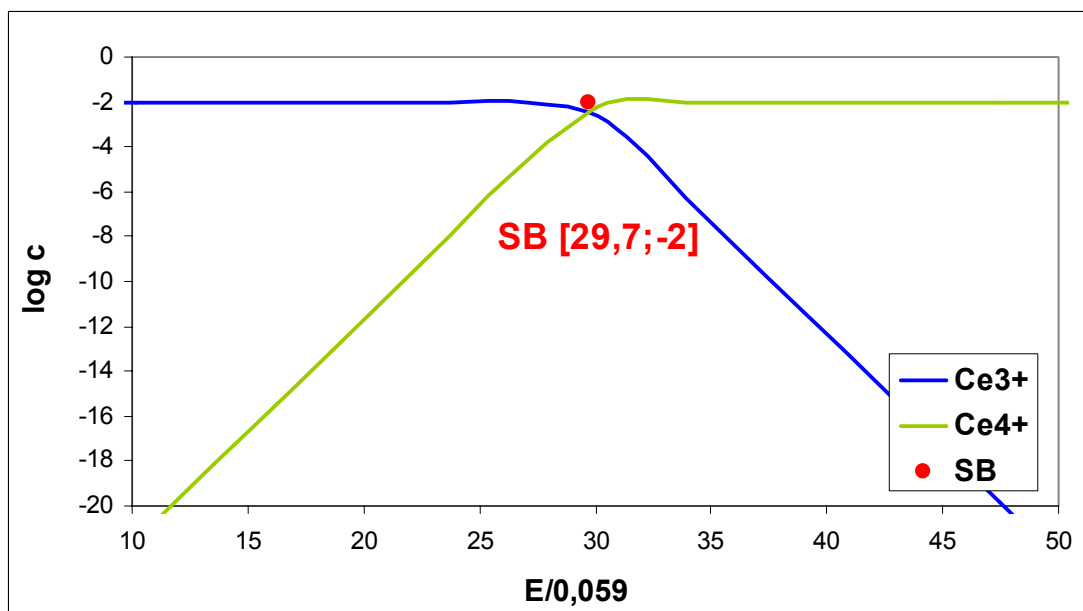
Redoxní rovnováha	Protolytická rovnováha
$M^{3+} \leftrightarrow M^{4+} + e^{-}$	$HA \leftrightarrow A^{-} + H^{+}$
Příklad: $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+} + e^{-}$	Příklad: $HOAc \leftrightarrow OAc^{-} + H^{+}$
$pX = pY + \log \frac{[M^{4+}]}{[M^{3+}]}$	$pH = pK_A + \log \frac{[A^{-}]}{[HA]}$
$\alpha_{Ce^{4+}} = \frac{Y}{X+Y}$	$\alpha_{A^{-}} = \frac{K_A}{[H^{+}] + K_A}$
$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{X}{X+Y}$	$\alpha_{HA} = \frac{[H^{+}]}{[H^{+}] + K_A}$
<u>Výpočty pomocí:</u> Standardního potenciálu $E^{\circ}=1,75V$ Aktuálních hodnot potenciálu poločlánku E	<u>Výpočty pomocí:</u> Disociační konstanty kyseliny $K_A=1,75 \cdot 10^{-5}$ Aktuálních hodnot pH roztoku
<u>Grafické znázornění:</u> Viz Obr. 1 Průsečík křivek či systémový bod (SB) – průmět vodorovná osa: $E^{\circ}/0,059 = 29,7$	<u>Grafické znázornění:</u> Viz Obr. 2 Průsečík křivek či systémový bod (SB) – průmět vodorovná osa: $pK_A = 4,75$

Tab. 4. Vzájemná analogie protolytických a redoxních rovnováh

Analogie mezi grafickým znázorněním distribuce jednotlivých forem u protolytických a redoxních rovnováh je zřejmá z Obr. 11 a 12.



Obr.11. Distribuce forem HOAc a OAc⁻ v závislosti na pH roztoku (celková koncentrace kyseliny octové $c=0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$)



Obr.12. Distribuce forem Ce³⁺ a Ce⁴⁺ v závislosti na E roztoku (celková koncentrace Ce $c=0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$)

Pozn.:

Obr. 2 byl konstruován podobně jak bylo popsáno u slabých kyselin. Před vlastním výpočtem je praktické ve zvolené buňce vypočíst hodnotu $Y = 10^{-16,95 \cdot 1,75} = 2,17 \cdot 10^{-30}$. Ve sloupci A navolíme hodnoty $E/0,059$ přibližně v rozmezí 10-50, ve sloupci B z nich vypočteme hodnoty E (násobením koeficientem 0,059) a ve sloupci C vypočteme příslušné $X = 10^{-16,65 \cdot E}$. Nyní, když máme k dispozici hodnotu Y (jednu pro celý výpočet) a sloupec hodnot X (v závislosti na proměnlivém E), v dalších dvou sloupcích vypočteme koeficienty $\alpha_{Ce^{3+}}$ a $\alpha_{Ce^{4+}}$. Koncentrace obou forem céru pak získáme v dalších dvou sloupcích vynásobením hodnot $\alpha_{Ce^{3+}}$ a $\alpha_{Ce^{4+}}$ celkovou koncentrací Ce v roztoku $c_{Ce} = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$. (Před vynesemím do grafu oproti $E/0,059$ je potřeba ještě hodnoty koncentrací logaritmovat).

