



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



PRAKTICKÁ HYDROGEOCHEMIE

STUDIJNÍ OPORY

obor:
Voda strategická surovina

Ostrava, 2021

OBSAH

1	ZÁKLADNÍ VELIČINY A JEDNOTKY.	4
1.1	MEZINÁRODNÍ SOUSTAVA JEDNOTEK SI.	4
1.2	HMOTNOST.	5
1.2.1	HMOTNOST, RELATIVNÍ HMOTNOST ČÁSTICE.	5
1.2.2	RELATIVNÍ ATOMOVÁ HMOTNOST PRVKU, RELATIVNÍ MOLEKULOVÁ HMOTNOST ...	5
1.3	LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ A ODVOZENÉ VELIČINY.	6
1.3.1	LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ.	6
1.3.2	MOLÁRNÍ HMOTNOST.	7
1.3.3	MOLÁRNÍ OBJEM.	7
1.4	NĚKTERÉ DALŠÍ VELIČINY A JEDNOTKY.	8
1.4.1	BĚŽNÉ VELIČINY A JEJICH MIMOSYSTÉMOVÉ JEDNOTKY.	8
1.4.2	AKTIVITA	9
1.5	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	10
2	OXIDAČNÍ ČÍSLO.	13
2.1	DEFINICE OXIDAČNÍHO ČÍSLA.	13
2.2	RYCHLÉ URČENÍ OXIDAČNÍHO ČÍSLA.	13
2.3	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	14
2.4	PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.	15
3	CHEMICKÉ ROVNICE.	16
3.1	OBEČNÉ ZÁSADY.	16
3.2	PODMÍNKY SPRÁVNOSTI CHEMICKÝCH ROVNIC A MOŽNOSTI JEJICH ÚPRAVY.	17
3.3	PRÁCE S CHEMICKÝMI ROVNICEMI.	22
3.4	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	24
4	SLOŽENÍ LÁTEK A JEJICH SOUSTAV.	27
4.1	KONCENTRAČNÍ VELIČINY.	27
4.2	PŘEPOČTY KONCENTRAČNÍCH VELIČIN.	29
4.3	STANOVENÍ SUMÁRNÍHO VZORCE LÁTKY ZE ZNÁMÉHO SLOŽENÍ.	29
4.4	KAPALNÉ SOUSTAVY.	30
4.4.1	PŘÍPRAVA A SMĚŠOVÁNÍ ROZTOKŮ.	30
4.4.2	NASYCENÉ ROZTOKY, ROZPUSTNOST TUHÝCH LÁTEK, KRYSTALIZACE.	32
4.5	PLYNNÉ SOUSTAVY, IDEÁLNÍ SMĚSI PLYNŮ.	33
4.6	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.	34
5	INTERAKCE HORNINA – VODA – ATMOSFÉRA	44
5.1	ÚVOD DO GEOCHEMICKÉHO MODELOVÁNÍ.	44
5.2	PRINCIPY GEOCHEMICKÉHO MODELOVÁNÍ	45
5.3	GEOCHEMICKÉ MODEL Y A SOFTWARE NÁSTROJE	47
5.4	VSTUPY A VÝSTUPY GEOCHEMICKÝCH MODELŮ	51
6	POUŽITÁ A DOPORUČENÁ LITERATURA.	54

ÚVOD

Předložené opory pokrývají náplň výpočetních cvičení pro předmět Praktická hydrogeochemie. Jejich používání předpokládá alespoň elementární znalost chemické nomenklatury a základních typů chemických vzorců v rozsahu gymnasiálního učiva. Tento text má být jako celek především pomůckou pro praktické zvládnutí základních chemických výpočtů. Dále je kromě speciálních knih v seznamu literatury k dispozici i dostatek vhodných učebních textů, v nichž lze nalézt výklad nomenklaturních zásad a tvorby chemických vzorců, včetně množství řešených i neřešených příkladů.

1 Základní veličiny a jednotky.

Přírodní vědy zkoumají různé **vlastnosti** hmotných objektů a zákonitosti dějů, v nichž se tyto vlastnosti mění. Změna určité vlastnosti se poměřuje změnou vhodné **veličiny**, jejíž hodnota se vyjadřuje v odpovídající **jednotce**, které náleží příslušný **rozměr**. Pamatujte si následující posloupnost!

vlastnost	→	veličina	→	jednotka	→	rozměr
setrvačnost	→	hmotnost (m)	→	kilogram (kg)	→	kg
prostorová rozměrnost	→	objem (V)	→	metr krychlový (m^3)	→	m^3

Veličiny dělíme na **intenzivní** a **extenzivní**. Hodnoty intenzivních veličin nezávisí na velikosti soustavy, hodnoty extenzivních veličin jsou na velikosti soustavy závislé. Spojíme-li dvě identické soustavy, hodnoty intenzivních veličin se nezmění - např. teplota a tlak plynu. Hmotnost a objem soustavy, které jsou veličinami extenzivními, však vzrostou na dvojnásobek

