

Základní typy chemických látek. Základní typy chemických reakcí.

1. České chemické názvosloví
2. Oxidy, jejich příprava a dělení.
3. Kyseliny a zásady. Acidobázické reakce.
 - a) příprava kyselin, hydroxidů
 - b) výpočet pH roztoků kyselin a hydroxidů
4. Soli a jejich příprava
5. Oxido-redukční reakce. Redoxní potenciál.
6. Komplexní sloučeniny, komplexotvorné reakce.
7. Reakce srážecí.

1. Chemické anorganické názvosloví

Názvosloví anorganické chemie je soubor pravidel, jimiž se řídíme při odvozování chemických názvů anorganických sloučenin. České chemické názvosloví vychází z obecných pravidel mezinárodní organizace chemiků IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), převedených do podmínek českého jazyka.

Každý název sloučeniny obsahuje 2 části – podstatné a přídavné jméno. Podstatné jméno je odvozeno od charakteru aniontu – např. oxid, hydroxid, kyselina nebo sůl (chlorid, sulfid, síran, uhličitan, chlorečnan, jodistan apod.). Přídavné jméno souvisí s kationtem sloučeniny – např. sodný, vápenatý, fosforečný, manganistý, osmičelý apod.

Základem pro tvorbu českého chemického anorganického názvosloví jsou koncovky přídavných jmen, odvozené od oxidačního čísla kationtu dané sloučeniny, případně koncovky podstatných jmen odvozených od oxidačního čísla středového atomu aniontu dané sloučeniny (týká se kyslíkatých sloučenin kovů a nekovů). Jednotlivým oxidačním číslům byly přiřazeny koncovky přídavných i podstatných jmen na návrh Emila Votočka (1872 – 1950), profesora chemie pražské techniky takto:

Oxidační číslo	přídavné jméno		podstatné jméno
	(mužský rod)	(ženský rod)	
I	- ný	- ná	- nan
II	- natý	- natá	- natan
III	- itý	- itá	- itan
IV	- ičitý	- ičitá	- ičitan
V	- ičný, -ečný	- ičná, -ečná	- ičnan, -ečnan
VI	- ový	- ová	- an
VII	- istý	- istá	- istan
VIII	- ičelý	- ičelá	- ičelan

Názvosloví oxidů (kysličníků) – jsou sloučeniny tvořené kationtem kovu či nekovu (příp. dvojprvkovou skupinou, např. UO_2^{2+} - uranyl) a aniontem kyslíku, kde kyslík má oxidační číslo II- čili $\text{O}^{\text{II-}}$.

Poznámka: oxidační číslo (římská číslice) kyslíku je totožné s formálním nábojem (arabská číslice) kyslíku v sloučenině).

Název obecně:

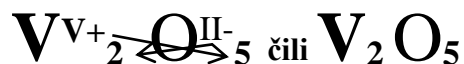
Oxid (podst. jm.) + **název prvku** (kovu nebo nekovu) s odpovídající koncovkou (příd. jm.)

Příklad: tvorba vzorce

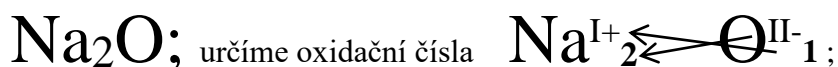
např. **oxid měďný**: zapíšeme značku mědi Cu s ox. č. I+ - $\text{Cu}^{\text{I+}}$ a značku kyslíku s ox. č. II- - $\text{O}^{\text{II-}}$



oxid vanadičný: zapíšeme značku vanadu V s ox. č. V+ - $\text{V}^{\text{V+}}$ a značku kyslíku s ox. č. II- - $\text{O}^{\text{II-}}$



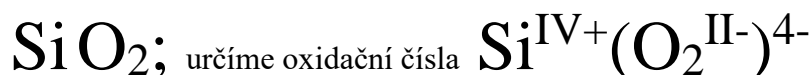
tvorba názvu



protože ox. č. kyslíku je II-, je ox. č. sodíku rovno I+, tedy $\text{Na}^{\text{I+}}$, odtud název **sodný**.

Celý název oxidu je **oxid sodný**

Nebo jiný příklad: Sloučenina má vzorec SiO_2



Protože součet ox. čísel dvou atomů kyslíku tvoří náboj skupiny O_2 a je celkově 4-, tedy $(\text{O}_2)^{4-}$, musí být náboj křemíku 4+, tedy Si^{4+} s koncovkou *-ičitý*, tedy **křemičitý**. Výsledný název sloučeniny je **oxid křemičitý**.

Názvosloví hydroxidů - sloučeniny obsahují hydroxidový anion, jednovaznou skupinu $-\text{OH}$, zvanou také *hydroxyl* nebo *hydroxylová skupina*. Má záporný náboj 1-, tedy $(\text{OH})^{1-}$ a v názvu tvoří podstatné jméno **hydroxid**. Hydroxylová skupina (hydroxidový anion) je v hydroxidu vázána na kation kovu nebo kation NH_4^+ (amonný kation), jejichž název tvoří přídavné jméno, např. sodný, vápenatý, hlinitý, amonný apod. Lze jim přiřadit **obecný vzorec** $\text{Me}^{\text{n}+}(\text{OH})_n$, kde **n** je oxidační číslo kovu. Např.

Vytvořte název sloučeniny $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\text{Ca}^{\text{II}+} \leftarrow (\text{OH})_2$; skupina **OH** dává název podst. jm. **hydroxid**, ox. č. $\text{II}+$ vápníku název příd. jm. **vápenatý**. Celkový název je **hydroxid vápenatý**. Nebo

vytvořte název sloučeniny $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{Fe}^{\text{III}+} \leftarrow (\text{OH})_3$; Ze vzorce je patrné, že kation železa má ox. č. $\text{III}+$, odtud celkový název sloučeniny **hydroxid železitý**.

Při tvorbě názvu ze vzorce postupujeme obráceně, tj. určíme oxidační číslo kationtu (kovu) a přiřadíme příslušnou koncovku příd. jména.

Vytvořte z názvu vzorec hydroxidu, např. **Ba(OH)₂**.

Přítomnost OH skupiny udává podst. jm. **hydroxid**, ox. č. baria je $\text{II}+$, protože jeden atom baria váže dvě skupiny OH se záporným jednotkovým nábojem. Odtud pro barium přídavné jméno **barnatý**. Celý název sloučeniny je tedy **hydroxid barnatý**.

Názvosloví kyselin.

Z hlediska charakteristiky lze říci, že všechny kyseliny obsahují ve vzorci jeden nebo více atomů vodíku, které tvoří kationty H^+ a tzv. kyselinotvorný zbytek, který tvoří anion kyseliny a označuje se obecně $\text{A}^{\text{n}-}$, kde **n** je záporný náboj aniontu a zároveň počet atomů vodíku v kyselině. Obecný vzorec kyseliny je tedy $\text{H}_n \text{A}^{\text{n}-}$. Kyselinotvorný zbytek může být buď *bezokyslíkatý* nebo *kyslíkatý*. Podle toho rozlišujeme *kyseliny bezokyslíkaté* a *kyseliny kyslíkaté (oxokyseliny)*.

Bezokyslíkaté kyseliny

Název každé kyseliny je tvořen *podst. jm.* **kyselina** a *příd. jménem*, kde je **název prvku nebo skupiny s konc. vodíková** (chlorovodíková, sirovodíková, kyanovodíková apod.).

Kyslíkaté kyseliny

Název každé kyseliny je tvořen *podst. jm.* **kyselina** a *příd. jménem*, odvozeným od **středového prvku a s koncovkou, která přísluší ox. č. tohoto středového prvku**, např. kyselina uhličitá, fosforečná, sírová, dusičná apod. Dále je důležité si uvědomit, že

- počet atomů vodíků vyjadřujeme předponami **mono-, di-, tri-, tetra-, penta-** (česky *jedno-, dvoj-, tři-, čtyř-*) atd. s označením **hydrogen** před názvem kyseliny, např. *kys. trihydrogenfosforečná* H_3PO_4 , *kys. monodrogenfosforečná* HPO_3 (doporučuje se předpony latinské),
- počet atomů kyslíku také vyjadřujeme stejnými předponami, ale s označením **oxo**, např. *kys. tetraoxofosforečná* H_3PO_4 , *kys. trioxofosforečná* HPO_3 .

- počet středových atomů prvku v aniontu (kyselinotvorném zbytku) vyjadřujeme v příd. jm. názvu rovněž předponami di- tri- atd. a s názvem tohoto prvku, např. kyselina difosforečná, disírová, trichromová apod.

Přehled vzorců a názvů nejznámějších, nepoužívanějších a nejdůležitějších bezkyslíkatých i kyslíkatých kyselin a jejich kyselinotvorných zbytků přehledně udává následující tabulka:

KYSELINA		KYSELINOTVORNÝ ZBYTEK	
Vzorec	Název	Vzorec	Název
a) <u>kyseliny bezkyslíkaté</u>			
HF	fluorovodíková	F ⁻	fluorid
HCl	chlorovodíková	Cl ⁻	chlorid
HBr	bromovodíková	Br ⁻	bromid
HI	jodovodíková	I ⁻	jodid
H ₂ S	sirovodíková (sulfan)	S ²⁻	sulfid (sirník)
		(HS) ⁻	hydrogensulfid
HCN	kyanovodíková	(CN) ⁻	kyanid
HSCN	thiokyanatá	(SCN) ⁻	thiokyanatan
b) <u>kyseliny kyslíkaté (oxokyseliny)</u>			
HClO	chlorná	ClO ⁻	chlornan
HClO ₂	chloritá	ClO ₂ ⁻	chloritan
HClO ₃	chlorečná	ClO ₃ ⁻	chlorečnan
HClO ₄	chloristá	ClO ₄ ⁻	chloristan
H ₂ SO ₃	siřičitá	SO ₃ ²⁻	siřičitan
H ₂ SO ₄	sírová	SO ₄ ²⁻	síran (sulfát)
H ₂ S ₂ O ₃	thiosírová (sirnatá)	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosíran (sirnatan)
H ₂ S ₂ O ₆	dithionová	(S ₂ O ₆) ²⁻	dithionan
H ₂ S _n O ₆	kyseliny polythionové (n = 2, 3...)	(S _n O ₆) ²⁻	polythionany
H ₂ S ₂ O ₇	disírová	S ₂ O ₇ ²⁻	disíran
H ₂ S ₂ O ₈	peroxodísírová	S ₂ O ₈ ²⁻	peroxodísíran
HNO ₂	dusitá	NO ₂ ⁻	dusitan
HNO ₃	dusičná	NO ₃ ⁻	dusičnan (nitrát)
HPO ₂	hydrogenfosforitá	PO ₂ ⁻	fosforitan
H ₃ PO ₃	trihydrogenfosforitá	PO ₃ ³⁻	fosforitan
HPO ₃	hydrogenfosforečná	PO ₃ ⁻	fosforečnan (fosfát)
H ₃ PO ₄	trihydrogenfosforečná	PO ₄ ³⁻	fosforečnan
H ₄ P ₂ O ₇	difosforečná	P ₂ O ₇ ⁴⁻	difosforečnan
H ₄ P ₂ O ₈	peroxodifosforečná	P ₂ O ₈ ⁴⁻	peroxodifosforečnan
H ₂ CO ₃	uhličitá	CO ₃ ²⁻	uhličitan
H ₂ SiO ₃	dihydrogenkřemičitá	SiO ₃ ²⁻	křemičitan
H ₄ SiO ₄	tetrahydrogenkřemičitá	SiO ₄ ⁴⁻	křemičitan
H ₂ Si ₂ O ₅	dihydrogendikřemičitá	Si ₂ O ₅ ²⁻	dikřemičitan
H ₆ Si ₃ O ₉	hexahydrogentrikřemičitá	Si ₃ O ₉ ⁶⁻	trikřemičitan
HBO ₂	hydrogenboritá	BO ₂ ⁻	boritan
H ₃ BO ₃	trihydrogenboritá	BO ₃ ³⁻	boritan
HOCN	kyanatá	(OCN) ⁻	kyanatan (oxykyanid)
HNCO	izokyanatá	(NCO) ⁻	izokyanatan

Někdy, zpravidla v případech, kde vzorec kyseliny se liší (pouze) počtem atomů vodíku a kyslíku, lze odvozovat název kyseliny, příp. její soli z počtu atomů kyslíku. Např.: **H₂SiO₃** – k. dihydrogenkřemičitá nebo trioxokřemičitá, sůl SiO₃²⁻ – trioxokřemičitan, **H₄SiO₄** – k. tetrahydrogenkřemičitá nebo tetraoxokřemičitá, sůl SiO₄⁴⁻ – tetraoxokřemičitan, **HPO₃** – k.

hydrogenfosforečná nebo trioxofosforečná, sůl PO_3^- – trioxofosforečnan, H_3PO_4 – trihydrogenfosforečná nebo tetraoxofosforečná, sůl PO_4^{3-} – tetraoxofosforečnan.

Od výše uvedených vzorců lze odvozovat vzorce nebo názvy méně často se vyskytujících kyselin, příp. solí porovnáním jejich vzorců nebo názvů.

Např. máme napsat vzorec kyseliny **trihydrogenarseničné**. Podobný je název kyseliny **trihydrogenfosforečné** H_3PO_4 , proto vzorec hledané kyseliny bude rovněž podobný – H_3AsO_4 .

Jiné příklady:

vzorec kys. manganové..... jako sírové H_2SO_4 tedy H_2MnO_4

vzorec kys. jodičné..... jako dusičné HNO_3 nebo chlorečné HClO_3 tedy HIO_3

Obráceně: Máme určit název kyseliny o vzorci HBrO . Tento vzorec má obdobné složení jako vzorec HClO – kyselina **chlorná**, odtud vzorec HBrO má kyselina **bromná**.

Název lze odvodit rovněž zjištěním oxidačního čísla bromu. Protože brom má ve sloučenině ox. č. I+, odpovídající koncovka je – ná, odtud kyselina bromná. Nebo

vzorec sloučeniny je $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Jaký má kyselina název? Obdobný vzorec má kyselina o vzorci $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – kys. **disírová**. Proto vzorec $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ má kyselina **dichromová**.

Název lze odvodit také zjištěním oxidačního čísla chromu. Protože chrom má ve sloučenině ox. č. VI+, odpovídající koncovka je –ová, počet atomů chromu 2 vyjádříme předponou **di-**, odtud kyselina **dichromová**. Jiné příklady:

vzorec kyseliny je HMnO_4 jako HClO_4 , tj. kys. **chloristá**... proto HMnO_4 je kys. **manganistá**, nebo ox. č. Mn ve sloučenině je VII+, proto konc. –istá, tedy **kyselina manganistá**.

Názvosloví solí.

Podstatné jméno je odvozeno od názvu aniontu (kyselinotvorného zbytku) a má **konc. – id** (od bezkyslíkatých kyselin, např. chlorid, sulfid, kyanid) nebo – **an** (od kyslíkatých kyselin, např. síran, dusičnan, chlornan apod.). U kyslíkatých solí **koncovka** podst. jm. (názvu aniontu) udává ox. č. středového atomu, např. křem-**ičitan** $\text{Si}^{\text{IV}+}$, mangan-**istan** $\text{Mn}^{\text{VII}+}$, chlor-**itan** apod. Náboj celého aniontu je dán součtem nábojů jednotlivých atomů v aniontu (viz. Přehled kyselinotvorných zbytků).

Přídavné jméno je odvozeno od názvu kationtu (kov, nekov či amonný kation), **koncovka** udává ox. č. (náboj) kationtu. např. olov-**natý** Pb^{2+} , hlin-**itý** Al^{3+} , amon-**ný** NH_4^+ apod.

Tvorba vzorců solí z názvu.

Máme vytvořit vzorec soli, jejíž název je bromid železitý. Postupujeme tak, že napíšeme kation železitý Fe^{3+} a anion bromidový Br^-



Nebo máme vytvořit vzorec soli, jejíž název je **chroman amonný**. Uvědomíme si, že název **chroman** je obdobný jako název **síran** $(\text{SO}_4)^{2-}$, tedy anion chromanový má složení obdobné – $(\text{CrO}_4)^{2-}$. Kation amonný je NH_4^+ . Postupujeme tak, že napíšeme kation amonný NH_4^+ a anion chromanový $(\text{CrO}_4)^{2-}$.



Podobně jako **síran** lze odvozovat názvy např. **wolframán**, **manganán**, **železán**, **molybdenán** apod.

V případě, že podstatné jméno odpovídá dvěma možným aniontům, je třeba název specifikovat přesněji. Např. Fosforečnan sodný - z názvu soli není jednoznačně zřejmé. Jedná – li se o sůl kyseliny trihydrogenfosforečné (tetraoxofosforečné) nebo monohydrogenfosforečné (trioxofosforečné), tedy solí o vzorcích Na_3PO_4 a NaPO_3 . Přesné názvy uvedených solí jsou tedy Na_3PO_4 – **tetraoxofosforečnan** (troj)sodný a NaPO_3 - **trioxofosforečnan** sodný

Tvorba názvu solí ze vzorce.

Máme vytvořit název vzorce soli, jejíž vzorec je např. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Postupujeme tak, že

- určíme ox. č. vápníku Ca – to je II+, protože skupina (PO_4) má náboj 3- (viz tabulka aniontů). Odtud konc. **vápenatý**.
- určíme ox. č. fosforu v skupině (PO_4) – je V+, odtud konc. **fosforečnan**.

- c) určíme název sloučeniny – fosforečnan vápenatý, přesněji tetraoxofosforečnan (troj)vápenatý.
 Nebo máme odvodit název soli o vzorci **NaIO₄**. Lze postupovat tak, že
- pojmenujeme anion IO_4^- na základě podobnosti s aniontem ClO_4^- (viz tabulka – ClO_4^- je chloristan), tedy **jodistan**,
 - určíme náboj sodíku – ten je 1+ tedy **sodný**,
 - určíme název sloučeniny – **jodistan sodný**.

Podobně jako ClO_4^- (*chloristan*) lze odvozovat např. MnO_4^- (manganistan), ReO_4^- (rhenistan) a další.

Podobně jako CO_3^{2-} (uhličitan) lze odvozovat např. SiO_3^{2-} (křemičitan), SO_3^{2-} (siřičitan), SeO_3^{2-} (seleničitan) a další.

V případě, že název kyselinotvorného zbytku odpovídá dvěma různým kyselinám, upřesňujeme jej předponou –oxo a počtem atomů kyslíku, př. dioxo-, troxo- atd. Jako příklad uvedeme

$NaBO_2$ → název je **boritan** sodný. Protože podst. jm. boritan může být i od jiných kyselin boru, je nutno původní název upřesnit a přidat předponu –dioxo, tedy přesně **dioxoboritan** sodný. Název většiny jednodušších sloučenin lze odvodit také určením oxidačních čísel jednotlivých prvků, podobně jak je ukázáno výše (viz $Ca_3(PO_4)_2$). Je nutné však znát náboje kyselinotvorných zbytků.