Analogii, která platí u výše popsaných oxidačně-redukčních reakcí s jednosytnými slabými kyselinami lze rozšířit i **na složitější redoxní děje a vícesytné slabé kyseliny**, jak bude popsáno dále.

Uvažujme dva obecné rovnovážné oxidačně-redukční děje:



Pak pro rovnovážné potenciály obou dílčích reakcí platí Nernstova-Petersova rovnice:

$$E = E_{2+/1+}^{\circ} + 0,059 \log \frac{[M^{2+}]}{[M^+]}$$

$$E = E_{3+/2+}^{\circ} + 0,059 \log \frac{[M^{3+}]}{[M^{2+}]}$$

Zavedeme označení:

$$X = 10^{-16,95E}$$

$$Y_1 = 10^{-16,95E_{2+/1+}^{\circ}}$$

$$Y_2 = 10^{-16,95E_{3+/2+}^{\circ}}$$

Pokud v roztoku bude celková koncentrace látky M (suma všech jejích forem) rovna c_M , pak lze odvodit:

$$\alpha_{M^+} = \frac{X^2}{X^2 + X \cdot Y_1 + Y_1 \cdot Y_2}$$

$$[M^+] = \alpha_{M^+} \cdot c_M$$

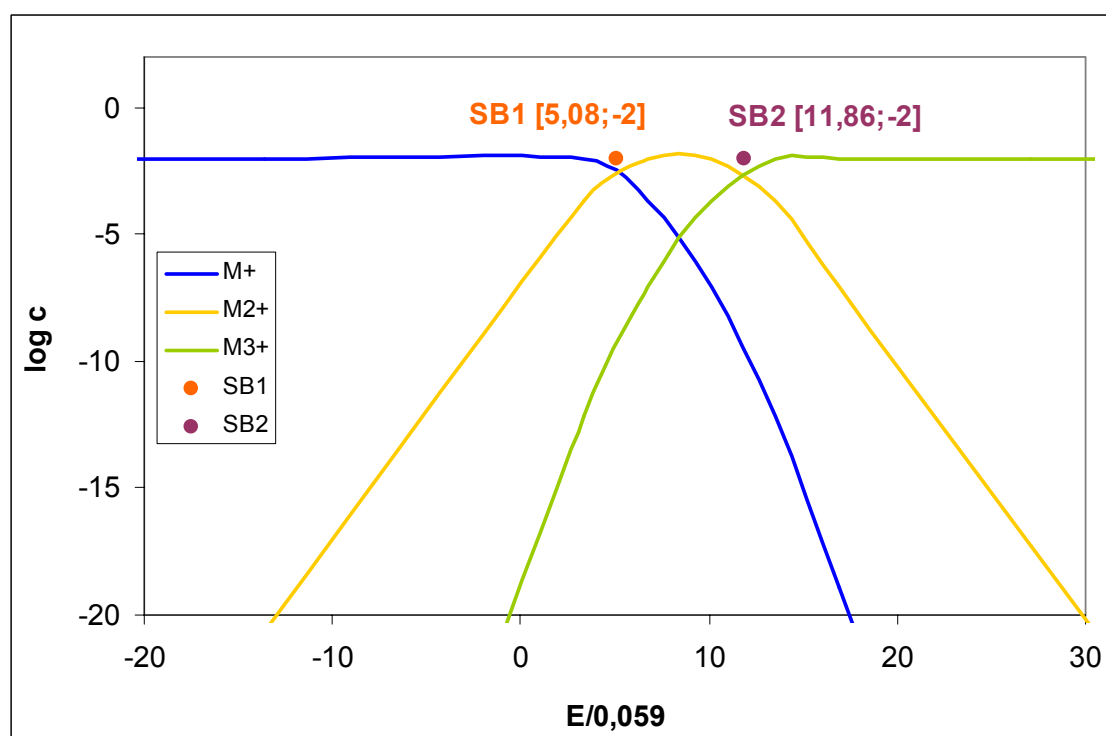
$$\alpha_{M^{2+}} = \frac{X \cdot Y_1}{X^2 + X \cdot Y_1 + Y_1 \cdot Y_2}$$

$$[M^{2+}] = \alpha_{M^{2+}} \cdot c_M$$

$$\alpha_{M^{3+}} = \frac{Y_1 \cdot Y_2}{X^2 + X \cdot Y_1 + Y_1 \cdot Y_2}$$

$$[M^{3+}] = \alpha_{M^{3+}} \cdot c_M$$

Výsledný diagram znázorňující distribuci M^+ , M^{2+} a M^{3+} v závislosti na potenciálu (přesněji na hodnotě $E/0,059$) pro celkovou koncentraci M v roztoku $c_M=0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ je obdobný jako distribuce forem vícesytných kyselin (v tomto případě jako slabé dvojsytné kyseliny) a je znázorněn na Obr. 13. Z grafu je patrné, že s rostoucí hodnotou potenciálu $E/0,059$ narůstá podíl (koncentrace) M^{3+} (tj. formy s nejvyšším oxidačním číslem).



Obr. 13. Distribuce forem M^+ , M^{2+} a M^{3+} v závislosti na E roztoku (celková koncentrace M v roztoku je $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$).

Pozn.:

Obr. 13 byl konstruován analogicky jako Obr. 2. Nejprve byly ve 2 vybraných buňkách vypočteny hodnoty $Y_1=-16,95.0,3$ a $Y_2=-16,95.0,7$. Hodnoty $E/0,059$ byly navoleny ve sloupci

A v intervalu cca od -20 do 30, ve sloupci B byly odtud vypočteny hodnoty E a ve sloupci C hodnoty $X=10^{-16,95.E}$. Distribuční koeficienty α_{M^+} , $\alpha_{M^{2+}}$ a $\alpha_{M^{3+}}$ byly vypočteny v dalších třech sloupcích pomocí hodnot X, Y_1 a Y_2 a následným vynásobením koeficientů α v dalších třech sloupcích celkovou koncentrací M v roztoku byly získány rovnovážné koncentrace M^+ , M^{2+} a M^{3+} . Zlogaritmované rovnovážné koncentrace jednotlivých forem pak byly vyneseny proti E/0,059.

6.1. Faktory ovlivňující oxidačně-redukční potenciál - formální redoxní potenciál

6.1.1. Vliv iontové síly roztoku

Dosud bylo předpokládáno, že

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \approx E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

což je zvláště u roztoků s vyšší iontovou silou je poměrně nepřesné (nárůst iontové síly roztoku nezpůsobují jen oxidovaná a redukovaná forma, ale i přítomnost dalších iontů v roztoku). Pro přesnější výpočty je tento vliv potřeba zohlednit pomocí aktivitních koeficientů, jak vyplývá z následujících vztahů:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{y_{Ox} [Ox]}{y_{Red} [Red]} = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{y_{Ox}}{y_{Red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Zahrneme-li první dva členy do formálního potenciálu:

$$E^{oForm} = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{y_{Ox}}{y_{Red}}$$

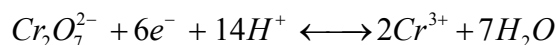
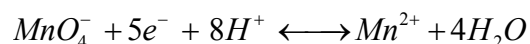
rovnice pak přejde na tvar:

$$E = E^{oForm} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Použitím těchto vztahů dojde k výraznému zpřesnění výpočtů zvláště u roztoků s vyšší hodnotou iontové síly.

6.1.2. Vliv pH

Vyskytují-li se v rovnicích chemických reakcí popisujících redoxní děje H^+ či OH^- ionty, pak jejich koncentrace v roztoku ovlivňují i výsledný potenciál poločlánku. Z nejběžnějších redoxních systémů jde např. o tyto reakce:



Oxidačně-redukčních rovnováh se však účastní také kromě anorganických látek i řada organických sloučenin, jako např. chinon – hydrochinon, proto bude vliv pH popsán na tomto redoxním páru:



Chinon (Ch)

Hydrochinon (HCh)

Nernstova-Petersova rovnice pro tento děj má tvar:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ch] \cdot [H^+]^2}{[HCh]} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Ch] \cdot [H^+]^2}{[HCh]}$$

Což lze upravit na:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Ch]}{[HCh]} = E^\circ + 0,059 \log [H^+] + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Ch]}{[HCh]}$$

Zahrneme-li první dva členy do formálního potenciálu $E^{\circ FORM}$, tj.

$$E^{\circ FORM} = E^\circ + 0,059 \log [H^+] = E^\circ - 0,059 \cdot pH$$

pak platí:

$$E = E^{oFORM} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Ch]}{[HCh]}$$

(v tomto případě formální potenciál závisí na pH roztoku).