Výše uvedené soli vznikají nahrazením všech atomů vodíků v molekule kyseliny. Tyto soli se někdy, na rozdíl od hydrogensolí, označují jako *normální*.

Hydrogensoli

- jsou soli, které mají v kyselinotvorném zbytku (aniontu) jeden nebo více vodíkových atomů. To znamená, že při odvozování soli z vícesytných kyselin byly nahrazeny kovem jen některé vodíkové atomy, ne všechny. Např. od kyseliny trihydrogenfosforečné získáme náhradou 1 atomu vodíku anion $H_2PO_4^-$, náhradou 2 atomů vodíku anion HPO_4^{2-} . Podobně od kyseliny uhličitě, H_2CO_3 , resp. sírové H_2SO_4 nahrazením jednoho atomu vodíku získáme anion HCO_3^- , resp. HSO_4^- . Náboj vzniklého aniontu je záporný a jeho velikost odpovídá počtu z kyseliny uvolněných atomů vodíků. Názvy hydrogensolí tvoříme předponou *hydrogen* – k názvu kyselinotvorného zbytku. Např.

HCO_3^- → hydrogenuhličitan

HSO_4^- → hydrogensíran

HPO_4^{2-} → hydrogenufosforečnan $H_2P_2O_7^{2-}$ → dihydrogendifosforečnan

$H_2PO_4^-$ → dihydrogenfosforečnan $H_2P_2O_8^{2-}$ → dihydrogenperoxodifosforečnan

Příklady:

$NaHCO_3$ – hydrogenuhličitan *sodný*, $Ca(HSO_4)_2$ – hydrogensíran *vápenatý*,

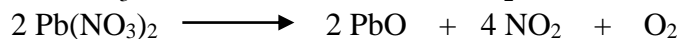
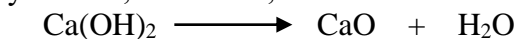
$K_2H_2P_2O_7$ – dihydrogendifosforečnan *draselný*, KHS – hydrogensulfid *draselný*

hydrogenfosforečnan sodný – Na_2HPO_4 , *hydrogenuhličitan* hořčecnatý – $Mg(HCO_3)_2$

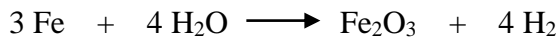
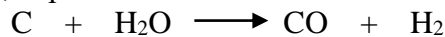
2. Oxidy

Oxidy jsou sloučeniny kyslíku s kovy i nekovy. Přípravují se nejčastěji:

- přímým slučováním prvků s kyslíkem při vyšší teplotě např. SO_2 , NO , P_4O_{10} , Al_2O_3
- termickým rozkladem hydroxidů, uhličitanů, síranů nebo dusičnanů, např.



- reakcí prvku s vodní párou, např.

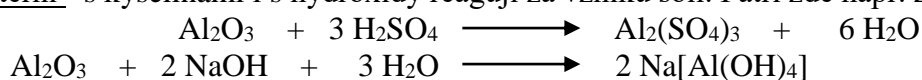


Zjednodušeně je lze rozdělit na oxidy:

- kyselinotvorné - s vodou poskytují kyseliny nebo vznikají z kyselin odštěpením vody, např. oxidy nekovů CO_2 , SO_2 , SO_3 , P_4O_{10} , N_2O_5 , ale i oxidy některých přechodných prvků (kovů) s vyšším oxidačním číslem jako CrO_3 nebo Mn_2O_7 .

- **zásadotvorné** - s vodou poskytují hydroxidy nebo vznikají z hydroxidů odštěpením vody, např. oxidy kovů alkalických a kovů alkalických zemin, oxidy některých přechodných prvků (kovů) s nižším oxidačním číslem jako Cr_2O_3 , MnO , dále CuO , FeO , Fe_2O_3 apod.

- **amfoterní** - s kyselinami i s hydroxidy reagují za vzniku solí. Patří zde např. ZnO , Al_2O_3 a jiné.



- **neutrální** - ostatní oxidy, nereagují ani s kyselinami ani s hydroxidy. Patří zde např. CO , N_2O .

Jiný způsob dělení vychází ze struktury oxidů. Rozlišujeme:

- **iontové oxidy** - jsou oxidy obsahující převážně iontové vazby. Jedná se oxidy kovů alkalických, alkalických zemin a některých přechodných kovů v nižších oxidačních číslech.

- **polymerní oxidy** - atomy kovu a kyslíku jsou spojené převážně kovalentními vazbami, mají trojrozměrnou, řetězovou nebo rovinnou strukturu. Jsou to oxidy většiny kovů se střední nebo vyšší elektronegativitou a ve vyšších oxidačních stupních, dále oxidy polokovů, případně i některých nekovů (boru, germania, křemíku, selenu a teluru). Patří zde jak oxidy zásadotvorné, které nereagují s vodou, např. CuO nebo HgO , amfoterní, např. ZnO , PbO , Al_2O_3 a kyselinotvorné, např. CrO_3 , B_2O_3 , SeO_2 , WO_3 , SiO_2 . Polymerní oxidy, zejména trojrozměrné, stejně jako iontové, mají vysoké body tání.

- **molekulové oxidy** - tvoří přesně definované molekuly, v nichž jsou atomy prvků vázány kovalentními vazbami. Zde patří většina oxidů nekovů, např. Cl_2O , N_2O_4 , P_4O_{10} , SO_3 , N_2O , CO , oxidy arsenu, antimonu, Mn_2O_7 , OsO_4 . Následkem nízké molekulové hmotnosti jsou tyto oxidy těkavé, při obyčejné teplotě plynné (N_2O , CO , NO , SO_2 apod.), s rostoucí hmotností se skupenství mění na kapalné, případně pevné, např. SO_3 , P_4O_6 a jiné.

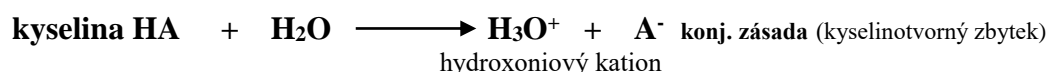
- **podvojně oxidy** - obsahují dva různé atomy kovu vázané na kyslík v trojrozměrné struktuře. Příkladem je $\text{Mn}_3\text{O}_4 \equiv 2 \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \equiv \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , FeO .

3. Kyseliny a zásady, protolytické reakce.

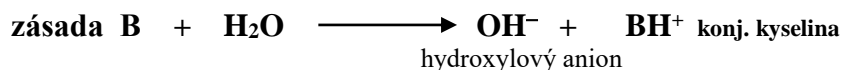
a) Pojem kyselin a zásad.

Existuje několik teorií kyselin a zásad, které se od sebe liší mírou zobecnění. První z nich navrhl švédský chemik Svante Arrhenius (1887). Podle jeho představ je:

- *kyselina* (lat. acidum, obecně HA) je látka, která ve vodě odštěpuje vodíkový proton H^+ ;



- *zásada* (lat. basis, báze, podle Arrheniovy teorie hydroxid, obecně BOH) je látka, která ve vodě odštěpuje hydroxylový anion OH^- ;

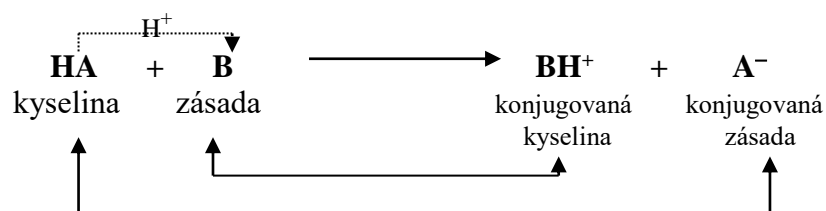


Výše uvedený zápis představuje obecné štěpení kyselin a hydroxidů ve vodě /disociaci neboli ionizaci/. Obecný pojem zásady se zde zužuje na pojem hydroxidu, tedy látky, obsahující hydroxylový anion OH^- . Podle této teorie nelze vysvětlit zásaditý charakter např. amoniaku NH_3 , aminů, heterocyklických sloučenin apod., protože neobsahují skupinu OH^- .

Autorem druhé, obecnější teorie, tzv. **protolytické teorie kyselin a zásad** je N. J. Brønsted /někdy se uvádí ještě jeho spolupracovník Lowry, odtud teorie Brønsted – Lowryho/, krátce Brønstedova teorie (1923). Podle této teorie je

- *kyselina (obecně HA) je látka, která má schopnost v přítomnosti zásady odštěpovat vodíkový proton H^+ ,*
- *zásada (obecně B) je látka, která má schopnost v přítomnosti kyseliny přijímat vodíkový proton H^+ .*

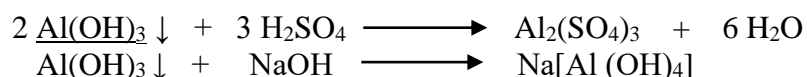
Z výše uvedených definic kyseliny a zásady vyplývá, že látka se chová jako kyselina pouze v přítomnosti zásady a jako zásada se může chovat pouze v přítomnosti kyseliny. Reakce mezi kyselinou a zásadou (*reakce acido-bázické*) jsou tedy založené na výměně a předávání vodíkového protonu mezi sebou. Nazývají se proto *reakce protolytické*.



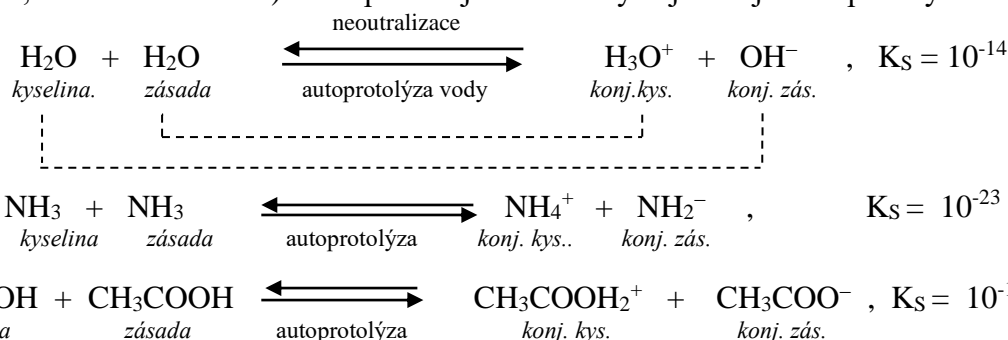
Částice vznikající odštěpením nebo přijetím vodíkového kationtu (protonu) H^+ se označují jako částice konjugované / A^- je konjugovaná zásada ke kyselině HA a BH^+ je konjugovaná kyselina k zásadě B . Dvojice HA a A^- a BH^+ a B se nazývají konjugované dvojice nebo konjugované páry. Tyto dvojice se liší od sebe vodíkovým protonem H^+ . Jsou to např. H_3O^+ (hydroxoniový kation) a H_2O , H_2O a OH^- , NH_4^+ a NH_3 , H_2SO_4 a HSO_4^- , $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ a $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (pyridin), Cl a Cl^- , OH^- a O^{2-} , H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} apod.

Kyselinou podle Brönsteda může být každá látka, obsahující vodíkový proton, zásadou pak látka s jedním nebo více volnými elektronovými páry, umožňujícími navázat vodíkový proton koordinačně kovalentní vazbou. Jako kyseliny se proto mohou chovat např. HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HSO_4^- , CH_3COOH , HPO_4^{2-} , H_2O , H_3O^+ , NH_3 , NH_4^+ apod. Jako zásady mohou v přítomnosti kyselin reagovat např. OH^- , H_2O , NH_3 , NH_2^- , HSO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- apod. Některé částice, které se mohou chovat jako kyseliny a zároveň jako zásady (H_2O , NH_3 , CH_3COOH , HPO_4^{2-} , HSO_4^- a jiné) mají současně povahu kyselin i zásad a nazývají se amfoterní (obojaké).

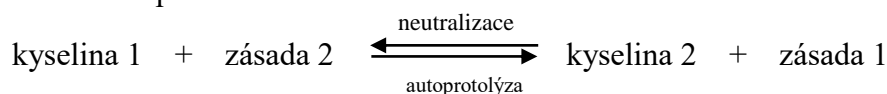
Amfoterní charakter se projevuje zřetelně u některých hydroxidů, jako hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, zinečnatý $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a některé další, které reagují s kyselinami za vzniku solí, zároveň se rozpouštějí v silných hydroxidech (sodný, draselný) za vzniku komplexních sloučenin. Těchto vlastností se často využívá v kvalitativní i kvantitativní analýze. Jako příklad lze uvést reakci ve vodě nerozpustného hydroxidu hlinitého s kyselinou sírovou a s hydroxidem sodným:



Reakce mezi dvěma stejnými molekulami amfoterní látky se označuje jako autoprotolytická reakce (autoprotolýza, nově autoionizace). Jako příklad jsou uvedeny nejběžnější autoprotolytické reakce:



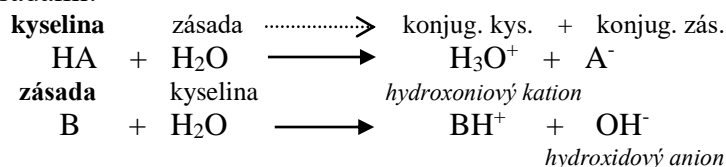
Jak vyplývá z hodnot iontových součinů K_S , je chemická rovnováha jednotlivých reakcí posunuta značně doleva. Opakem autoprotolýzy je neutralizace. Vztah mezi autoprotolytickou reakcí a neutralizací lze obecně zapsat



Reakce, při nichž reagují kyseliny se zásadami za vzniku konjugovaných párů se nazývají *reakce acidobázické*.

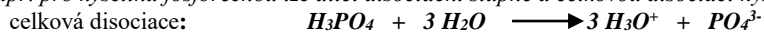
b) Protolytické reakce ve vodném prostředí

Voda je nejběžnějším a nepoužívanějším rozpouštědlem a má amfoterní charakter. Reaguje s kyselinami i ze zásadami:

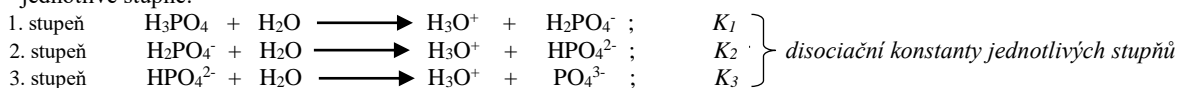


Poznámka: Kyseliny, obsahující v molekule více atomů vodíku, které mohou při disociaci uvolnit, se nazývají **vícysytné kyseliny**, např. kyselina sírová H_2SO_4 nebo uhlíčitá H_2CO_3 (*dvojsytné kyseliny*), kys. fosforečná H_3PO_4 (*trojsytná*) apod. Tyto kyseliny disociují postupně do více stupňů a s rostoucím stupněm disociace počet disociovaných molekul klesá. Z toho plyne, že *velikost disociační konstanty s rostoucím stupněm disociace klesá, tj. $K_1 > K_2 > K_3$ atd., při čemž platí, že $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots = K_{\text{celk}}$.*

Např. pro kyselinu fosforečnou lze dílčí disociační stupně a celkovou disociaci kyseliny zapsat rovnicemi takto:



jednotlivé stupně:



Vodný roztok kyseliny obsahuje nadbytek iontů H_3O^+ , je proto **kyselý**, vodný roztok zásady obsahuje nadbytek iontů OH^- , je proto **zásaditý**. Síla kyselin a zásad se posuzuje nejčastěji vzhledem k vodě. Je číselně vyjádřena veličinou zvanou *disociační konstanta* kyseliny K_{kys} nebo zásady $K_{\text{zás.}}$. Je to v podstatě rovnovážná konstanta disociace, kde neuvažujeme disociaci vody (je zanedbatelná oproti disociaci kyseliny či zásady). Hodnota této veličiny je závislá na teplotě a v tabulkách se udává nejčastěji při teplotě 20°C.

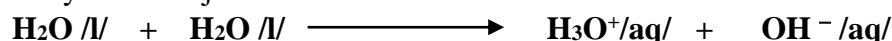
$$K_{\text{HA}} \equiv K_{\text{kys}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \qquad K_{\text{B}} \equiv K_{\text{zás.}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Poznámka: hranaté závorky označují molární koncentrace iontů. Pro *reálné* roztoky kyselin a zásad nutno místo koncentrací uvažovat tzv. *aktivity látek*. Označují se písmenem **a**. Hodnoty koncentrací **c** a jim odpovídajících aktivit **a** se liší od sebe tím více, čím jsou roztoky koncentrovanější. To znamená, že pro velmi zředěné roztoky je aktivita roztoku téměř totožná s relativní koncentrací roztoku. Označíme-li a_x aktivitu složky x v roztoku (nedisociované látky, příp. iontu, redukované nebo oxidované formy), pak platí, že $a_x = f_x \cdot c_x$, kde f_x je aktivitní koeficient a c_x je koncentrace uvažované složky.

Acidobázická reakce ve vodném prostředí je provázena změnou koncentrace iontů H_3O^+ i OH^- , což lze snadno zjistit acidobázickými indikátory (fenolftalein, methylčerveň apod.).

c) Autoprotolýza vody, kyselost a zásaditost vodných roztoků, exponent pH.

Autoprotolýzu vody znázorňuje rovnice



Rovnovážný stav autoprotolýzy vody charakterizuje *iontový součin vody* K_v

$$K_{\text{S}/\text{H}_2\text{O}} = K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ liter}^{-2} \quad / \text{při teplotě } 25^\circ\text{C} /$$

Z rovnice autoprotolýzy dále vyplývá, že

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}^1 \cdot \text{liter}^{-1}$$

Tato rovnice udává podmínku pro *neutrální roztok* (viz Poznámka níže). **Kyselost nebo zásaditost vodných roztoků lze tedy popsat koncentrací oxoniových kationtů H_3O^+ nebo hydroxylových aniontů OH^- , případně veličinou pH či pOH (Sørensenův exponent). pH je záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových (správněji) oxoniových kationtů. pOH lze definovat obdobně, prakticky se však nepoužívá. Koncentrace iontů se udává v molech /liter, pH je veličina bezrozměrná. Základní vztahy udávají následující rovnice**

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

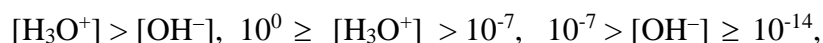
Pro roztoky neutrální je

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}^1 \text{ liter}^{-1}, \quad \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Pozor! Veličina pH nesouvisí a neudává sílu kyseliny (často si to studenti pletou s disociační konstantou $K_{\text{disoc.}}$).

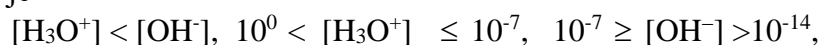
Poznámka: Sørensen viz dále str. 29.