Násobíme-li tuto rovnici výrazem $2/0,059=2.16,95$, dostaneme:

$$2 \cdot 16,95E = 2 \cdot 16,95 E^{oFORM} + \log \frac{[Ch]}{[HCh]}$$

což lze odlogaritmováním upravit na tvar:

$$10^{2 \cdot 16,95E - 2 \cdot 16,95 E^{oFORM}} = \frac{[Ch]}{[HCh]}$$

Zavedeme-li jako u výše uvedených příkladů,

$$X = 10^{-16,95E}$$

$$Y = 10^{-16,95 E^{oFORM}}$$

Po úpravě a dosazení získáme:

$$\frac{[Ch]}{[HCh]} = \frac{10^{2 \cdot 16,95E}}{10^{2 \cdot 16,95 E^{oFORM}}} = \frac{10^{-2 \cdot 16,95 E^{oFORM}}}{10^{-2 \cdot 16,95 E}} = \frac{(10^{-16,95 E^{oFORM}})^2}{(10^{-16,95 E})^2} = \frac{X^2}{Y^2}$$

Pomocí distribučního koeficientu α lze vyjádřit podíl hydrochinonu z celkového množství této látky v roztoku:

$$\alpha_{HCh} = \frac{[HCh]}{[HCh] + [Ch]} = \frac{[HCh]}{[HCh] \left(1 + \frac{[Ch]}{[HCh]}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{[Ch]}{[HCh]}} = \frac{1}{1 + \frac{Y^2}{X^2}} = \frac{X^2}{X^2 + Y^2}$$

Analogicky získáme vztah pro výpočet podílu (frakce) chinonu:

$$\alpha_{Ch} = \frac{[Ch]}{[Ch] + [HCh]} = \frac{1}{1 + \frac{[HCh]}{[Ch]}} = \frac{1}{1 + \frac{X^2}{Y^2}} = \frac{Y^2}{X^2 + Y^2}$$

Porovnáme-li vztahy odvozené pro podíly chinonu a hydrochinonu (kde dochází k dvouelektrodové výměně) s rovnicemi získanými pro přeměnu Ce^{4+} a Ce^{3+}

(jednoelektronová výměna), **počet vyměněných elektronů se promítá do umocnění proměnných X a Y.**

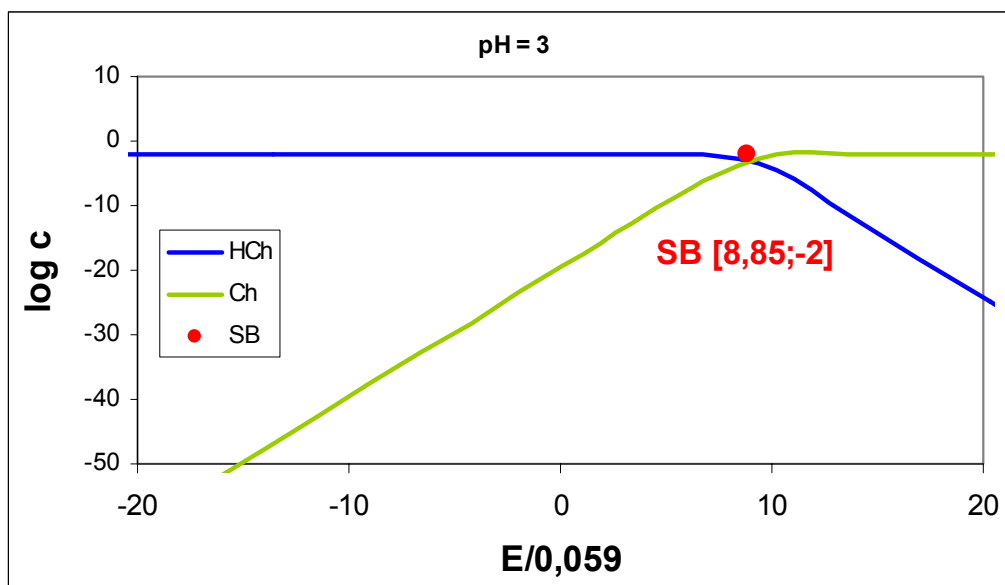
Dalším rozdílem kromě počtu vyměněných elektronů oproti redoxní rovnováze $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ je účast H^+ iontů v rovnici, což má za následek, že **formální potenciál bude závislý na pH.**

Podíly jednotlivých forem (chinonu a hydrochinonu) lze stejně jako u jiných rovnovážných dějů přepočítat na rovnovážné koncentrace v roztoku podle známých rovnic (kde c vyjadřuje celkovou analytickou koncentraci látky):