Pro roztoky kyselé je



$$\boxed{0 \leq \text{pH} < 7}, \quad 7 < \text{pOH} \leq 14,$$

Pro roztoky zásadité je



$$\boxed{7 < \text{pH} \leq 14} \quad 0 \leq \text{pOH} < 7.$$

Určování kyselosti nebo zásaditosti vodných roztoků provádíme pomocí acidobázických indikátorů (např. fenolftalein, methyloranž, methylčerveň, universální indikátor apod. Stanovení pH roztoků lze provést přibližně universálním indikátorem (pH papírek) nebo přesněji měřením pH-metrem.

Vztah mezi kyselinou a její konjugovanou zásadou nebo zásadou a její konjugovanou kyselinou je dán rovnicí

$$K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{A}^-} = K_{\text{B}} \cdot K_{\text{BH}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{litr}^{-2} = K_{\text{v}}$$

Slovy: Součin disociačních konstant obou složek konjugovaných párů je vždy roven iontovému součinu vody.

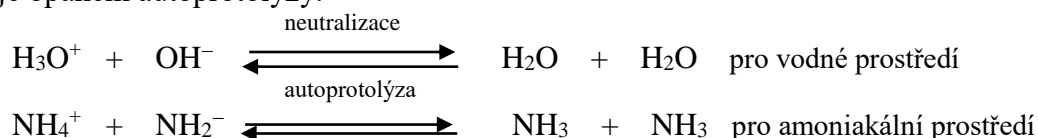
Někdy se místo K_{k} či K_{z} používá hodnota jejich záporného dekadického logaritmu a označuje se $\text{p}K_{\text{k}}$ či $\text{p}K_{\text{z}}$. Platí tedy, že $\text{p}K_{\text{k}} = -\log K_{\text{k}}$, $\text{p}K_{\text{z}} = -\log K_{\text{z}}$ a pro konjugované páry pak platí, že

$$\text{p}K_{\text{konj.k}} + \text{p}K_{\text{konj.z}} = \text{p}K_{\text{v}} = 14$$

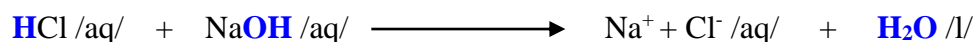
Poznámka: Jednoduchým výpočtem se dá spočítat, že v 1 kg čisté destilované vody za standardních podmínek je asi $3 \cdot 10^{25}$ molekul vody, z nichž disociuje asi $6,023 \cdot 10^{16}$ molekul vody. Z toho plyne, že jedna disociovaná molekula vody připadá na $5,5 \cdot 10^8$ molekul vody (tj. asi $2 \cdot 10^{-7} \%$).

d) Neutralizace

Neutralizace je opakem autoprotolýzy.



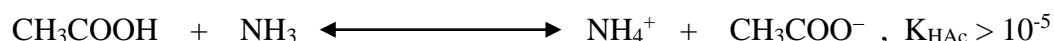
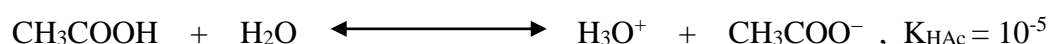
Nejčastěji se setkáváme s vodným prostředím, v němž probíhá valná většina chemických reakcí. Zjednodušeně lze chápat neutralizaci jako reakci mezi kyselinou a hydroxidem za vzniku soli a vody, např.



Neutralizační reakce se používají nejčastěji při výrobě solí nebo v analytické chemii (neutralizační titrace).

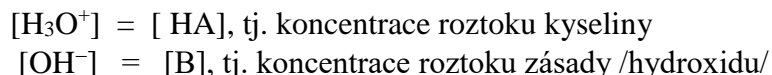
e) Síla kyselin a zásad.

Obecně lze říci, že síla kyselin /zásad/ je tím větší, čím je větší schopnost odštěpovat /přijímat/ vodíkový proton a je závislá na povaze /síle/ zásady nebo kyseliny /prostředí/. Proto je např. kyselina octová CH_3COOH ve vodě slabou kyselinou, v prostředí amoniaku se jeví jako kyselina silná. Číselným vyjádřením síly kyselin nebo zásad jsou jejich disociační konstanty $K_{\text{kys.}}$ nebo $K_{\text{zás.}}$ pro dané prostředí, nejčastěji pro vodu. Jejich hodnoty (pro vodné prostředí) jsou uvedeny v tabulkách.



Kyselina, příp. zásada je tím *silnější* /slabší/, čím *vyšší* /nižší/ je hodnota disociační konstanty kyseliny, příp. zásady. Pro přibližnou orientaci platí, že silné kyseliny mají $\underline{K_{\text{kys.}} \geq 10^{-2}}$, slabé mají $\underline{10^{-2} > K_{\text{kys.}} > 10^{-9}}$, velmi slabé kyseliny mají $\underline{K_{\text{kys.}} < 10^{-9}}$. Podobné závěry platí pro zásady. Silné

kyseliny i silné zásady (hydroxidy) jsou ve vodě prakticky úplně disociovány. To znamená, že chemická rovnováha disociace je posunutá značně doprava, tj. ve prospěch produktů. Z toho dále plyne, že

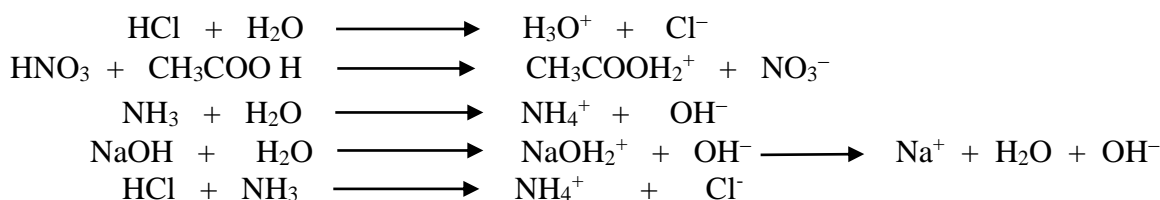


Mezi silné kyseliny patří např. HClO_4 (nejsilnější kyselina vůbec), HI , HBr , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CCl_3COOH , středně silná kyselina je kys. trihydrogenfosforečná H_3PO_4 , mezi slabé kyseliny patří HNO_2 , H_2CO_3 , H_2SO_3 , CH_3COOH , mezi velmi slabé pak H_2S , HCN , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2O atd. Silné hydroxidy jsou CsOH , KOH , NaOH , LiOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, atd., slabé zásady jsou NH_3 , H_2O , CO_3^{2-} , pyridin, anilin apod.

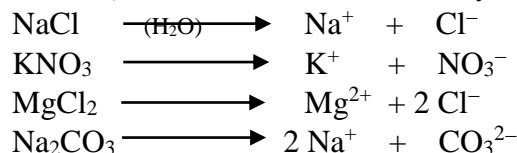
U vícetytných kyselin hodnoty disociačních konstant jednotlivých stupňů klesají.

f) Ionizace a hydrolýza látek

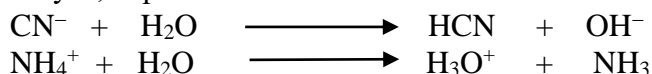
Štěpení látek na ionty vhodným rozpouštědlem se označuje jako elektrolytická disociace neboli ionizace /S. Arrhenius/. U kyselin a zásad je způsobena jejich acido-bázičnými vlastnostmi, a jsou to protolytické reakce /viz dále např. ve vodném prostředí/. U solí s iontovými vazbami vznikají ionty v důsledku elektrostatických sil působících mezi molekulami solí a molekulami polárního rozpouštědla (např. vody). Např. ionizace kyselin a zásad:



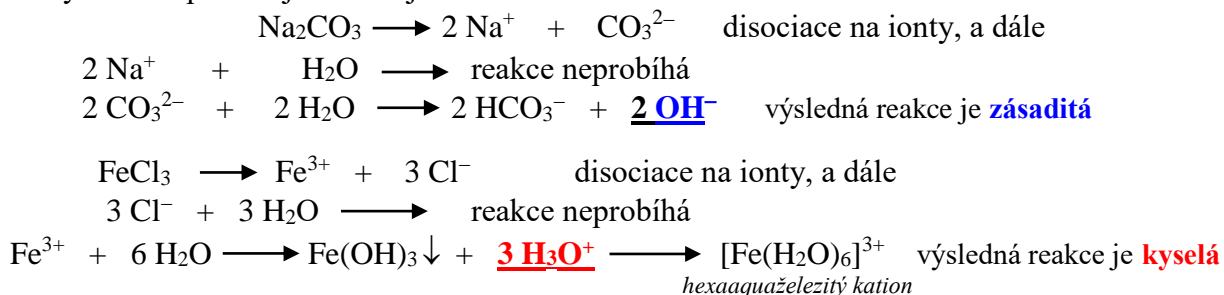
ionizace (disociace) solí /iontová vazba mezi ionty se štěpí účinkem polárních molekul rozpouštědla/:



Vznikající ionty mohou podléhat dalším, následným protolytickým reakcím s molekulami rozpouštědla. Tyto reakce se označují obecně jako reakce solvolytické /solvolyza/. Je-li rozpouštědlem voda jedná se o reakce hydrolytické /hydrolýza/, v prostředí amoniaku se reakce nazývá amonolýza, např.

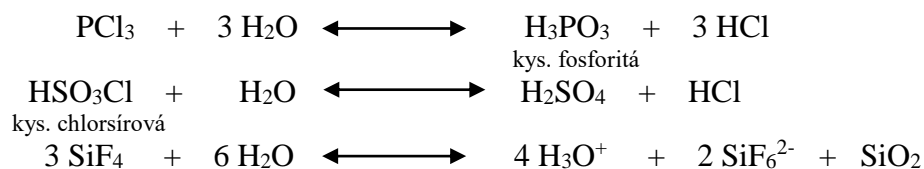


V důsledku těchto reakcí reagují např. některé vodné roztoky solí kyselce nebo zásaditě. Tak vodný roztok Na_2CO_3 jeví zásaditou reakci, zatímco roztok FeCl_3 je kyselý. Při vzniku vodných roztoků uvedených látek probíhají následující reakce:

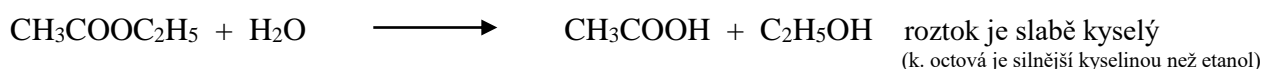
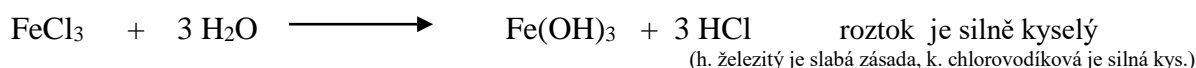
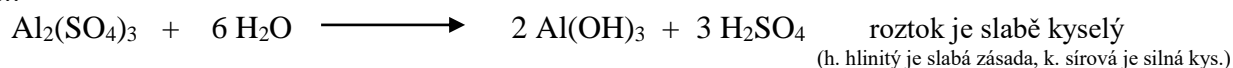


Kyselost nebo zásaditost roztoků solí je tedy závislá na povaze solí a na míře probíhající hydrolyzy jednotlivých iontů. Pro velmi orientační posouzení kyselosti nebo zásaditosti vodných roztoku solí stačí porovnat sílu kyseliny a zásady, o kterých jsou dané soli odvozeny. Např. vodný roztok octanu sodného CH_3COONa bude mít zásaditou povahu, protože je odvozen od slabé kyseliny octové a silné zásady tj. hydroxidu sodného. Roztok octanu amonného bude jevit reakci neutrální, protože je odvozen od slabé kyseliny a slabé zásady.

Pojem *hydrolyza* se používá často též pro označování protolytických reakcí vody se solemi obsahujícími polární vazby za vzniku neutrálních molekul, např.:



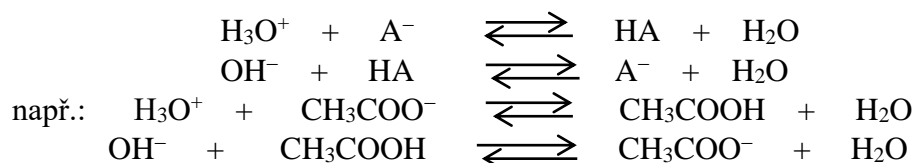
Někdy lze chápat velmi zjednodušeně hydrolyzu jako rozklad látek vodou čili opak neutralizace, např.:



g) Tlumivé roztoky (pufry)

Tlumivé roztoky neboli pufry jsou roztoky slabých (málo disociovaných) kyselin a jejich konjugovaných zásad (nejčastěji jejich sodných nebo draselných solí) nebo slabých zásad a odpovídajících konj. kyselin (solí) v určitém poměru. *Hodnota pH těchto roztoků se po přidání malého množství silné kyseliny nebo hydroxidu mění jen nepatrně. Závisí na poměru koncentrací kyseliny a soli a zředěním roztoku se prakticky nemění.*

Velmi malá změna pH je způsobena tím, že přidáním kyseliny reagují hydroxoniové kationty s anionty za vzniku málo disociované kyseliny a vody. Přidáním hydroxidu reagují hydroxidové anionty s molekulami slabé kyseliny a vznikají soli. Popsané děje znázorňují následující rovnice:



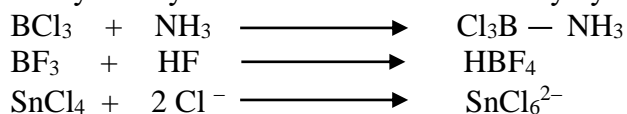
Pufry mají značný význam v biochemii, lékařství, analytické chemii apod. Jako příklad tlumivých roztoků možno uvést roztoky, jejichž složky tvoří např. kys. citronová + dihydrogencitronan draselný (oblast pH je 2,2 – 3,6), kys. octová + octan sodný (3,72 – 5,57), NH_3 + chlorid amonný (8 – 11) atd.

h) Jiné teorie kyselin a zásad.

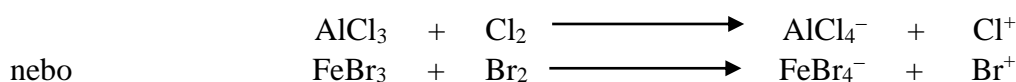
Brönstedovou teorii kyselin a zásad nelze použít pro tzv. aprotní rozpouštědla, jejichž molekuly nemají schopnost uvolňovat nebo přijímat protony. To podnítilo G. N. Lewis /1923/ k vytvoření obecnějšího názoru na kyseliny a zásady. Podle Lewis je *kyselina* látka, která má nedostatek elektronů (elektronový deficit) a *může přijímat elektrony v podobě elektronového páru*, je proto jeho akceptorem. *Zásada* je látka, která má nadbytek elektronů / jeden nebo více elektronových párů/ a *může elektronové páry poskytovat /je jejich donorem/.*

Příkladem Lewisovy kyseliny je např. BCl_3 , AlCl_3 , FeBr_3 , SnCl_4 , H^+ , apod., příkladem Lewisovy zásady jsou např. H_2O , NH_3 , Cl^- , CN^- , Br^- apod.

Lewisova teorie má význam především v chemii koordinačních sloučenin, kde všechny centrální atomy jsou *akceptory* elektronových párů /Lewisovy kyseliny/ a všechny ligandy jsou *donory* elektronových párů /Lewisovy zásady/. Příkladem reakce Lewisovy kyseliny a zásady jsou reakce:



Jiným příkladem reakce mezi Lewisovou kyselinou a zásadou je heterolytické štěpení vazby v molekule chloru nebo bromu při elektrofilní substituci na aromatických uhlovodících, které probíhá za přítomnosti AlCl_3 nebo AlBr_3 / příp. FeCl_3 , FeBr_3 /. Chlorid hlinitý AlCl_3 /příp. bromid hlinitý AlBr_3 , ale rovněž FeCl_3 a FeBr_3 /, ve kterém má hliník prázdný orbital 3p, může přijmout elektronový pár od atomu chloru nebo bromu, a tím jeho molekulu rozštěpí

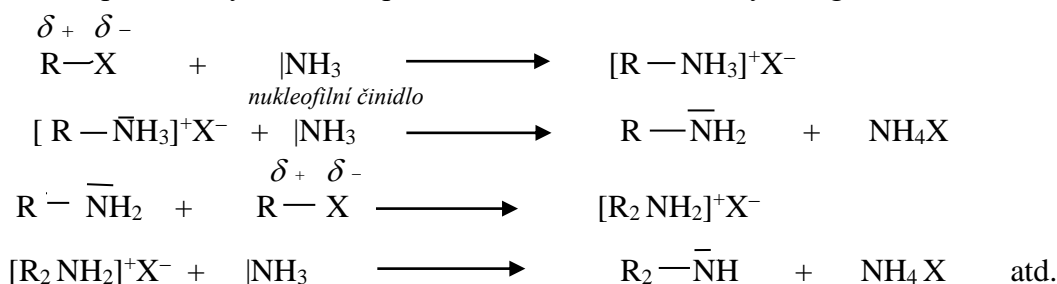


Vzniklé kationty Cl^+ nebo Br^+ mohou zahájit elektrofilní substituci.

Nedostatkem Lewisovy teorie kyselin a zásad je skutečnost, že např. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , apod. by podle této teorie nemohly být kyselinami, poněvadž nemají schopnost vázat elektronový pár.

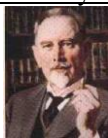
Výše uvedené a jiné nedostatky Lewisovy teorie se snaží odstranit jiná teorie a to *teorie Usanovičova /1939/*. Podle této teorie *kyselina je látka schopná odevzdávat proton nebo jakýkoliv kation a vázat elektrony nebo anion. Zásada je látka schopná odevzdávat elektrony nebo anion a přijímat proton či jiný kation.*

Tuto teorii lze použít k vysvětlení např. nukleofilní substituce alkyhalogenidů



Obecné chápání Usanovičovy teorie umožňuje zařadit mezi acidobázické reakce i reakce oxidačně-redukční. Tento princip se však obecně dosud neujal.

Galerie významných chemiků spojených s naukou o kyselinách a zásadách



Sørensen



Arrhenius



Brønsted



Lewis

Søren Peter Lauritz Sørensen (9.1.1868-12.2.1939) byl dánský biochemik. Zabýval se studiem roztoků, jejich acidity a alkality, studoval aminokyseliny, peptidy a enzymy. Především však zavedl v roce 1909 **vodíkový exponent pH**.

Svante August Arrhenius (19.2.1859-2.10.1927) byl švédský fyzikální chemik nejvíce známý pro jeho teorii elektrolýzy. V 1903 získal Nobelovu cenu pro chemii.

Johannes Nicolaus Bronsted (22.2.1879- 17. 12.1947) byl dánský fyzikální chemik, byl také odborník na katalytické vlastnosti.

Gilbert Newton Lewis (1875–1946), americký chemik, přispěl k zobecnění názorů na kyseliny a zásady.

Příprava kyselin a hydroxidů.

Níže uvedené metody představují přehled některých obecnějších způsobů přípravy kyselin a hydroxidů.

Příprava kyselin

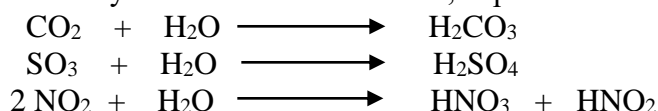
■ *bezokyslíkatých*

- přímým slučováním vodíku s nekovem, např.

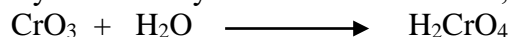


■ *kyslíkatých (částečně i některých bezkyslíkatých)*

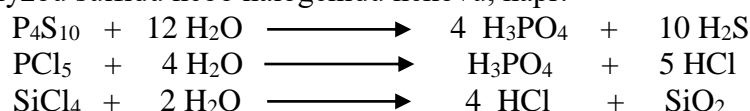
- reakcí některých oxidů nekovů s vodou, např.



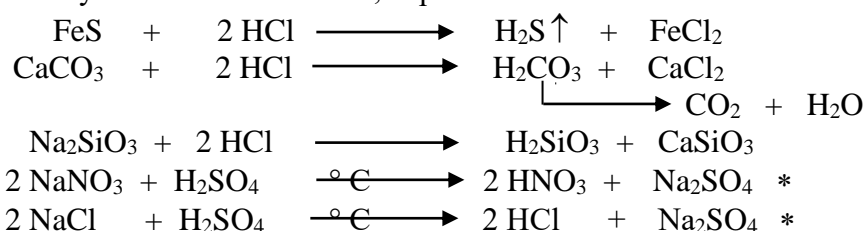
- reakcí kyselinotvorných oxidů kovů s vodou, např.



- hydrolyzou sulfidů nebo halogenidů nekovů, např.



- vytěsněním ze solí slabých kyselin kyselinou silnější nebo ze solí těkavějších kyselin kyselinou méně těkavou, např.

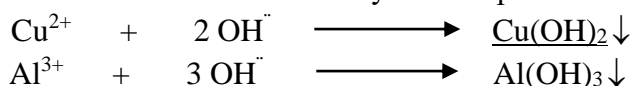


(* poslední dvě reakce byly základem dřívějšího způsobu výroby dýmavé kyseliny dusičné z chilského ledku a výroby kyseliny chlorovodíkové z kuchyňské soli).

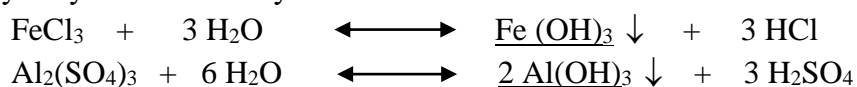
Příprava hydroxidů

■ *ve vodě nerozpustných:*

- srážením z roztoků solí některých kovů působením NaOH nebo KOH, např.:

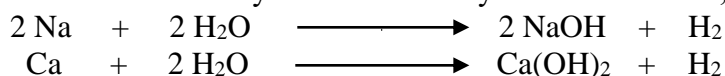


- hydrolyzou solí některých kovů

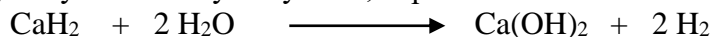


■ *ve vodě rozpustných*

- reakcí kovů alkalických nebo alkalických zemin s vodou, např.:



- hydrolyzou iontových hydridů, např.:



Mezi významnější kyseliny a hydroxidy patří: *kyseliny* – HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH, *hydroxid* – NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH apod. O těchto sloučeninách je pojednáno dále v textu.

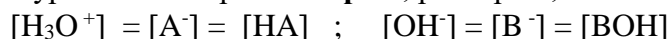
Výpočet pH roztoků kyselin a hydroxidů

1. *Výpočet pH roztoků silných kyselin a silných hydroxidů*

Disociaci *silné jednosytné* kyseliny HA nebo silného hydroxidu BOH lze zapsat rovnicí:



Disociace obou typů sloučenin probíhá **úplně**, proto platí, že

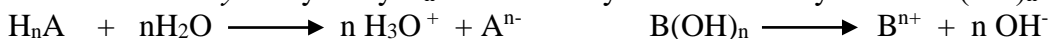


Odtud

Pro silnou kyselinu je **pH = -log [H₃O⁺] = -log [HA]** a

Pro silnou zásadu je $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log [\text{B}]$
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

Disociaci *silné vícesytné* kyseliny H_nA nebo vícesytného silného hydroxidu $\text{B}(\text{OH})_n$ lze psát rovnicí



Za předpokladu úplné disociace platí, že

pro kyselinu je $[\text{H}_3\text{O}^+] = n [\text{HA}]$, odtud $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log n [\text{HA}]$

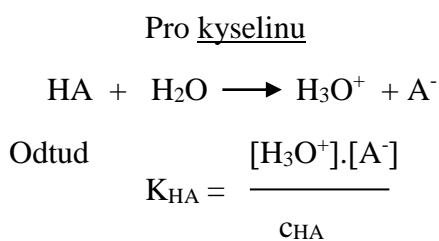
pro hydroxid je $[\text{OH}^-] = n [\text{BOH}]$, odtud $\text{pOH} = -\log n [\text{BOH}]$ a $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

Poznámka: druhé a další disociační stupně u vícesytných kyselin a hydroxidů odpovídají slabším kyselinám a hydroxidům. Výjimku můžeme uznat pro kyselinu sírovou a hydroxidy kovů alkalických zemin, kde $n = 2$.

2. Výpočet pH roztoků slabých kyselin a slabých zásad

Disociace slabých kyselin a zásad neprobíhá úplně, proto nelze přijímat předpoklady uvedené v bodě 1. Mírou disociace je disociační konstanta, proto při výpočtu pH, resp. pOH je nutno vycházet z hodnoty disociační konstanty dané kyseliny či zásady (K_{HA} , příp. K_{BOH}).

Pro jednoduchost budeme uvažovat *jednosytné* kyseliny a hydroxidy. Písmenem c_{HA} , resp. c_{BOH} jsou označeny původní analytické koncentrace kyseliny, resp. zásady (hydroxidu).



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

$$\text{a} \quad K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{HA}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}$$

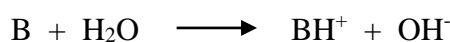
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log K_{\text{HA}} + \log c_{\text{HA}})}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}} - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}$$

kde symbol **p** značí $-\frac{1}{2} \log$

zásadu jsou rovnice disociace :



$$K_{\text{B}} = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{c_{\text{B}}}$$

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

$$K_{\text{B}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{B}}}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{B}} \cdot c_{\text{B}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{B}} \cdot c_{\text{B}}}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} (\log K_{\text{B}} + \log c_{\text{B}})$$

$$\boxed{\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \frac{1}{2} (\log K_{\text{B}} - \log c_{\text{B}})}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{B}} + \frac{1}{2} \log c_{\text{B}}$$

Poznámka: Výše uvedené vztahy pro slabé kyseliny a zásady platí za předpokladu (zjednodušení), že rovnovážné koncentrace kyseliny [HA] resp. zásady [B] ve vztazích pro disociační konstanty K_{kys} , resp. $K_{\text{zás.}}$ jsou stejné jako původní analytické koncentrace c_{HA} , resp. c_{B} . Ve skutečnosti však je rovnovážná koncentrace kyseliny [HA], resp. zásady [B] menší (o disociované molekuly, z každé z nich vznikl oxoniový kation, resp. hydroxylový anion) než původní analytická koncentrace kyseliny c_{HA} , resp. zásady c_{B} . Proto skutečné rovnovážné koncentrace se pak rovnají

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{a} \quad [\text{B}] = c_{\text{B}} - [\text{OH}^-]$$

Pro určení disociační konstanty a pH pak lze odvodit následující vztahy:

• pro kyseliny:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} - K_{\text{HA}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = ([\text{H}_3\text{O}^+]^2) \gg \gg \gg \gg \gg ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{HA}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} = 0 \text{ (kvadratická rovnice)}$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{\text{HA}} \pm \sqrt{K_{\text{HA}}^2 + 4 \cdot K_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}}}{2}}; \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

• pro zásady:

$$K_{\text{BOH}} = \frac{[\text{OH}]^2}{c_{\text{B}} - [\text{OH}]}$$

$$K_{\text{B,CB}} - K_{\text{B}}[\text{OH}] = ([\text{OH}]^2 + K_{\text{B}}[\text{OH}] - K_{\text{B,CB}} = 0 \quad (\text{kvadratická rovnice})$$

$$[\text{OH}] = \frac{-K_{\text{B}} \pm \sqrt{K_{\text{B}}^2 + 4 \cdot K_{\text{B,CB}}}}{2} ; \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}] ; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Příklady: (příklady počítány za zjednodušených předpokladů)

1) *Vypočítejte pH roztoku kyseliny dusičné o koncentraci 0,2 mol/l.*

Kyselina dusičná je silná kyselina, proto je disociace úplná.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\text{HA}] = -\log 0,2 = \mathbf{0,6989}$$

2) *Vypočítejte pH roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 0,5 mol/l.*

Hydroxid draselný je silný hydroxid, proto disociuje úplně.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,5 = \mathbf{0,3010}$$

3) *Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku hydroxidu barnatého, je-li pH tohoto roztoku 12.*

Hydroxid barnatý $\text{Ba}(\text{OH})_2$ patří mezi silné hydroxidy, podléhá úplné disociaci.

$$\text{Je-li } \text{pH} = 12, \text{ pak } \text{pOH} = 14 - 12 = 2$$

Koncentraci hydroxidu barnatého $\text{Ba}(\text{OH})_2$ v roztoku vypočítáme ze vztahu pro $[\text{OH}^-]$ a z rovnice pro pOH

$$[\text{OH}^-] = 2 [\text{Ba}(\text{OH})_2] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

odtud

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = \frac{1}{2} \cdot 10^{-2} = \mathbf{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

4) *Vypočítejte pH roztoku kyseliny octové o koncentraci 0,25 mol/l. disociační konstanta kys. octové je $K_{\text{Hac}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$*

Kyselina octová je slabá kyselina

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} \cdot [\text{HA}]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,25} = 6,708 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = \mathbf{2,173}$$

5) Disociační konstanta slabé kyseliny fluorovodíkové $K_{\text{HF}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$. Jaká je molární koncentrace vodného roztoku této kyseliny, víme-li, že koncentrace H_3O^+ je $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$? Jaké je pH roztoku ?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, \quad c_{\text{HF}} = [\text{HF}] = ?$$

Ze vztahu pro K_{HF} vyplývá, že

$$[\text{HF}] = [\text{H}^+]^2 / K_{\text{HF}} = (3,8 \cdot 10^{-3})^2 / 7,2 \cdot 10^{-4} = 14,44 \cdot 10^{-6} / 7,2 \cdot 10^{-4} = \mathbf{2,006 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}$$
$$\text{pH} = -\log 3,8 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,42}$$

Poznámka: Pro přesnější výpočty pH je třeba při určitých koncentracích kyselin a zásad uvažovat tzv. aktivity a iontové síly, které jsou důsledkem působících mezimolekulárních sil v roztocích (viz Dodatek)

Příklady na procvičení.

1. Jsou dány reakce:

- kyselina octová + amoniak
- sulfan + amoniak
- kyanovodík + OH⁻
- kyselina dusitá + voda

Pro uvedené reakce

- zapište příslušné rovnice (doplňte pravou stranu)
- určete konjugované páry
- zapište výraz pro disociační konstanty uvedených kyselin (vzhledem k vodě).

2. Kyselina octová má $K_{dis.} = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Jak se bude tato kyselina jevit

- v prostředí kapalného amoniaku NH₃,
- v prostředí bezvodé HClO₄

Zapište rovnice reakcí kys. octové s amoniakem a kys. chloristou a posuďte, jak se změní hodnota dis.konstanty kys. octové v uvedených prostředích ve srovnání s hodnotou $K_{dis.}$ ve vodném prostředí.

3. Vypočítejte koncentraci iontů H₃O⁺, OH⁻, pH a pOH pro

- HNO₃ o látkové konc. $c = 0,2$ mol/l,
- KOH o konc. $c = 0,02$ mol/l,
- H₂SO₄ o konc. $c = 0,001$ mol/l

(počítejte podle zjednodušených předpokladů)

4. Soli

jsou sloučeniny odvozené od kyselin nahrazením jednoho nebo více atomů vodíku atomy kovů nebo nekovů, např.

kyselina chlorovodíková HCl	sůl (chlorid)	NaCl, CaCl ₂ , AlCl ₃ , SnCl ₄ , SCl ₄ , PCl ₅
kyselina sírová H ₂ SO ₄	sůl (síran)	K ₂ SO ₄ , NaHSO ₄ , BaSO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃
Kyselina trihydrogenfosforečná H ₃ PO ₄	sůl (fosforečnan)	NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , Na ₃ PO ₄ apod.

Každá sůl se skládá ze dvou částí:

1) z kationtu kovu nebo kationtu nekovů* (v bezkyslíkatých solích) – Na⁺, Ca²⁺, S⁴⁺, P⁵⁺

* nekov má kladné formální oxidační číslo a menší elektronegativitu než nekov kyselinotvorného zbytku

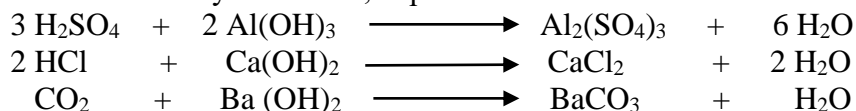
2) z aniontu kyselinotvorného zbytku – Cl⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, PO₄³⁻, HPO₄⁻, H₂PO₄²⁻, HS⁻, S²⁻, HF₂⁻ apod.

Soli lze dělit na

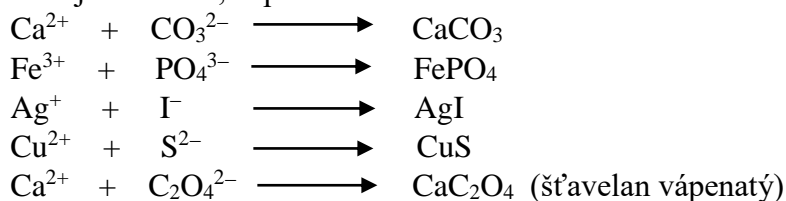
- kyslíkaté – např. sírany, fosforečnany, chlorečnany, dusičnany, uhličitany atd., a
- bezkyslíkaté – např. sulfidy (sirníky), fluoridy, chloridy, bromidy, jodidy, kyanidy atd.
- kyselé (hydrogensoli) – NaHSO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, NaHCO₃, Ca(HCO₃)₂, KHS a
- normální – K₂SO₄, CaCO₃, BaSO₄, AlPO₄,

Nejběžnější způsoby přípravy solí jsou:

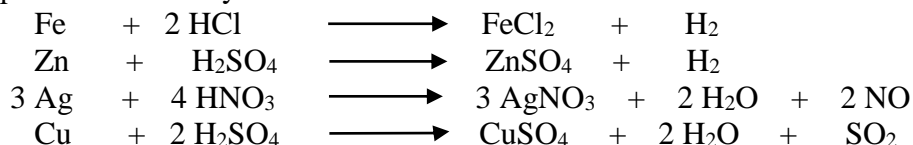
■ neutralizací a krystalizací z vzniklých roztoků, např.



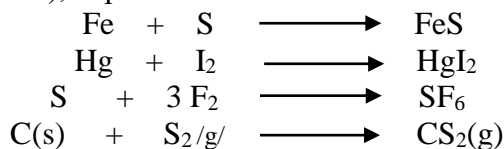
■ nerozpustné soli vznikají srážením, např.:



- reakcí kovu, příp. oxidu kovu s kyselinou



- přímým slučováním kovu nebo nekovu s nekovem (používá se při přípravě zejména bezkyslíkatých solí), např.:



Některé soli se připravují specifickými reakcemi, které nelze zahrnout mezi výše uvedené obecné metody.

Ve vodě se rozpustné soli, podobně jako kyseliny a zásady, rozkládají na ionty, tj. podléhají *ionizaci*. Vzniklé roztoky vedou elektrický proud a nazývají se elektrolyty. Těchto vlastností se využívá v elektrotechnice, při výrobě některých čistých kovů, nekovů nebo jiných sloučenin (např. kovů alkalických, kovů alkalických zemin, hliníku, čistého vodíku a kyslíku, chloru, dále NaOH, chlornanů a dalších) a při galvanickém pokovování (poniklování, pochromování, pokadmiování). Projevují se ve svých účincích rovněž v působení na živé organizmy tím, že ovlivňují chování bílkovin. Soli lehkých kovů způsobují vratné (reversibilní) srážení bílkovin. Soli těžkých kovů srážejí bílkoviny nevratně (irreversibilně) a zároveň způsobují jejich denaturaci. Tyto soli jsou tedy pro živočišné organizmy jedovaté. Mezi možné jedy patří hlavně sloučeniny olovnaté, měďnaté, rtuťnaté, kadmennaté apod.

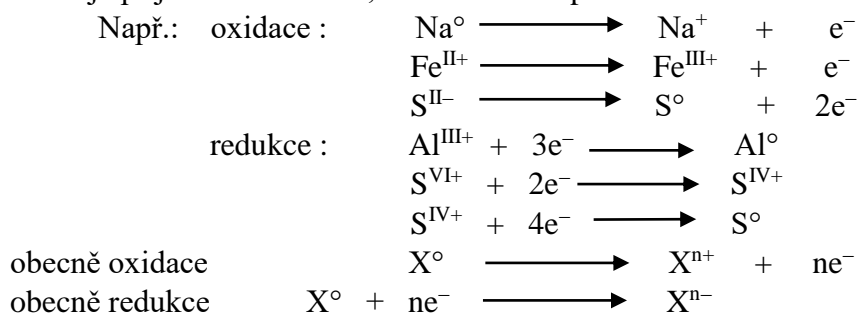
5. Oxidace a redukce, oxidační a redukční činidla. Oxido-redukční reakce / reakce redoxní/.

Vedle protolytických reakcí tvoří oxido-redukční reakce, zkráceně *redoxní reakce*, velmi důležitou skupinu chemických reakcí. Tyto reakce jsou charakterizovány změnou oxidačního čísla prvků reaktantů v důsledku vzájemného předávání elektronů.

Každá redoxní reakce se skládá ze dvou současně probíhajících protichůdných dějů – OXIDACE a REDUKCE.

Oxidace – je uvolňování elektronů, oxidační číslo prvku se zvyšuje.

Redukce – je přijímání elektronů, oxidační číslo prvku klesá.