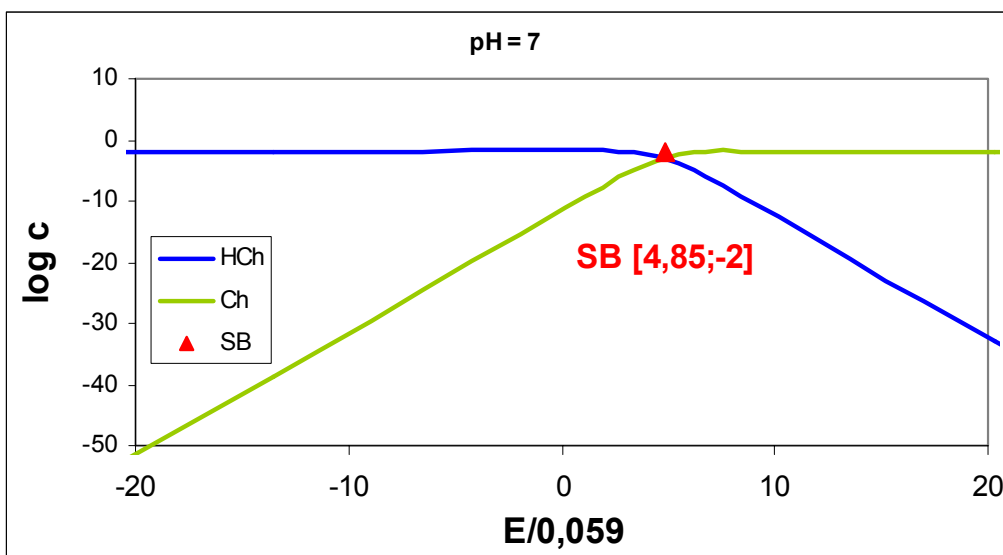
$$[HCh] = \alpha_{HCh} \cdot c = \alpha_{HCh} \cdot ([HCh] + [Ch]) \quad [Ch] = \alpha_{Ch} \cdot c = \alpha_{Ch} \cdot ([HCh] + [Ch])$$

Průběh rovnovážných koncentrací chinonu a hydrochinonu v závislosti na elektrochemickém potenciálu v roztoku je znázorněn na Obr. 14 a 15. Závislost formálního potenciálu systému na pH se promítá mj. do vzájemného posunutí křivek pro pH=3 (Obr.14) oproti pH=7 (Obr.15). (Obr. 14 a 15 byly konstruovány pro celkovou koncentraci $c = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$).

Z Obr. 14 a 15 vyplývá, že s rostoucím pH roztoku dochází k posunu formálního potenciálu směrem k nižším hodnotám (od standardního potenciálu je odečtena při vyšším pH vyšší hodnota).



Obr. 14. Distribuce forem chinonu (Ch) a hydrochinonu (HCh) v závislosti na elektrochemickém potenciálu roztoku při pH = 3.

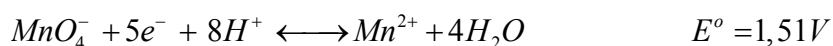


Obr. 15. Distribuce forem chinonu (Ch) a hydrochinonu (HCh) v závislosti na elektrochemickém potenciálu roztoku při pH = 7.

Pro pH = 3 lze vypočíst formální potenciál $E^{\text{FORM}} = 0,522 \text{ V}$, což po vynesení do grafu ve škále $E/0,059$ odpovídá hodnotě 8,85 V. Jak je patrné z Obr. 4, tato hodnota odpovídá průmětu průsečíku obou křivek na vodorovné ose i umístění systémového bodu (druhá souřadnice SB analogicky jako u slabých kyselin odpovídá $\log c$).

Podobně pro hodnotu pH = 7 (viz Obr. 15) $E^{\text{FORM}} = 0,286 \text{ V}$, což po přepočtení na $E/0,059$ odpovídá hodnotě 4,85 V.

Příklad 1	<p>Roztok obsahuje $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ MnO_4^- ionty a $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Mn^{2+} ionty, pH roztoku je 3.</p> <p>Vypočtete, o kolik mV se změní potenciál poločlánku, jestliže:</p> <ol style="list-style-type: none"> zvýšíme $[\text{H}^+]$ o 1 řád, tj. na $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zvýšíme $[\text{MnO}_4^-]$ o 1 řád, tj. na $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
------------------	--



Původní složení roztoku:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{10^{-3} \cdot (10^{-3})^8}{5 \cdot 10^{-4}} = 1,23\text{V}$$

a) zvýšení $[H^+]$ na $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$E = E^o + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{10^{-3} \cdot (10^{-2})^8}{5 \cdot 10^{-4}} = 1,32 V$$

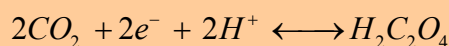
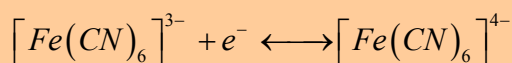
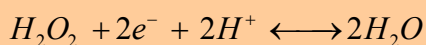
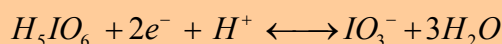
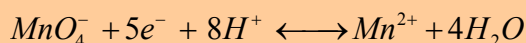
b) zvýšení $[MnO_4^-]$ na $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$E = E^o + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{10^{-2} \cdot (10^{-3})^8}{5 \cdot 10^{-4}} = 1,24 V$$

Při stejném nárůstu koncentrace $[H^+]$ a $[MnO_4^-]$ se tato změna na výsledku uplatnila výrazněji u $[H^+]$, a to v důsledku odlišné stechiometrie v chemické rovnici, která se promítá do umocnění koncentrací za logaritmem ve vztahu pro výpočet potenciálu. Zatímco $[H^+]$ je umocněna na osmou, $[MnO_4^-]$ umocněna není.

Příklad 2

V případě uvedených oxidačně-redukčních reakcí rozhodněte, u kterých bude mít narůstající pH (např. z hodnoty pH=1 na pH=3) největší vliv na změnu formálního potenciálu.



Pro výpočet formálního potenciálu obecného redoxního děje daného rovnici



platí vztah:

$$E^{o\text{FORM}} = E^o + \frac{0,059}{n} \log [H^+]^m = E^o - \frac{m}{n} \cdot 0,059 \text{ pH}$$

Pozn.

V případě redoxního páru chinon – hydrochinon byla odvozena rovnice

$$E^{oFORM} = E^o + 0,059 \log [H^+] = E^o - 0,059 \cdot pH$$

Jelikož zde $m=2$ a $n=2$, došlo při odvozování rovnice k vykrácení m a n ve zlomku.

Vzhledem k tomu, že změna pH a koeficient 0,059 jsou u všech reakcí stejné, rozhodující pro hodnotu formálního potenciálu je podíl m/n (tj. podíl počtu vodíkových atomů potřebných k redoxní přeměně m a počet vyměněných elektronů n), což lze ze zadaných chemických rovnic snadno odečíst:

$$MnO_4^- / Mn^{2+} \dots m/n = 8/5 = 1,6$$

$$H_5IO_6 / IO_3^- \dots m/n = 1/2 = 0,5$$

$$H_2O_2 / H_2O \dots m/n = 2/2 = 1,0$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-} \dots m/n = 0/1 = 0$$

$$CO_2 / H_2C_2O_4 \dots m/n = 2/2 = 1,0$$

Vzhledem k záporné hodnotě členu $-\frac{m}{n} \cdot 0,059 pH$ bude ve všech případech docházet k poklesu formálního potenciálu s rostoucím pH. Tento pokles bude nejvýraznější u MnO_4^- / Mn^{2+} .

Jelikož v rovnici $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longleftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ se vůbec nevyskytuje H^+ (ani OH^-), v tomto případě pH na výpočet potenciálu nemá vliv, což také odpovídá nulové směrnici, která byla vypočtena výše.

6.1.3. Vliv vedlejších reakcí

Nejen **iontová síla roztoku** či jeho **pH** mohou ovlivnit jeho výsledný elektrochemický potenciál. Potenciál poločlánku je ovlivňován **rovněž vedlejšími reakcemi, do kterých vstupují oxidovaná či redukováná forma.**

Vliv tvorby málo rozpustné látky

Kromě oxidačně-redukční rovnováhy je v tomto případě potřeba vzít v úvahu i vedlejší reakci např. redukované formy, při které vzniká málo rozpustná látka Red-X, což odpovídá následujícím rovnicím:



Rovnovážnou konstantou druhé reakce je součin rozpustnosti málo rozpustné látky Red-X

$$K_s = a_{\text{red}} \cdot a_X$$

Po dosazení za $a_{\text{Red}} = K_s / a_X$ do Nernstovy – Petersovy rovnice dostaneme:

A jelikož aktivita je dána součinem aktivitního koeficientu a rovnovážné koncentrace dané látky, pak:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}} \cdot a_X}{K_s} = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}] \cdot y_{\text{Ox}} \cdot [\text{X}] \cdot y_X}{K_s}$$

což lze upravit na:

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \log (y_{\text{Ox}} \cdot y_X) - \frac{0,059}{n} \log K_s + \frac{0,059}{n} \log ([\text{Ox}] \cdot [\text{X}])$$

Zahrneme-li první tři členy do formálního potenciálu E^{oFORM} ,

$$E = E^{\text{oFORM}} + \frac{0,059}{n} \log ([\text{Ox}] \cdot [\text{X}])$$

$$\text{kde } E^{\text{oFORM}} = E^o + \frac{0,059}{n} \log (y_{\text{Ox}} \cdot y_X) - \frac{0,059}{n} \log K_s$$