V *organické chemii* se často pod pojmem oxidace rozumí zjednodušeně přijímání kyslíku nebo uvolňování vodíku. Redukce je pak proces opačný.

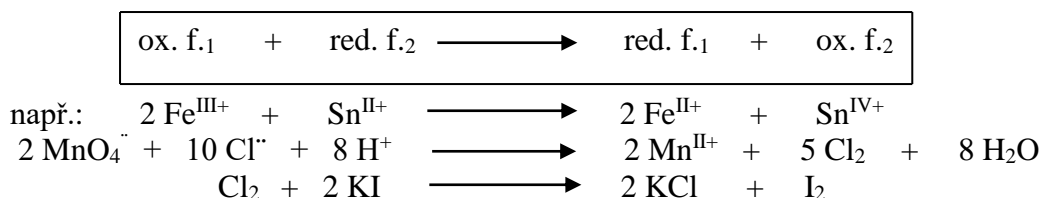
Důsledkem předávání elektronů je vznik oxido-redukčních konjugovaných párů (obdoba acido-bázických konjugovaných párů/. Jsou to dvojice částic, v nichž se jeden a týž prvek liší oxidačním číslem. částice s vyšším oxidačním číslem se označuje jako oxidovaná forma (dále ox. f. částice s nižším oxidačním číslem se označuje jako redukovaná forma (dále red. f.) Např.:

Oxidovaná forma	Redukovaná forma
Fe ^{III+}	Fe ^{II+}
Fe ^{II+}	Fe [°]
MnO ₄ ⁻ (Mn ^{VII+})	Mn ^{II+}
CrO ₄ ²⁻ (Cr ^{VI+})	Cr ^{III+}
SO ₄ ²⁻ (S ^{VI+})	SO ₃ ²⁻ (S ^{IV+})

Látka, která při reakci elektrony uvolňuje, sama se oxiduje a způsobuje redukci, se nazývá redukční činidlo. Je to nejčastěji nějaký kov, dále vodík, uhlík, CO, SnCl₂, CrSO₄ apod.

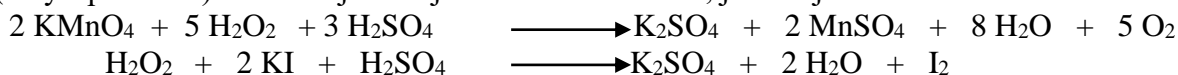
Látka, která při reakci elektrony přijímá, se sama redukuje a způsobuje oxidaci, se nazývá oxidační činidlo. Mezi nejsilnější oxidační činidla patří KMnO₄, K₂Cr₂O₇ (obě v kys. prostředí), dále ozón O₃, O₂, H₂O₂, chlór, chlornan sodný NaClO, NaClO₃ apod.

Oxido-redukční reakce se uskutečňují mezi ox. formou jedné látky a red. formou látky druhé za vzniku ox. formy druhé látky a red. formy látky první. Obecný zápis redoxního děje lze formulovat takto:

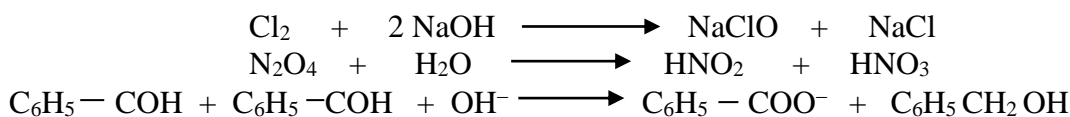


Pojem oxidační nebo redukční činidlo je relativní. Oxidační nebo redukční schopnosti nějaké látky se u ní projevují vždy až v přítomnosti jiné, druhé látky, při reakci s ní. Látka může být oxidačním činidlem pouze v přítomnosti jiné látky, která má redukční schopnosti a opačně látka se projevuje jako redukční činidlo pouze v přítomnosti jiné látky, která má oxidační schopnosti.

Jedna a tatáž látka může mít obojí charakter, tj. může se někdy chovat jako ox. činidlo a jindy jako činidlo redukční. Např. peroxid vodíku H₂O₂ při reakci s KMnO₄ nebo s jodidem draselným KI (v kys. prostředí) se chová jednak jako redukční činidlo, jednak jako oxidační činidlo:



Zvláštním případem redoxního děje je tzv. disproportionace, kdy se jedna a tatáž látka chová zároveň jako oxidační i redukční činidlo, tj. současně se redukuje i oxiduje. Např.:



Poslední uvedená reakce se nazývá Cannizzarova reakce. Ze dvou molekul benzaldehydu vzniká v zásaditém prostředí sůl kys. benzoové (ox. f.) a benzylalkohol (red. f.).

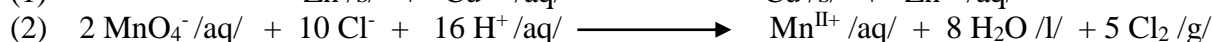
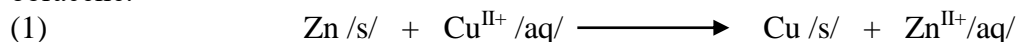
O tom, která z látek se bude chovat jako oxidační a která jako redukční činidlo, rozhoduje síla oxidačního nebo redukčního činidla. Je dána schopností činidla uvolňovat nebo přijímat elektrony. Látka má tím větší oxidační /redukční/ schopnost, čím snadněji přijímá /uvolňuje/ elektrony. Číselným vyjádřením této schopnosti je tzv. standardní redoxní potenciál E°. Je to napětí mezi elektrodou tvořenou uvažovaným redoxním systémem /konj. párem/ a tzv. standardní vodíkovou elektrodou za standardních podmínek (teplota T= 298 K čili 25°C, tlak p= 101325 Pa, standardní stav látek, tj jednotkové koncentrace /c = 1mol. l⁻¹/ nebo taková forma /skupenství, modifikace/, na níž je standardní stav vztažen). Standardní redoxní potenciál E° vodíkové elektrody je smluvně stanoven na nula voltů (E°_{2H⁺/H₂} = 0 V).

E°_{red/ox}, tj. standardní redoxní potenciál uvažovaného redox systému může nabývat kladných i záporných hodnot podle toho, jaký náboj získá elektroda uvažovaného redox systému vůči standardní vodíkové elektrodě. Čím je hodnota E° systému více zápornější /méně kladnější/, tím má

system silnější redukční účinky. Redoxní systémy se zápornou hodnotou E° jsou umístěny před vodíkem a jsou vůči němu redukčními činidly. Redoxní systémy za vodíkem mají kladnou hodnotu E° a chovají se k němu jako oxidační činidla. Redoxní systém s vyšším (kladnějším, méně zápornějším) E° je oxidačním činidlem vůči systému s potenciálem nižším. Např.

$$E^\circ_{\text{Cu}^{II}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}, \quad E^\circ_{\text{Zn}^{II}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}, \quad E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{II}} = 1,52 \text{ V}, \quad E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,359 \text{ V}$$

Z výše uvedených hodnot vyplývá, že měď má slabší redukční účinky než zinek a manganistan je silnější oxidační činidlo než chlór. Proto níže uvedené rovnice probíhají zleva doprava, nikoliv obráceně.



Jejich rovnovážný stav bude posunut doprava, proto budou obě reakce probíhat *samovolně*. Zpětné reakce samovolně probíhat nebudou. Vše platí ze standardních podmínek !!!

Seřazením kovů podle rostoucího E° (včetně vodíku) získáme řadu známou pod názvem

Beketovova řada napětí kovů: Li, Na, Al, Zn, Cr, Fe, Tl, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Au

Kovy vlevo od vodíku při reakci s kyselinami z nich vytěsňují vodík, kovy napravo od vodíku nereagují s bezkyslíkatými kyselinami, reagují s kyselinami, které mají oxidační schopnosti (HNO₃, konc.H₂SO₄), redukují je za vzniku oxidů nižšího oxidačního čísla (NO, resp. SO₂).

Každá redoxní reakce představuje výměnu elektronů mezi dvěma redoxními systémy /páry/ s rozdílnými E° . Lze tedy pro každý redoxní děj stanovit rozdíl těchto redoxních potenciálů, tedy napětí U° mezi těmito redoxními systémy /páry/ podle rovnice

$$U^\circ = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}}$$

kde E°_{red} je standardní redoxní potenciál páru, u něhož probíhá redukce a E°_{ox} je standardní redoxní potenciál páru, u něhož probíhá oxidace. Pro výše uvedenou rovnici (1) je $U^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$, pro rovnici (2) je $U^\circ = 1,520 - 1,359 = 0,161 \text{ V}$. Jelikož je U° 1. rovnice je větší než U° 2. rovnice, je rovnováha prvního děje posunutá více doprava než v ději druhém. Proto i spontánnost prvního děje je větší než děje druhého. Pro většinu chemických reakcí *obecně platí přímá úměra mezi U° a mírou spontánnosti* (také rovnovážnou konstantou K) *daného děje*.

Z výše uvedených zjištění vyplývá: je-li $U^\circ > 0$, probíhá reakce samovolně, je-li $U^\circ < 0$, probíhá reakce nesamovolně (není spontánní).

U° je tedy vedle rovnovážné konstanty K a změny Gibbsovy energie ΔG° další veličinou určující spontánnost redoxních dějů. Mezi výše uvedenými veličinami platí následující vztahy:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,303 RT \log K$$

$$\Delta G^\circ = -nFU^\circ$$

$$U^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{2,303 RT}{nF} \log K$$

Po dosazení za $T = 298 \text{ K}$, $F = 96\,500 \text{ C/mol}$ a $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ dostaneme, že

$$U^\circ = \frac{0,059}{n} \log K$$

Uvedené vztahy umožňují výpočet rovnovážné konstanty K ze zjištěných hodnot ΔG° nebo U° . Např. pro rovnici (1), představující chemismus Danielova článku, je

$$\log K = \frac{nU^\circ}{0,059} \approx 37 \quad \text{a} \quad K \approx 10^{37}$$

Poznámka: hodnota 2,303 je převodní faktor mezi přirozeným (ln) a dekadickým (log) logaritmem.

Hodnoty redoxních potenciálů E a napětí U za nestandardních podmínek lze určit ze vztahů:

$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (3)$$

$$U = U^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K = U^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log K \quad (4)$$

Rovnice (3) je známá pod názvem **Petersova rovnice**. Umožňuje vzájemný přepočtení potenciálů za standardních a nestandardních podmínek, případně výpočet koncentrace látky (její ox. nebo red formy).

Je-li v rovnici (3) koncentrace red. formy jednotková ($[\text{red}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$) nebo redukováná forma představuje kov /pevná fáze/, pak se tato rovnice zjednoduší na tvar

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{ox}] = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log [\text{ox}]$$

a potenciál E je pouze funkcí koncentrace oxidované formy [ox]. Tato rovnice je známá pod názvem **Nernstova rovnice**. Udává hodnotu potenciálu E kovové elektrody ponořené do roztoku stejných kovových kationtů za nestandardních podmínek.

Je-li elektroda tvořena nekovem /ox. forma/ a nekovovými anionty /red. forma/ a koncentrace oxidované formy je konstantní, je hodnota potenciálu této nekovové elektrody dána vztahem

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{[\text{red}]} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[\text{red}]} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log [\text{red}]$$

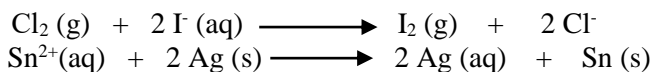
a je závislá pouze na koncentraci aniontů v roztoku.

Měření potenciálu za účelem zjišťování koncentrace látek v roztoku se využívá v analytické chemii a je základem analytické metody zvané *potenciometrie*.

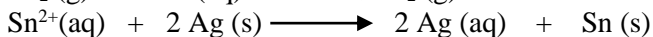
Poznámka: Místo koncentrací oxidované a redukováné formy v koncentrovanějších roztocích je z hlediska přesnosti výsledků vhodné uvažovat jejich aktivity (viz. acido-bázické reakce).

Příklady k procvičení:

1. Je dána reakce



nebo



- určete redoxní páry,
- určete oxidační a redukční činidlo,
- určete napětí článku, v němž probíhá výše uvedená reakce (příslušné E° vyhledejte v tabulce)
- určete rovnovážnou konstantu reakce,
- z hodnot v bodech c) a d) posuďte spontánnost reakce.

2. Zapište rovnice níže uvedených reakcí a podobně jako v př.1 uvažujte:

- kovové stříbro + kationty thalné, kdy vzniká kovové thalium a kationty stříbrné,
- oxidace kovového zinku roztokem manganistanu v kyselém prostředí na ionty Zn^{2+} , Mn^{2+} a vodu,
- oxidace iontů Fe^{2+} dichromanem v kyselém prostředí na ionty železité, chromité a vodu.

6. Koordinační (komplexní) sloučeniny

1) Pojem a složení koordinačních sloučenin. Komplexní částice.

Koordinační neboli komplexní sloučeninou (krátce též komplex) rozumíme sloučeninu, která obsahuje koordinační (komplexní) částici. Ta, podle celkového výsledného náboje, může být komplexním kationem, komplexním anionem nebo může být elektroneutrální. Komplexní sloučenina obsahuje buď komplexní kation, komplexní anion, komplexní kation i anion nebo jen elektroneutrální komplexní částici /viz názvosloví komplexních sloučenin/. Komplexní částici zapisujeme do hranatých závorek (pozor, nezaměňovat s označením molární koncentrace látek !!!).

Koordinační (komplexní) částice se skládá:

- ze středového (centrálního) atomu kovu nebo jeho iontu (X je hodnota jeho oxidačního čísla; označuje se římskými číslicemi)
- z ligandu – L

Středový atom tvoří především kationty přechodných prvků ($\text{Me}^{\text{X}+}$), jejichž malé ionty o vysokém náboji ochotně přijímají volné elektronové páry (mají prázdné nebo neúplně zaplněné valenční atomové orbitály). Centrální atom v komplexu výjimečně může mít nulové (Me^0) nebo i záporné ($\text{Me}^{\text{X}-}$) oxidační číslo. Centrální atomy se chovají jako *akceptory* (příjemci) elektronových párů. Podle počtu středových atomů rozlišujeme jedno- nebo vícejaderné komplexy. Sloučeniny, obsahující seskupení tři a více kovových atomů vázaných mezi sebou, se označují názvem *klastry*, např. $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$.

Ligandy jsou ionty nebo neutrální částice, obsahující aspoň jeden volný elektronový pár, kterým se vážou koordinačně kovalentní vazbou na prázdné orbitály centrálního atomu. Ligandy jsou tedy *donory* (dárci) volných elektronových párů. Podle počtu poskytovaných (společně s centr. atomem sdílených) elektronových párů rozlišujeme ligandy jedno-, dvoj-, troj- a vícevazné. Nejčastěji se vyskytují ligandy jednovazné, např. I^- , Cl^- , OH^- , CN^- , H_2O , NH_3 apod. Dvojvazné ligandy, které jsou nejvíce zastoupeny mezi vícevaznými, vytvářejí koordinaci na kovové ionty pěti- a šestičetné tzv. *chelátové kruhy* (krátce označované jako *cheláty* z řeckého slova *chelé* = připomínající klepeto raka).

Počet jednovazných ligandů nebo počet společně sdílených elektronových párů mezi centrálním atomem a ligandy udává tzv. koordinační číslo. Toto číslo je charakteristické pro každý komplexotvorný prvek. Nejčastěji se setkáváme s koordinačními čísly 4 a 6, méně s čísly 2, 3 a 5, ale také 7 nebo 8.

Komplexní částici můžeme obecně zapsat: $[\text{Me}^{\text{X}}(\text{L})_n]^m$, kde

Me..... je atom nebo ion komplexotvorného prvku /centrální atom/ bez ohledu na náboj X,

L..... je jednovazný ligand /atom nebo skupina atomů bez ohledu na náboj/,

n..... je koordinační číslo,

m..... výsledný náboj komplexní částice, který je dán vždy součtem nábojů centrálního atomu a ligandů, např.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Náboje jednotlivých částic jsou: Co^{3+} , $(\text{NH}_3)^0$, Ni^{2+} , CN^- .

2) Názvosloví koordinačních sloučenin.

Tvorba názvu je podobná jako u jednoduchých sloučenin. *Kladné* oxidační číslo centrálního atomu vyjadřujeme příslušnou koncovkou přídatného jména nebo podstatného jména, např. $[\text{Cu}^{\text{II}+}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – síran tetraaquamedřnatý monohydrát, $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}+}(\text{CN})_6]$ – hexakyanozelzitan draselný. *Nulový* oxidační stupeň centrálního atomu nemá v názvu žádné zakončení. Název centrálního prvku se proto uvádí v nominativu (1. pád skloňování) nebo genitivu (2. pád skloňování). *Může* se doplnit údajem o celkovém náboji koordinační částice, který se dává do kulaté závorky za název prvku, tvořícího centrální atom. Nulový náboj komplexního iontu se takto neoznačuje. Jako příklad lze uvést např.: $\text{K}_4[\text{Ni}^0(\text{CN})_4]^{4-}$ – tetrakyanonikl(4-) draselný (čte se tetrakyanonikl čtyři mínus draselný), $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$ – tetrakarbonylnikl nebo tetrakarbonyl niklu. Je-li oxidační číslo centrálního atomu *záporné*, použije se k jeho označení v koordinační částici

pojmenování vytvořené z jeho názvu a zakončení *-id*, doplněného celkovým nábojem koordinační částice, např. $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]$ – tetrakarbonylkobaltid(1-) sodný (čte se tetrakarbonylkobaltid jedna mínus sodný). Počet ligandů udáváme řeckými předponami mono-, di-, tri-, tetra- penta- hexa- atd. K vyznačení počtu složitějších ligandů lze použít násobných číslovkových předpon (bis, tris, tetrakis atd.), a to tam, kde by použití jednoduchých číslovkových předpon (řecké předpony) mohlo vést k nejednoznačnostem. Název ligandu, jemuž předchází násobná číslovková předpona se dává do závorčky, např.: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$ – chlorid pentaammin-(dinitrogen)ruthenatý(2+), $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ – chlorid tris(ethylendiamin) chromitý, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ – bis(thiosulfáto)stříbrnan(3-) sodný, $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$ – tetrachloroplatnatan tetrakis(pyridin) platnatý.

Ve funkčním vzorci a názvu koordinační částice se ligandy uvádějí v abecedním pořadí podle počátečních písmen, bez ohledu na číselné předpony. Proto se řadí např. ligand *ammin* před *aqua* (ve vzorci se píše zleva doprava nejdříve NH_3 a pak H_2O , čte se *ammin* před *aqua*); podobně *chloro* před *kyano*, *chloro* před *ethylen*, *karbonyl* před *nitrosyl*, *karbonyl* před *kyano*, *nitro* před *nitrosyl*, *thiokyanato* před *thiosulfáto*, *amido* před *ammin* atd.

Pro jednotlivé ligandy se používají určité názvy:

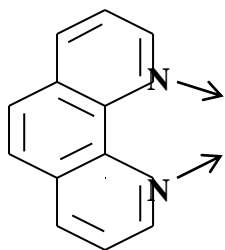
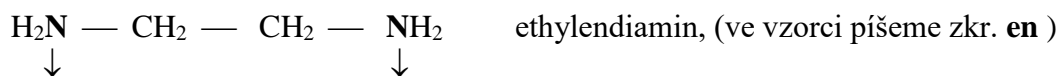
jednovazné aniontové ligandy

F^-	fluoro	HS^-	merkaptó
Cl^-	chloro	S^{2-}	thio
Br^-	bromo	SO_4^{2-}	sulfáto
I^-	jodo	SO_3^{2-}	sulfito
PO_4^{3-}	fosfáto	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfáto
CN^-	kyano	CO_3^{2-}	karbonáto
SCN^-	thiokyanáto	O^{2-}	oxo
H^-	hydrido	O_2^{2-}	peroxo
NO_2^-	nitro	OH^-	hydroxo
NO_3^-	nitráto	CH_3COO^-	acetáto
N_3^-	azido	CH_3CONH^-	acetamido
NH_2^-	amido	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$	dimetylamido

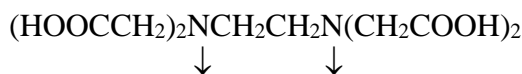
jednovazné neutrální ligandy

H_2O	aqua	NO	nitrosyl
NH_3	ammin	CO	karbonyl

dvojvazné ligandy (↓ vyznačen volný elektronový pár)



1, 10 fenantrolin, (ve vzorci píšeme zkr. **phen**)



ethylendiamintetraoctová kyselina
(ve vzorci píšeme zkr. **Hædta**)

Název koordinační sloučeniny závisí na tom, zda tato sloučenina obsahuje komplexní kation, komplexní anion, oba ionty jsou komplexní nebo se jedná o elektroneutrální částici.

Příklady:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	chlorid hexaamminkobaltitý
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	síran tetraaquaměďnatý monohydrát
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	chlorid tetraqua-dichlorochromitý dihydrát
$\text{Li}[\text{AlH}_4]$	tetrahydridohlinitan lithný
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	hexachloroplatičitan draselný
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	tetrahydrozinečnan sodný
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]$	karbonyl-pentakynoželeznan draselný
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	tetrachloroplatnan tetraamminplatnatý
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	tetrakyanonikl(4-) draselný
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	triammin-trichlorokobaltitý komplex
$[\text{PdCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	dietyltetrachloroplatičitý komplex
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	tetrakarbonylnikl nebo tetrakarbonyl niklu
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	pentakarbonylželezo (pentakarbonyl železa)
$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	tetrakarbonylkobaltid(1-) sodný
$[\text{Cr}(\text{en})_3] \text{Cl}_3$	chlorid tris(ethyldiamin)chromitý

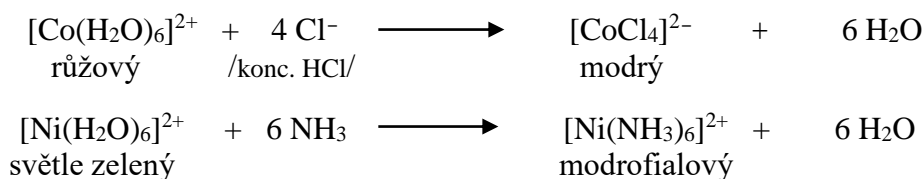
3) Vlastnosti koordinačních sloučenin

a/ Zbarvení koordinačních sloučenin

Tato vlastnost je určována povahou komplexní částice /viz dále/. Nejčastěji se setkáváme s částicemi, které obsahují jako ligand molekuly vody. Tyto ionty se nazývají aquaionty a tvoří je kationty zejména přechodných prvků ve vodných roztocích nebo v pevných hydrátech. Uvažujeme-li nejběžnější komplexy s koordinačním číslem $n = 4$ a $n = 6$, pak jejich obecné složení vystihuje vzorec $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4]^{m+}$ nebo $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$. Aquaionty jsou většinou charakteristicky zbarveny jak ukazuje následující tabulka:

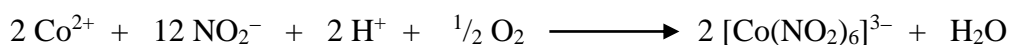
Kation	Zbarvení	Kation	Zbarvení	Kation	Zbarvení
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	fialový	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	hnědý	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	zelený
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	modrý	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	zelený	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	modrý
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	růžový	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	růžový	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	bezbarvý

Při reakci koordinační sloučeniny s jinými komplexotvornými činidly může dojít k *záměně* ligandů, která se projeví změnou zbarvení, např.



b) Stabilita oxidačního čísla kationtu

Vznikem komplexu se může stabilizovat určité oxidační číslo centrálního atomu (kovového iontu), které je v nekomplexní sloučenině nebo v jiné komplexní sloučenině nestálé, případně se vůbec nevyskytuje. Např. kation kobaltitý Co^{3+} ve vodném roztoku neexistuje. Je však stabilní v přítomnosti komplexotvorných činidel jako NO_2^- , kdy vytváří komplexní ion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ při reakci



Podobně kation Fe^{2+} (zelený hexaquaželeznatý) je ve vodných roztocích nestálý a snadno se oxiduje na ion Fe^{3+} (roztok hnědne), který je stálejší. V některých jiných komplexech železa je tomu

naopak. Tak komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Fe v ox. stupni II) je stabilnější než komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Fe v ox. stupni III), který má oxidační schopnosti. Reaguje např. s ionty I^- :



Stabilita jednotlivých iontů a oxidačních čísel je odrazem stability konfigurace elektronů v d orbitalech kovového iontu. Tuto vlastnost, stejně jako zbarvení komplexů dobře vysvětluje *elektrostatická teorie ligandového pole* (někdy uváděnou jako teorie krystalového pole, viz dále), která je uvedena v dalším textu.

c) **Prostorové uspořádání (tvar) komplexního iontu**

Prostorové uspořádání ligandů v komplexu je výsledkem hybridizace orbitalů středového atomu. Nejčastější tvary jednodušších komplexních částic jsou odvozeny od koordinačního čísla 4 a 6, a to:

koordinační číslo 4: typ hybridizace sp^3 určuje prostorový tvar *čtyřstěn*,

např.: $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

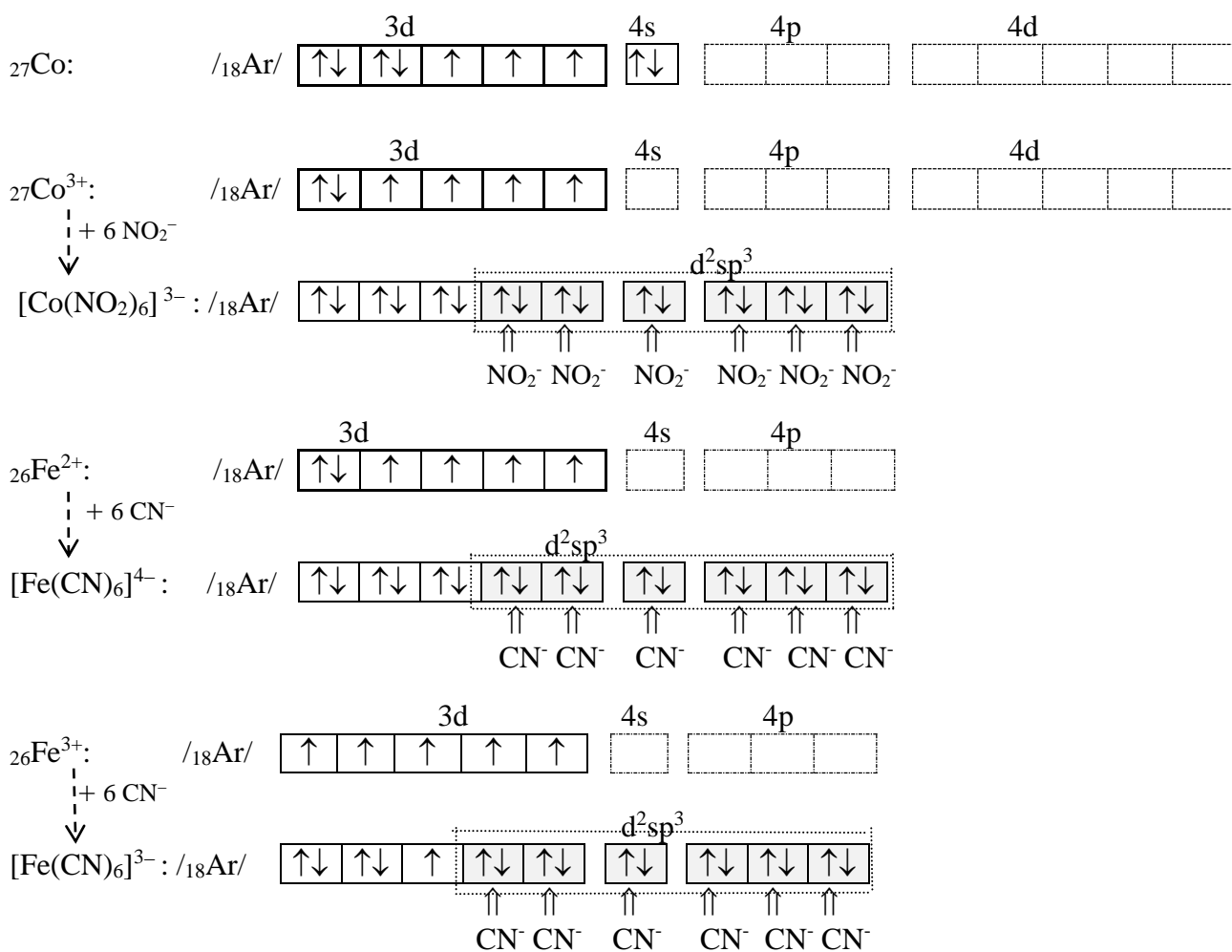
koordinační číslo 4: typ hybridizace sp^2d , resp. dsp^2 určuje prostorový tvar *čtverec*,

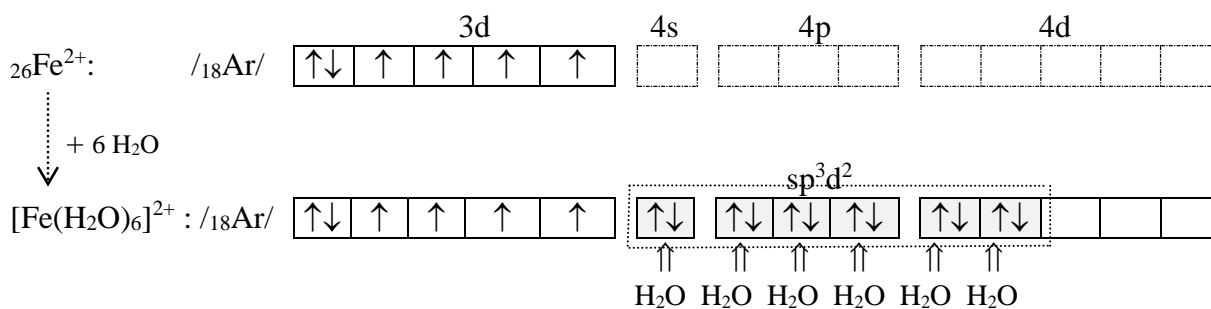
např.: $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$,

koordinační číslo 6: typ hybridizace sp^3d^2 , resp. d^2sp^3 určuje prostorový tvar *oktaedr*,

např.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

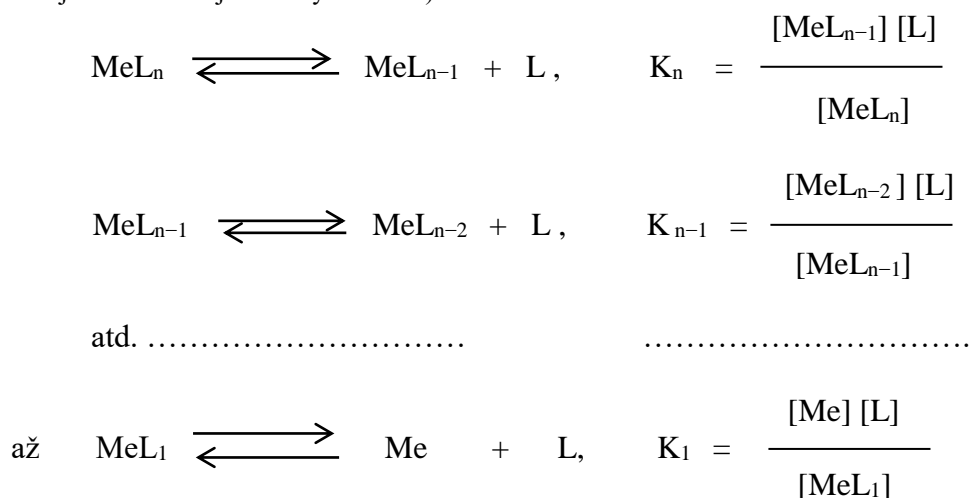
Jednoduché znázornění vzniku koordinační vazby a odvození hybridního stavu u některých oktaedrických komplexních iontů je možné zapsat následujícím způsobem:





d) **Stabilita komplexních částic.**

Tuto vlastnost lze posuzovat podle míry disociace komplexní částice v rovnovážném stavu a vyjadřovat pomocí rovnovážné disociační konstanty, která se nazývá *konstanta nestability komplexu K* (někdy taky konstanta nestálosti K_{nest}). Postupnou a celkovou disociaci komplexní částice MeL_n a jí odpovídající disociační konstanty můžeme popsat takto: (pozor, hranaté závorky znázorňují koncentrace jednotlivých složek)



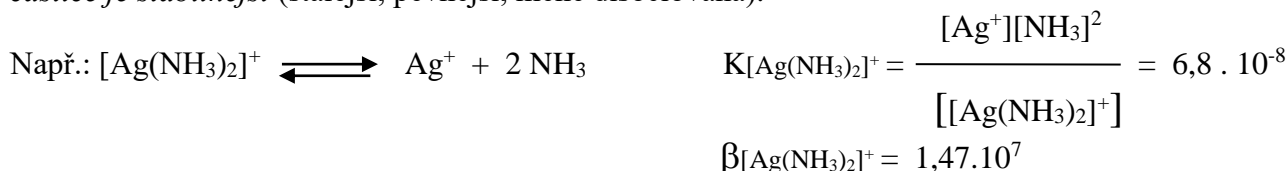
Veličiny K_n, K_{n-1}, \dots až K_1 jsou dílčí konstanty nestability, K je celková konstanta nestability a může být vyjádřena pomocí dílčích konstant jako jejich součin:

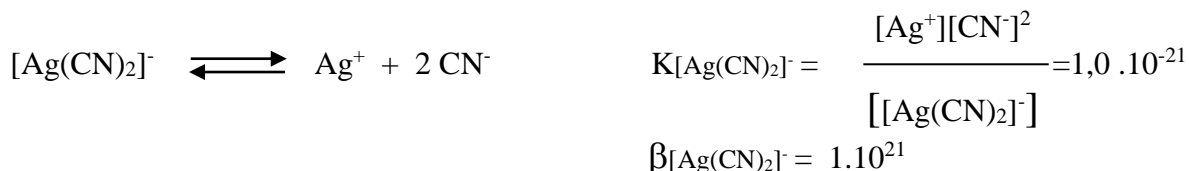
$$\boxed{K = K_n \cdot K_{n-1} \cdot \dots \cdot K_1}$$

Často se veličina K nahrazuje její převrácenou hodnotou, označuje se písmenem β (nebo $K_{\text{stab.}}$) a nazývá se *konstanta stability /stálosti/ komplexu*.

$$K_{\text{stab}} \equiv \beta = \frac{1}{K}$$

Z výše uvedeného vztahu vyplývá, že čím je hodnota K nižší, tím vyšší je hodnota β a komplexní částice je stabilnější (stálejší, pevnější, méně disociovaná).





Poznámka: Pro komplexy některých kovů s anionty EDTA (ethylendiamintetraoctové kyseliny) je řádově konstanta stability 1. stupně β_1 následující: pro Ag^+EDTA je $\beta_1 = 10^{7,3}$, $\text{Ca}^{2+}\text{EDTA}$ je $\beta_1 = 10^{10,6}$, $\text{Cd}^{2+}\text{EDTA}$ je $\beta_1 = 10^{16,6}$, $\text{Cu}^{2+}\text{EDTA}$ je $\beta_1 = 10^{18,8}$. Z uvedených hodnot je zřejmé, že stabilita všech komplexů je velmi vysoká do té míry, že jejich disociaci můžeme prakticky zanedbat. Stejně tak jsou zanedbatelné i koncentrace volných iontů.

Protože konstanta nestability amminokomplexního kationtu je větší než stejná konstanta kyanokomplexního aniontu je kyanokomplexní anion stálejší než kation amminokomplexní. Z výše uvedeného rovněž vyplývá, že reakce iontu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ s kyanidem CN^- za vzniku iontu $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ bude probíhat samovolně, zatímco opačná reakce probíhat nebude. **Při záměně ligandu v komplexní částici se stejným centrálním atomem vzniká vždy komplex s nižší konstantou nestability. Z roztoků komplexních solí lze vysrážet centrální atom ve formě sraženiny pouze tehdy, je-li součin rozpustnosti sraženiny menší než konstanta nestability komplexní částice.** Proto z roztoku dikyanostříbrnanu $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, jehož $K_{\text{nest.}} = 10^{-21}$, lze iont Ag^+ vysrážet sirovodíkem jako sulfid stříbrný Ag_2S , neboť jeho iontový součin $K_{\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}/} = 10^{-49}$. Zpětná reakce probíhá pouze v konc. roztocích kyanidů.

Pro většinu komplexních částic je konstanta nestálosti K velmi nízká, komplexní částice jsou proto velmi stálé, ve vodném roztoku málo disociované. Těto vlastnosti se často využívá k tzv. maskování iontů. Komplexně vázané ionty kovů pak nelze dokázat běžnými analytickými reakcemi.

4) Přehled názorů a teorii na stavbu a vlastnosti komplexů.

Zakladatelem chemie koordinačních neboli komplexních sloučenin a zároveň autorem klasické koordinační teorie je A. Werner (1866). Hlavním znakem této teorie byla představa tzv. hlavní a vedlejší valence. Jako hlavní valence byly chápány vazby související s oxidačním číslem (dnes vazby ve smyslu čistě kovalentního charakteru), vedlejší valencí byly označovány vazby související s koordinačním číslem (dnes vazby koordinačně kovalentní). V té době byl připraven značný počet koordinačních sloučenin a jejich studium bylo prováděno především chemickými metodami. Wernerova teorie nedovedla vysvětlit „existenci“ vazeb dvojího typu. Rozvinutí představ o vazbách v koordinačních sloučeninách umožnil až vznik elektronové teorie chemické vazby (W. Kossel, A. Magnus, 1920) a kvantově-mechanického modelu atomu.