Vliv tvorby komplexní sloučeniny

Pokud oxidovaná či redukována forma tvoří v roztoku komplexní sloučeniny, v Nernstově-Petersově rovnici je potřeba zohlednit tuto skutečnost tím, že vyjádříme rovnovážné koncentrace oxidované i redukované formy [Ox] a [Red] jako součin koeficientů vedlejších reakcí α_{Ox} a α_{Red} a podmíněných koncentrací $(c)_{\text{Ox}}$ a $(c)_{\text{Red}}$ vyjadřujících celkové

koncentrace Ox a Red ve všech jejich formách v roztoku kromě jejich přítomnosti ve formě komplexních látek.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{y_{Ox} [Ox]}{y_{Red} [Red]} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{y_{Ox} \cdot \alpha_{Ox} \cdot (c)_{Ox}}{y_{Red} \cdot \alpha_{Red} \cdot (c)_{Red}}$$

Zahrneme-li první tři členy do formálního potenciálu, platí:

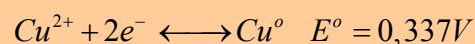
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{y_{Ox}}{y_{Red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{(c)_{Ox}}{(c)_{Red}} = E^{\circ Form} + \frac{0,059}{n} \log \frac{(c)_{Ox}}{(c)_{Red}}$$

kde

$$E^{\circ Form} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{y_{Ox}}{y_{Red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

Příklad 3

Vypočtete formální potenciál poloreakce:



Za přítomnosti $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA v roztoku při $\text{pH}=4$.

$\text{pK}_{A1} = 1,99$; $\text{pK}_{A2} = 2,67$; $\text{pK}_{A3} = 6,16$ a $\text{pK}_{A4} = 10,26$

$\log \beta_{ZnY} = 18,79$

Nernstova-Petersova rovnice má v tomto případě tvar:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}] = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log ((c)_{Cu^{2+}} \cdot \alpha_{Cu^{2+}})$$

Což lze rovněž přepsat do tvaru:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \alpha_{Cu^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log (c)_{Cu^{2+}} = E^{\circ FORM} + \frac{0,059}{2} \log (c)_{Cu^{2+}}$$

kde

$$E^{\circ FORM} = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \alpha_{Cu^{2+}}$$

V souladu se vztahy odvozenými v kapitole 4 (Komplexotvorné rovnováhy) získáme rovnici pro výpočet podílu (frakce) Cu^{2+} v roztoku, který není vázán v komplexu s EDTA. Pokud celková koncentrace Cu^{2+} v roztoku (c_{Cu}) bude výrazně nižší než celková koncentrace chelatonu c_Y , pak ze vztahu $(c)_Y = c_Y - c_{\text{Cu}}$ vyplývá, že $(c)_Y \approx c_Y$, proto:

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta'_{\text{CuY}} \cdot (c)_Y} \approx \frac{1}{1 + \beta'_{\text{CuY}} \cdot c_Y}$$

(pouze tato frakce (část) Cu ovlivní redoxní potenciál v roztoku)

Přičemž pro podmíněnou konstantu stability komplexu Cu s EDTA platí:

$$\beta'_{\text{CuY}} = \beta_{\text{CuY}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}$$

(konstanta stability je zde korigovaná na skutečnost, že tvorby komplexu se účastní z celkového množství EDTA jen její část ve formě Y^{4-}).

Pro podíl EDTA přítomný při daném pH ve formě Y^{4-} (z celkového množství EDTA v roztoku) platí známý vztah (viz kap.3.6. - Protolytické rovnováhy – Vícesytné kyseliny):

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Po dosazení zadaných hodnot do výše uvedených vztahů získáme:

a) podíl EDTA ve formě Y^{4-} při $\text{pH}=4$ pro celkovou koncentraci EDTA = 0,1 mol.dm⁻³

$\text{pK}_{A1} = 1,99$; $\text{pK}_{A2} = 2,67$; $\text{pK}_{A3} = 6,16$ a $\text{pK}_{A4} = 10,26$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-22}}{10^{-16} + 1,02 \cdot 10^{-14} + 2,19 \cdot 10^{-13} + 1,51 \cdot 10^{-15} + 8,3 \cdot 10^{-22}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-22}}{2,3 \cdot 10^{-13}} = 3,6 \cdot 10^{-9}$$

(Pouze $3,6 \cdot 10^{-7}$ % z celkové analytické koncentrace EDTA v roztoku je při pH=4 přítomno ve formě tvořící komplex s Cu)

b) podmíněná konstanta stability komplexu CuY

$$\beta'_{CuY} = \beta_{CuY} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = 10^{18,79} \cdot 3,6 \cdot 10^{-9} = 2,2 \cdot 10^{10}$$