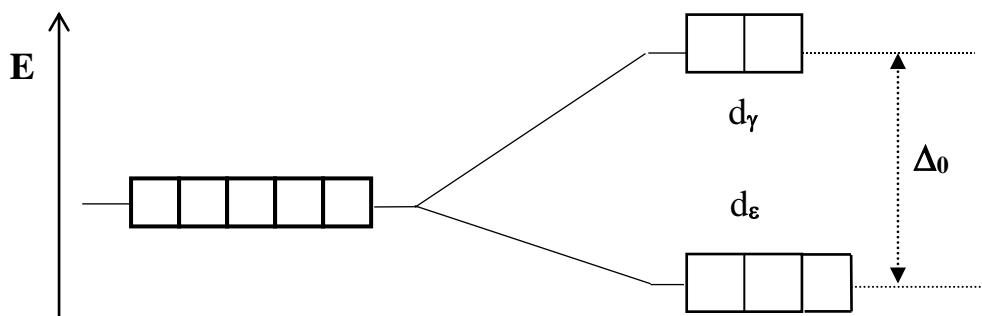
V letech 1931 – 1933 L. Pauling využil k vysvětlení stereochemie a kinetiky koordinačních sloučenin teorie valenčních struktur, vycházející z kvantově-mechanické teorie vazeb. Princip této teorie spočívá v různém způsobu využití hybridních orbitalů centrálního atomu při vzniku vazby. Teorie valenčních struktur vysvětluje vznik chemických vazeb v komplexních sloučeninách překrytím atomových orbitalů /AO/, dále jejich hybridizací a prostorovou stavbu sloučenin (stereochemii). Nedokázala však vysvětlit spektrální a magnetické vlastnosti.

Přibližně ve stejné době použili H. Bethe a J. H. van Vleck k vysvětlení zbarvení a magnetických vlastností koordinačních sloučenin teorii krystalového pole, která byla původně známa ze studia krystalických látek /odtud její název/. Podle některých autorů (např. J. Gažo) je vhodnější označení této teorie názvem elektrostatická teorie ligandového pole. Základem této teorie je elektrostatická interakce mezi kladně nabitými ionty kovů /centrálními atomy/ a okolními ligandy, které tak vytvářejí záporné ligandové pole /proto pozměněný název/. V důsledku působení tohoto pole a v závislosti na jeho intenzitě může dojít k energetickému štěpení pětkrát degenerovaných d-orbitalů.

Je-li síla ligandového pole malá, nedochází prakticky ke změnám energie degenerovaných orbitalů. Jiná je však situace, působí-li na elektronový obal centrálního atomu dostatečně silné ligandové pole. V tom případě dojde k energetickému štěpení degenerovaných d-orbitalů na dvě nebo více skupin /podle hodnoty koordinačního čísla/ energeticky rozdílných d-orbitalů. Současně dochází ke

spárování nepárových elektronů / platí Hundovo pravidlo/, jehož důsledkem je úbytek nebo dokonce zánik nepárových elektronů a zeslabení či vymizení paramagnetizmu. Tato skutečnost pak vysvětluje rozdíl mezi tzv. **nízkospinovými (vnitřněorbitovými)** a **vysokospinovými (vněorbitovými)** komplexy.

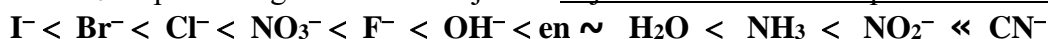
Uvažujme nyní vliv elektrostatického ligandového pole na *oktaedrické* komplexy. Je-li toto silové pole dostatečně silné, rozštěpí se d-orbitály centrálního atomu na dvě části – jednu dvakrát a druhou třikrát degenerovanou. Dva orbitály s vyšší energií (původně orbitály $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) se označují souhrnně d_γ nebo e_g , a další tři s nižší energií (původně d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) se označují d_ϵ nebo t_{2g}



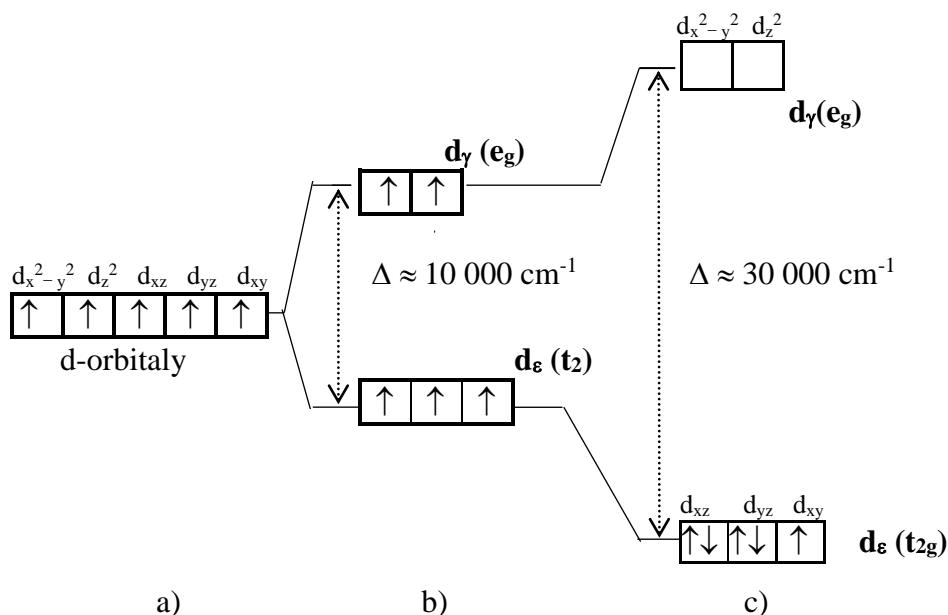
Rozdíl energie mezi d_γ a d_ϵ se označuje Δ_0 a nazývá se síla ligandového pole. Velikost této energie závisí:

- na povaze a počtu ligandů a jejich uspořádání okolo centrálního atomu,
- na povaze a oxidačním čísle centrálního atomu.

Závislost Δ_0 na povaze ligandu znázorňuje tzv. Fajansova-Tsuchinova spektrochemická řada :



Směrem zleva doprava roste síla ligandového pole. Ligandy umístěné nalevo v této řadě obvykle vytvářejí slabší ligandové pole s malým Δ_0 , nedochází ke spárování elektronů a komplex je paramagnetický. Ligandy umístěné více vpravo vytváří silné ligandové pole, rozštěpené d-orbitály mají značný energetický rozdíl a proto dochází k přeskupení a spárování elektronů. Vzniklý komplex vykazuje nízký paramagnetismus, nebo je diamagnetický. Typickým příkladem je štěpení d-orbitalů železitého kationtu Fe^{3+} v silném a slabém ligandovém poli:

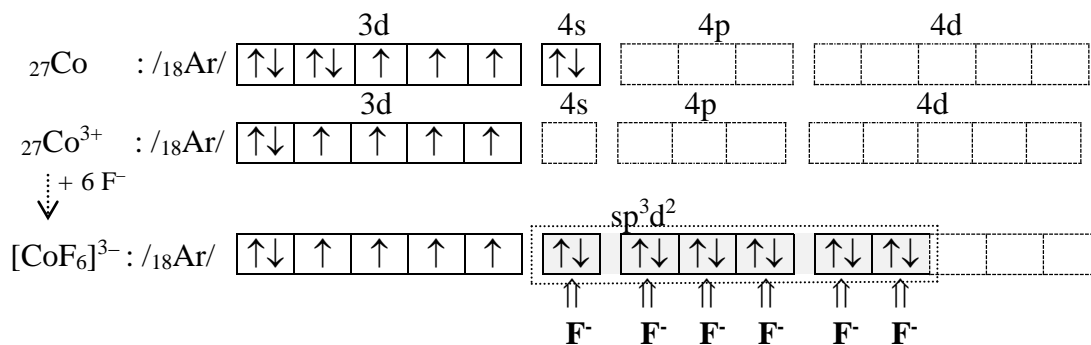


Výše uvedené schéma znázorňuje uspořádání elektronů v orbitalu 3d

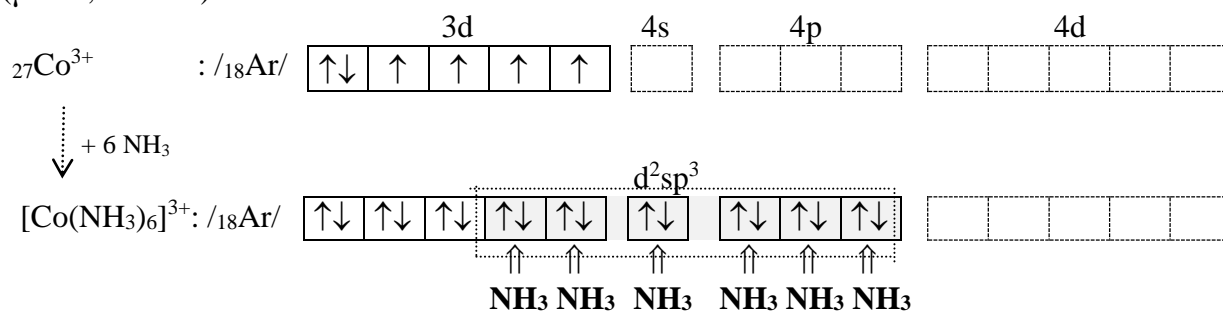
- volného iontu Fe^{3+}

- b) iontu Fe^{3+} ve slabém oktaedrickém poli (komplexy vysokospinové)
 c) iontu Fe^{3+} v silném oktaedrickém poli (komplexy nízkospinové).

Přítomnost či nepřítomnost volných elektronů v d-orbitalech se projevuje magnetickými vlastnostmi, látky jsou *para-* nebo *diamagnetické*. Počet volných, tedy nepárových elektronů, lze zjistit určením spinového magnetického momentu molekul nebo iontů μ , který se udává v tzv. Bohrových magnetonech (BM). Jednomu nepárovému elektronu odpovídá hodnota asi 1,7 BM. Podle velikosti μ je možné určit počet nepárových elektronů a stav spinu (vysoký nebo nízký). Pro názornost uvedeme elektronovou konfiguraci v komplexech Co^{3+} , a to $[\text{CoF}_6]^{3-}$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:

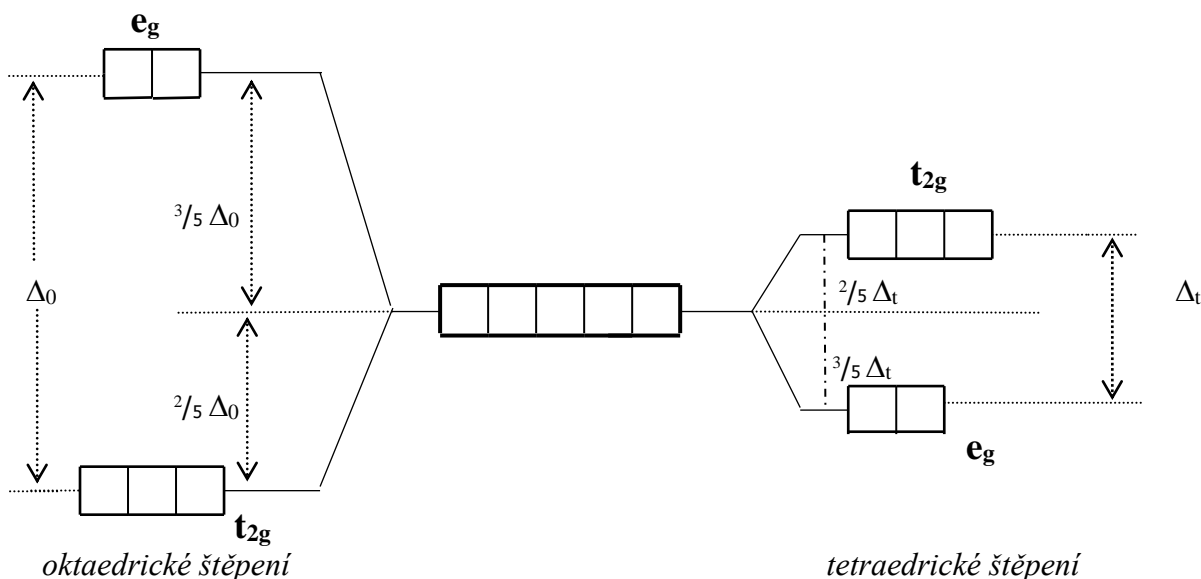


Oktaedrické ligandové pole vytvořené šesti fluoridovými ligandy je slabé, nedochází k přeskupení elektronů, komplex je vysokospinový. Hybridizují orbitály 4s, 4p a 4d a centrální ion Co^{III} je v hybridním stavu sp^3d^2 . Čtyři nepárové elektrony v orbitalu 3d způsobují paramagnetické vlastnosti komplexu. Podobné znaky mají komplexní částice $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ (μ posledních dvou komplexů je rovno asi 3,8 B.M.), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\mu \approx 5,98$ B.M.).



Ve výše uvedeném komplexním iontu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ je ligandové pole vytvořené ligandem NH_3 (ammin) silné, dochází k přeskupení a spárování elektronů v orbitalu 3d, komplex nemá nepárové elektrony, je diamagnetický. Hybridizují orbitály 3d, 4s, 4p a proto středový atom trojmocného kobaltu Co^{III} je v hybridním stavu d^2sp^3 . Podobné uspořádání elektronů mají ionty, např. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ nebo $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\mu \approx 1,7$ B.M.) a jiné.

Koordinační číslo čtyři odpovídá nejčastěji prostorovému uspořádání *čtyřstěnu* (tetraedrická symetrie), méně často pak *čtverci*. U *tetraedrických* komplexů elektrostatické ligandové pole čtyř nábojů, obklopujících kation centrálního atomu ve vrcholech čtyřstěnu, způsobuje rozštěpení d-orbitalů právě obráceně než u komplexů oktaedrických. Orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} mají vyšší energii a jsou méně stálé, označují se **t_{2g}**. Orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} mají nižší energii, jsou stálější a značí se **e_g**. Vzniklý energetický rozdíl je obecně nižší než při oktaedrickém štěpení. Jsou-li kationty a ligandy stejné, je velikost štěpení ligandovým polem u tetraedrického komplexu přibližně poloviční ve srovnání s komplexem oktaedrickým. Následující obrázek znázorňuje štěpení d-orbitalů oktaedrickým a tetraedrickým ligandovým polem a zároveň poměr energií rozdílných energetických hladin:



Vzhledem k tomu, že štěpení d-orbitalů v tetraedrickém silovém poli je slabší než v poli oktaedrickém ($\Delta_t < \Delta_0$), jsou vzniklé komplexy většinou vysokospinové. Nízkospinové se vyskytují jen ojediněle.

Tetraedrické uspořádání mají např. komplexní ionty: $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{AlH}_4]^-$ apod. Jako centrální atomy s koordinačním číslem čtyři v tetraedrické symetrii se nachází mnohé nepřechodné prvky (např. Be^{II} , B^{III} , Zn^{II} , Al^{III}) a přechodné prvky jako Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , V^{III} , Mn^{II} . Čtvercová struktura je známá především u komplexů Pt^{II} , dále Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} a dalších. Příkladem komplexní částice se čtvercovou strukturou je např. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, $[\text{PdCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ nebo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

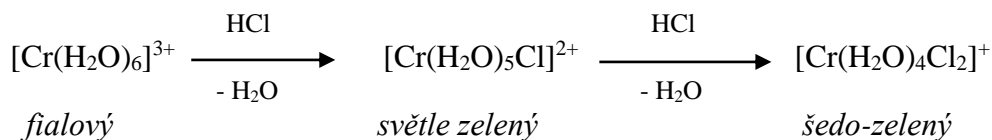
Elektrostatická teorie ligandového pole velmi názorně vysvětluje rovněž zbarvení komplexních sloučenin a jeho změnu při změně ligandů.

Energetický rozdíl Δ vzniklý štěpením d-orbitalů představuje energii, jejíž velikost je dána vztahem

$$E = h\nu = h \cdot c/\lambda$$

kde h je Planckova konst., c je rychlost světla, ν je frekvence vlnění a λ je jeho vlnová délka.

Podle velikosti Δ je látka schopna absorbovat z viditelné oblasti spektra určité vlnové délky a jevit se tak v barvě doplňkové. Při záměně ligandů se mění velikost Δ a mění se i zbarvení komplexu. Např. ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ je světle modrý, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ je tmavší - azurově modrý. Ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je zelený a ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je modrofialový, ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ je světle modrý a ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ je výrazně modrý, ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je v neutrálním prostředí fialový a účinkem HCl vznikající kationty $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ nebo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{1+}$, zbarvují roztok zeleně.



Podobné barevné změny způsobí změna oxidačního čísla středového atomu, případně záměna celého středového atomu, při zachování stejných ligandů. Jako příklady mohou sloužit různé aqua- nebo amminokomplexy řady přechodných prvků. Tak např. kation $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je zelený a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je zbarven hnědě. Komplex $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je fialový, zatímco komplex $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je zbarven světle modře. Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je zelený a komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je růžový. Ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je zelený, ion $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je světle růžový.

Štěpením d-orbitalů lze velmi snadno vysvětlit i *stabilitu* některých *oxidačních čísel* kovů v komplexních sloučeninách, která v nekomplexních sloučeninách jsou nestálá. Jako příklad můžeme uvést stálost oxidačního čísla II u železa v iontu Fe^{2+} a iontu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ nebo ox. č. III téhož prvku v iontu Fe^{3+} a jeho komplexní formě $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Je to zřejmé z porovnání elektronových konfigurací uvažovaných částic, které jsou uvedeny v bodě c) – prostorový tvar komplexního iontu. Větší stabilita ox. č. II v komplexu je patrná z porovnání uspořádání elektronů v d-orbitalech volného iontu Fe^{2+} a v hexakynoželezitanovém komplexu. Čtyři nepárové elektrony volného Fe^{2+} iontu způsobují malou stabilitu železnatých solí (snadno se oxidují na Fe^{3+}) a snadnou tvorbu hexakynoželezitanového komplexu, ve kterém dochází k obsazení všech valenčních orbitalů spárovanými elektrony. Silné elektrostatické ligandové pole CN^- iontů vytváří konfiguraci t_{2g}^6 . Vzniklý komplex je diamagnetický (nemá volný elektron), nedává typické analytické reakce na Fe^{2+} a CN^- ionty, jeho konstanta nestálosti K je řádově 10^{-37} M^6 .

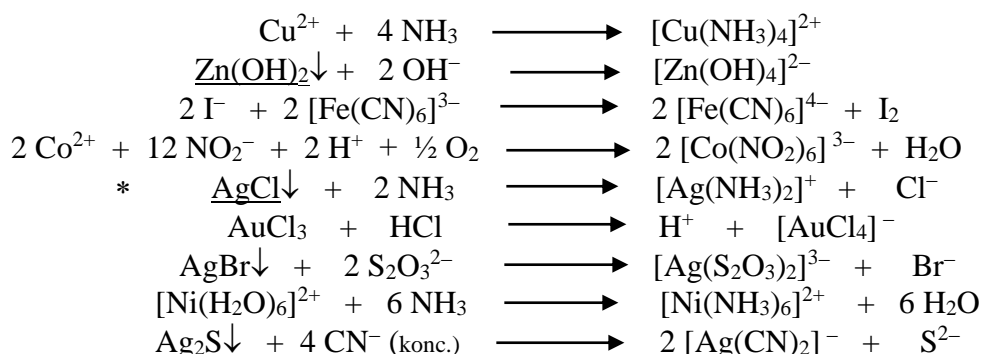
Podobný postup lze provést pro druhou dvojici částic. Jeden nepárový elektron v orbitalech t_{2g} je příčinou menší stability ox. č. III železa v hexakynoželezitanovém aniontu (konfigurace t_{2g}^5) na rozdíl od volného železitého kationtu (Fe^{3+}), kde z poloviny zaplněný 3d orbital ($3d^5$) je energetický stálejší. Hexakynoželezitanový anion má proto oxidační schopnosti (viz rovnice 5), je paramagnetický ($\mu \approx 1,7 \text{ B.M.}$) a je silně toxický (rozdíl od iontu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$).

Z výše uvedeného plyne tedy, že železo v ox. č. II je stálejší v kyanokomplexu, zatímco železo v ox. č. III je stálejší ve formě volného iontu.

Elektrostatická teorie ligandového pole vycházela z předpokladu, že koordinační vazba má čistě elektrostatický charakter. Dokázala úspěšně vysvětlit absorpční spektra, magnetické i termodynamické vlastnosti komplexů přechodných kovů, jejich stereochemii a dále předvídat nejvyhodnější koordinační čísla prostorová uspořádání. Přes její nesporný úspěch neposkytovala však *uspokojivé* vysvětlení některých už známých, experimentálně zjištěných vlastností komplexních sloučenin, zejména vazebných a energetických záležitosti. Tento nedostatek se snaží odstranit *teorie molekulových orbitalů*, připisující koordinační vazbě jistý podíl kovalence. Tato teorie se označuje často jen názvem *teorie ligandového pole* (bez přívlastku *elektrostatická*). Zjednodušeně se jedná v podstatě o aplikaci metody LCAO (linární kombinace atomových orbitalů) v komplexech. Tato teorie řeší otázky struktury a vlastností složitějších komplexů. Obecná teorie molekulových orbitalů je náročná z hlediska matematického, méně názorná a proto nenahradila zatím v plném rozsahu teorie předchozí.

5) Komplexotvorné reakce a význam koordinačních sloučenin.

Komplexotvornými reakcemi rozumíme takové reakce, při nichž vznikají nebo se mění koordinační sloučeniny. Některé z těchto reakcí znazornují níže uvedené rovnice:



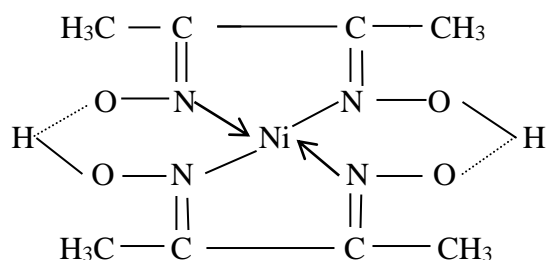
Komplexotvorné reakce se ve značné míře uplatňují v analytické chemii kvalitativní (čínidla) a kvantitativní (komplexometrické titrace). Komplexy řady kovů jsou často na rozdíl od roztoků volných iontů charakteristicky zbarveny (Cu^{2+} je bezbarvý, tetraaquamedňatý kation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ je světle modrý). Vznikem komplexu je mnohdy způsobena rozpustnost některých sraženin, např. přidáním amoniaku k sraženině AgCl vzniká bezbarvý roztok chloridu diamminstříbrného

(rovnice*). Podobně málo rozpustné hydroxidy $Zn(OH)_2$ nebo $Al(OH)_3$ se rozpustí po přidání roztoku alkalického hydroxidu, neboť vniká příslušný hydroxokomplex rozpustný ve vodě. Podobně se mohou rozpouštět i některé ušlechtilé kovy za vzniku komplexu (např. metoda kyanizace zlata ze zlatonosných hornin). Tvorbou komplexních částic dochází často rovněž k poklesu vodivosti roztoku. Koordinační sloučeniny se tedy uplatňují při výrobě kovů, plastických hmot, v barvířství, změkčování vody apod.

Významnou skupinu komplexních sloučenin tvoří komplexy chelátového typu, rozpustné i nerozpustné ve vodě, obsahující dvoj- a vícevazné ligandy, které způsobují cyklické uspořádání komplexu. Pro názornost je uveden vzorec znázorňující málo rozpustný, červený *diacetyldioximát nikelnatý*, jinak *bis(dimetylglyoximáto)nikelnatý komplex*. Tato sloučenina vzniká při reakci iontů nikelnatých s dvojevazným organickým ligandem dimetylglyoximem, látkou zvanou Čugajevovo činidlo. Tato reakce je specifická na důkaz Ni^{2+} a používá se pro vážkové stanovení niklu.



dimetylglyoxim



bis(dimetylglyoximáto)nikelnatý komplex

Vzniku nerozpustných chelátů se využívá v analytické chemii k dokazování a gravimetrickému stanovení ještě některých dalších kovů. Některé ve vodě rozpustné cheláty vznikají při odměrném stanovení některých kovů (Ca, Mg, Cu apod.) v tzv. chelatometrii.

Význam komplexních sloučenin se v současnosti prohlubuje. Důvodem je skutečnost, že komplexní povahu má většina přírodních látek, příkladně chlorofyl, hemoglobin, vitamín B₁₂ apod.

6) Některé běžnější komplexní sloučeniny.

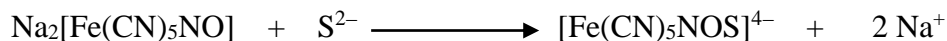
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ – pentahydrát síranu měďnatého nebo-li modrá skalice, je přesněji monohydrát síranu tetraaquaměďnatého $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ – hydroxid tetraamminměďnatý, pod názvem Schweitzerovo činidlo se používal při výrobě umělého hedvábí; rozpouští celulózu.

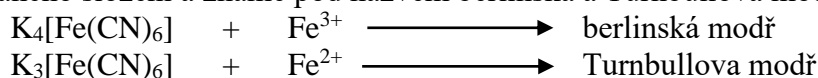
$[Ag(NH_3)_2] OH$ – hydroxid diamminstříbrný, je znám pod názvem Tollensovo činidlo na důkaz aldehydicke skupiny,

$K_2[HgI_4]$ – tetrajodortuťnatán draselný, známý jako Nesslerovo činidlo na důkaz iontů NH_4^+ ,

$Na_2[Fe(CN)_5NO]$ – pentakyano-nitrosylželezitan sodný, tzv. nitroprusid sodný se používá k důkazu iontů S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ a SO_2 .



$K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ – hexakyanoželeznatan draselný, ferrokyanid draselný nebo žlutá krevní sůl a $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ – hexakyanoželezitan draselný, ferrikyanid draselný nebo červená krevní sůl – obě látky reagují s ionty těžkých kovů za vzniku málo rozpustných sraženin. Známé jsou reakce s ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} , kdy vznikají sytě modré, ve vodě nerozpustné sraženiny blíže nespecifikovaného složení a známé pod názvem berlinská a Turnbullova modř:



$[Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+}$ – kation pentaqua-thiokyanatoželezitý(2+), krvavě rudě zbarvený komplex, vznikající reakcí iontů železitých Fe^{3+} s ionty thiokyanatanovými SCN^- (důkaz a stanovení Fe^{3+}).

H_2PtCl_6 – kys. hexachloroplatičitá, její amonné a draselné soli jsou ve vodě málo rozpustné,

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ – pentakarbonyl železa, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – tetrakarbonyl niklu – bezbarvé kapaliny, tepelným rozkladem se připravují čisté kovy.

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ – oktahydrát penta-oxo-tetrahydroxotetraboritanu disodného, nesprávně často uváděný jako $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - tetraboritan sodný neboli borax.

7. Srážecí reakce, součin rozpustnosti

Pro praktické účely rozdělujeme látky z hlediska rozpustnosti ve vodě na látky rozpustné a nerozpustné podle toho, zda při smíchání roztoků, obsahujících jejich ionty o koncentraci $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, vzniknou či nevzniknou sraženiny. Dojde-li k vylučování produktů ve formě málo rozpustné sloučeniny, označuje se produkt jako *sraženina*. Příslušná reakce, při níž sraženina vzniká, se nazývá *reakce srážecí*. Látky rozpustné ve vodě (nebo jiném rozpouštědle) mohou vytvářet::

roztok nasycený, tj. roztok, v němž se za daných podmínek (teplota, tlak) další množství látky už nerozpouští,

roztok nenasyčený, tj. roztok, v němž se za daných podmínek (teplota, tlak) další množství látky ještě může rozpouštět.

Ve vodě rozpustné jsou iontové sloučeniny (s výjimkou sloučenin s vysokou mřížkovou energií) a látky, jejichž molekuly jsou dostatečně polární. Nerozpustné nebo velmi málo rozpustné ve vodě jsou látky, vytvářející atomové nebo molekulové krystaly a obsahující kovalentní nepolarizované vazby (jsou rozpustné v nepolárních rozpouštědlech), a kovy.

Grafickou závislost rozpustnosti látky na teplotě udává křivka rozpustnosti.

Pro každou látku lze zjistit tzv. rozpustnost látky, někdy se označuje písm. s. Je to *největší možná hmotnost látky, rozpuštěna za daných podmínek (teploty, tlaku) ve 100 gramech vody (rozpouštědla)*, aby vznikl nasycený roztok; někdy se udává také *největší možná hmotnost látky, obsažena za daných podmínek (teploty, tlaku) ve 100 gramech roztoku (nasyčeného)*. Rozpustnost některých látek jsou uvedeny v tabulkách.

Pro látky málo rozpustné zavádíme pojem *součin rozpustnosti* K_S (jinak produkt rozpustnosti P nebo iontový součin S). Vztah pro součin rozpustnosti je možné odvodit z obecné rovnice disociace uvažované látky BA:



Mezi pevnou fází a hydratovanými ionty v roztoku existuje rovnovážný stav /heterogenní rovnováha/, pro který je možno zapsat rovnovážnou konstantu

$$K_{\text{rovn.}} = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{BA}]}$$

Výraz $[\text{BA}]$ představuje molární koncentraci nedisociovaného podílu látky BA, která je při dané teplotě stálá (konstantní) a lze ji tedy zahrnout spolu s $K_{\text{rovn.}}$ (po převedení na levou stranu rovnice) do nové konstanty, označované jako součin rozpustnosti solí K_S

$$[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] = K_{\text{rovn.}} \cdot [\text{BA}] = K_S(\text{BA})$$

Pro látku obecného složení B_nA_m je disociační rovnice



a součin rozpustnosti

$$K_S(\text{B}_n\text{A}_m) = [\text{B}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m$$

Součin rozpustnosti látky udává součin molárních koncentrací iontů nad sraženinou v jejím nasyceném roztoku za daných podmínek (teploty). Má význam rovnovážné konstanty a jeho hodnota je závislá především na teplotě. Často se vyjadřuje (podobně jako pH) jako $-\log K_S$ tj. pK_S .

Např. je-li $K_S(\text{AgI}) = 1 \cdot 10^{-16}$ je $pK_S(\text{AgI})=16$, je-li $K_S(\text{AgBr}) = 4 \cdot 10^{-13}$ je $pK_S(\text{AgBr}) = 12,4$. (koncentrace jednotlivých iontů jsou vyjádřeny v mol/dm³).

Čím je rozpustnost látky menší, tím je její součin rozpustnosti K_S nižší. To platí pro látky o stejném obecném stechiometrickém vzorci, např. halogenidy MeX , MeX_2 , sírany Me_2SO_4 , MeSO_4 , uhličitany Me_2CO_3 , MeCO_3 apod. Nemusí to ale platit pro sloučeniny patřící k různým typům sloučenin, tj. lišících se stechiometrickým složením. Nejlépe to vyplyne z příkladu, kdy chceme zjistit, která z uvedených stříbrných solí je více rozpustná: AgCl nebo Ag_2CrO_4 . Porovnáním hodnot K_S uvedených sloučenin ($K_S(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 3 \cdot 10^{-12}$) bychom mohli usoudit, že AgCl je více rozpustný než Ag_2CrO_4 . Ve skutečnosti je tomu naopak. Každá z uvedených sloučenin má jiné stechiometrické složení, proto jejich rozpustnost nelze odvozovat porovnáním hodnot součinů rozpustnosti. Je možné porovnat koncentrace společného iontu v nasyceném roztoku nad příslušnou sraženinou. Výpočtem zjistíme, že v roztoku nad sraženinou AgCl je koncentrace stříbrných iontů $[\text{Ag}^+] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a v roztoku nad sraženinou Ag_2CrO_4 je koncentrace stříbrných iontů $[\text{Ag}^+] = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Z uvedených hodnot je zřejmé, že rozpustnější je chroman stříbrný Ag_2CrO_4 . Proto přidáváním iontů Ag^+ k roztoku, který obsahuje současně ionty chloridové Cl^- a CrO_4^{2-} , se bude nejdříve vylučovat (sražet) bílý, méně rozpustný AgCl a pak teprve červenohnědý Ag_2CrO_4 . Na tomto jevu je založen princip vizuální indikace (podle Mohra) ekvivalentního bodu při odměrném argentometrickém stanovení chloridů a bromidů.

Ze znalosti součinu rozpustnosti plynou podmínky pro vznik sraženiny. Její vylučování z roztoku začíná v okamžiku, kdy k roztoku obsahujícímu ionty B^+ bylo přidáno takové množství iontů A^- , že součin jejich koncentrací právě překročil hodnotu danou součinem rozpustnosti. Chceme-li, aby ve vodném roztoku zůstalo jen nepatrné množství iontů B^+ , musíme roztok iontů A^- přidat v nadbytku. Sražecí reakce patří k nejdůležitějším a nejvýraznějším analytickým reakcím. Vznik sraženiny, event. její rozpuštění, zbarvení apod. patří k důležitým kritériím pro zařazení chemické reakce mezi reakce analytické a pro snadné pozorování průběhu reakce.

Všech těchto vlastností sražecích reakcí se hojně využívá v analytické chemii k důkazům a stanovení iontů gravimetricky i volumetricky.

Pro zředěné roztoky je rozpustnost látky B_nA_m dostatečně přesně určena koncentračním součinem rozpustnosti: $K_S = c_{\text{B}^n} \cdot c_{\text{A}^m}$.

Pro koncentraci c nasyceného roztoku málo rozpustné zcela disociované látky dále platí:

$$K_S = c_{\text{B}^n} \cdot c_{\text{A}^m} = n^n \cdot c^n \cdot m^m \cdot c^m = n^n \cdot m^m \cdot c^{n+m}$$

pak
$$c = \sqrt[n+m]{\frac{K_S}{n^n \cdot m^m}}$$

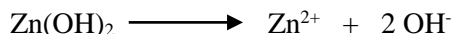
Součiny rozpustnosti některých důležitějších látek jsou uvedeny v tabulkách.

Součinu rozpustnosti lze použít pro výpočet rozpustnosti látek a obráceně. Pro lepší názornost jsou uvedeny příklady.

Příklad 1. Součin rozpustnosti $K_S\text{Zn}(\text{OH})_2 = 4,5 \cdot 10^{-17}$. Vypočítejte rozpustnost hydroxidu zinečnatého v mol/litr a v g/100g roztoku a koncentrace jednotlivých iontů v roztoku nad sraženinou.

Výpočet:

Disociace hydroxidu zinečnatého udává rovnice



Součin rozpustnosti se rovná

$$K_S \text{Zn}(\text{OH})_2 = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4,5 \cdot 10^{-17}$$

Rožtok nad sraženinou je nasycený a proto z rovnice disociace vyplývá, že

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] \text{ nebo } [\text{OH}^-] = 2[\text{Zn}^{2+}]; \text{ odtud plyne dále, že}$$

$$K_S\text{Zn}(\text{OH})_2 = [\text{Zn}^{2+}] \cdot \{2[\text{Zn}^{2+}]\}^2 = 4 [\text{Zn}^{2+}]^3 = 4,5 \cdot 10^{-17}; \Rightarrow$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \left\{ \frac{1}{4} K_{\text{S Zn(OH)}_2} \right\}^{1/3} = \left\{ \frac{1}{4} \cdot 4,5 \cdot 10^{-17} \right\}^{1/3} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Zn}^{2+}] = 2 \cdot 2,2 \cdot 10^{-6} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Rozpustnost Zn(OH)_2 je rovná koncentraci $[\text{Zn}^{2+}]$ v molech/litr, tedy $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, tj. $2,19 \cdot 10^{-4} \text{ g/dm}^3$.
Provedeme-li výpočet podle výše uvedeného vzorce dostaneme:

$$n = 1, m = 2$$

$$c = \sqrt[n+m]{\frac{K_{\text{S}}}{n^n \cdot m^m}} = \sqrt[3]{\frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{4}} = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/litr}$$

Tuto hodnotu lze přepočítat dále na g/100 ml roztoku, což pro velmi zředěné roztoky odpovídá g/100 g roztoku. Další přepočet lze provést na g/100 g vody (rozpuštědla).

Po přepočtu dostaneme, že **rozpustnost $\text{Zn(OH)}_2 = 2,19 \cdot 10^{-5} / 100 \text{ g roztoku}$** , tj. $\cong 2,19 \cdot 10^{-5} \text{ g/100 g}$ rozpuštědla.

Příklad 2. Rozpustnost sulfidu olovnatého $\text{sPbS} = 1,84 \cdot 10^{-14} \text{ mol/litr}$. Vypočítejte součin rozpustnosti této sloučeniny $K_{\text{S(PbS)}}$.

$$c(\text{PbS})_{\text{roztok}} = \text{sPbS} = 1,84 \cdot 10^{-14} \text{ mol/litr} = 1,84 \cdot 10^{-15} \text{ mol/100 ml vody} = 4,403 \cdot 10^{-13} \text{ g/100 ml vody}$$



$$K_{\text{S(PbS)}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = \{1,84 \cdot 10^{-14}\}^2 = \underline{\underline{3,39 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{lit}^2}}$$