(V důsledku vlivu pH na distribuci forem EDTA došlo k výraznému poklesu konstanty stability komplexu Cu-Y z hodnoty $10^{18,79}$ (tj. $6,2 \cdot 10^{18}$) za hodnotu $2,2 \cdot 10^{10}$).

c) podíl Cu^{2+} vázané v komplexu CuY (z celkové Cu v roztoku)

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta'_{CuY} \cdot c_Y} = \frac{1}{1 + 2,2 \cdot 10^{10} \cdot 0,1} = 4,55 \cdot 10^{-10}$$

$$E^{oFORM} = E^o + \frac{0,059}{2} \log \alpha_{Cu^{2+}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log 4,55 \cdot 10^{-10} = 0,061V$$

Formální potenciál 0,061 V (přepočtený na aktuální složení roztoku) je nižší než hodnota standardního potenciálu uváděná v tabulkách (0,337 V).

Otázky:

1. V čem spočívá analogie mezi protolytickými a redoxními rovnovahami?
2. Jaký je rozdíl mezi standardním a formálním elektrodoým potenciálem?
3. U kterých poloreakcí závisí formální elektrodoý potenciál na pH?
4. Jaké jsou souřadnice systémového bodu SB v diagramu vyjadřujícím závislost logaritmu koncentrace oxidované a redukované formy na $E/0,059$?
5. Čím je dán počet systémových bodů v tomto diagramu?

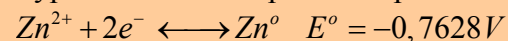
NEŘEŠENÉ PŘÍKLADY – příklady k procvičení

Příklad 1

Znázorněte distribuci forem Fe^{2+} a Fe^{3+} (pro celkovou koncentraci Fe v roztoku $c=0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) v závislosti na $E/0,059$ a z tohoto diagramu odečtete přibližné koncentrace obou forem pro $E/0,059 = 10$. (Rozsah $E/0,059$ na vodorovné ose volte v rozmezí cca od 5 do 20). Orientačně odečtené hodnoty koncentrací Fe^{2+} a Fe^{3+} pro $E/0,059=10$ ověřte přesným výpočtem.

Příklad 2

Vypočtete formální potenciál poloreakce:



Za přítomnosti $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EDTA v roztoku při $\text{pH}=8$.

$$\log \beta_{\text{ZnY}} = 18,79$$

$$\text{pK}_{\text{A}1} = 1,99 \quad \text{pK}_{\text{A}2} = 2,67 \quad \text{pK}_{\text{A}3} = 6,16 \quad \text{pK}_{\text{A}4} = 10,26.$$

Výsledky:

Roztok o $E/0,059 = 10$ obsahuje:

Hodnoty odečtené z grafu jsou cca:

$$\text{Log} [\text{Fe}^{2+}] = -2$$

$$\text{Log} [\text{Fe}^{3+}] = -5$$

Přesné vypočtené koncentrace jsou:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 8,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Výsledky:

Pro $\text{pH} = 8$ získáme:

$$\alpha_{\text{Y}} = 5,39 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta'_{\text{ZnY}} = 9,8 \cdot 10^{13}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = 1,02 \cdot 10^{-12}$$

$$E^{\circ\text{FORM}} = -1,1165 \text{ V}$$

Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Nernstova-Petersova rovnice
- Elektodový potenciál
- Standardní elektrodový potenciál
- Formální elektrodový potenciál
- Koeficienty vedlejších reakcí

Použitá a doporučená literatura:

- [1] **Fernando, Q., Ryan, M.D.:** Calculations in analytical chemistry. New York 1982.
- [2] **Christian, G. D.:** Analytical chemistry. 5th Ed., New York : John Wiley and Sons, 1994.
- [3] **Klika, Z., Praus, P.:** Analytická chemie I. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. ISBN 80-248-0164-7.
- [4] **Freiser, H.:** Calculations in analytical chemistry – a spreadsheet approach. CRC Press, 1992.
- [5] **de Levie, R.:** Aqueous acid-base equilibria and titrations. Oxford University Press 1999
- [6] **Kotouček, M.:** Příklady z analytické chemie., 3. vydání, Olomouc: Univerzita Palackého, 1992.
- [7] **Berka, A., Fětl, L., Němec, I.:** Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Praha: SNTL, 1985.
- [8] **Pánek, P. a kol.:** Základní výpočty v analytické chemii. Ostrava : Ostravská univerzita, 1997.
- [9] **Fogl, J., Volka, K.:** Analytické tabulky. VŠCHT Praha, FCHI, 1995. ISBN 80-7080-237-5.
- [10] **de Levie, R.:** How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis. Cambridge University Press 2001. ISBN 0521-64282-5.