1.1 MEZINÁRODNÍ SOUSTAVA JEDNOTEK SI.

Od roku 1980 má být našem státě závazně užívána mezinárodní soustava jednotek SI (Le Système International d'Unités). Ta vychází ze sedmi **základních veličin** (délka, hmotnost, čas, elektrický proud, teplota, látkové množství, svítivost), jimž odpovídají tyto **základní jednotky**: metr (m), kilogram (kg), sekunda (s), ampér (A), kelvin (K), mol (mol) a kandela (cd). Název základní jednotky je totožný s jejím rozměrem. Tedy: Pro rozměr jednotky hmotnosti [kg] platí [kg] = kg. Za osmou veličinu lze považovat **počet (množství)** jakýchkoliv entit (atomů, molekul, elementárních nábojů atp.), jejíž jednotkou je bezrozměrná jedna. **Počet čehokoliv je vždy bezrozměrným číslem!** Pomocí **základních** veličin jsou definovány veličiny **odvozené**. Hodnoty veličin vyjadřujeme jednotkami **hlavními** a povolenými jednotkami **vedlejšími**. Dále lze používat jednotek **násobných a dílčích**, které jsou od nich dohodnutým způsobem odvozeny.

Hlavní jednotky základních veličin jsou totožné s odpovídajícími jednotkami základními a samozřejmě s jejich rozměrem (např. hlavní jednotkou času je sekunda). Hlavní jednotky odvozených veličin mají často zvláštní název i značku a jsou vyjádřeny pomocí jednotek základních. Tak hlavní jednotkou síly je newton N o rozměru $[N] = m \cdot kg \cdot s^{-2}$. Hlavní jednotkou zrychlení je $m \cdot s^{-2}$. Zvláštní název však tato jednotka nemá a místo něj se použije jejího rozměru.

Vedlejší jednotky jsou ty, které nejsou jednotkami hlavními ale jejichž používání v rámci soustavy SI je výslovně povoleno. Činí se tak, je-li velikost oné jednotky praktická, nebo významně souvisí s naší každodenní zkušeností. Tak lze užít vedlejší jednotky objemu litr (l), jednotek hmotnosti gram (g) a tuna (t), vedlejších jednotek času minuta (m), hodina (h) a den (d), vedlejší jednotky teploty Celsiův stupeň $^{\circ}C$, dále úhlových stupňů ($^{\circ}$), minut ($'$), a vteřin ($''$).

Násobné a dílčí jednotky jsou desítkovými násobky a díly hlavních a vedlejších jednotek. Příslušnému činiteli odpovídá určitá předpona před názvem jednotky a značka, která se předradí značce jednotky tak, jak je ukázáno v následující tabulce.

Pamatujte! Předpony a jejich značky **se nemají skládat**. Tedy: $10^{-9} l$ = nanolitr = nl, nikoliv však mikromililitr = μml !

Činitel	Předpona	Značka	Činitel	Předpona	Značka	Příklady
10^{18}	exa	E	10^{-18}	atto	a	exajoule = EJ = 10^{18} J
10^{15}	peta	P	10^{-15}	femto	f	kilomol = kmol = 10^3 mol
10^{12}	tera	T	10^{-12}	piko	p	hektolitr = hl = 10^2 l
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n	decimetr = dm = 10^{-1} m
10^6	mega	M	10^{-6}	mikro	μ	kilotuna = kt = 10^3 t = 10^6 kg
10^3	kilo	k	10^{-3}	mili	m	miligram = mg = 10^{-3} g = 10^{-6} kg
10^2	hekto	h	10^{-2}	centi	c	pikosekunda = ps = 10^{-12} s
10^1	deka	da	10^{-1}	deci	d	femtometr = fm = 10^{-15}

Soustava SI připouští i používání některých mimosystémových jednotek majících zvláštní praktický význam ve speciálních odvětvích výzkumu. Ty jsou **přesně** definovány, jejich hodnoty vyjádřené v jednotkách SI jsou však **přibližné**, neboť jsou se zdokonalováním experimentálních metod stále upřesňovány. V chemických a jaderných oborech náleží zvláštní význam atomové hmotnostní jednotce a jednotce energie elektronvolt.

Atomová hmotnostní jednotka (sjednocená) u je rovna jedné dvanáctině klidové hmotnosti atomu izotopu uhlíku ^{12}C a přibližně platí $1 u = 1,66054021 \cdot 10^{-27}$ kg.

Elektronvolt eV je energie, kterou získá elektron, projde-li ve vakuu rozdílem potenciálů 1 V. Přibližně platí: $1 \text{ eV} = 1,602177335 \cdot 10^{-19}$ J.

Dohoda: Figuruje-li v rovnici pouhý symbol veličiny (např. objem V), máme tím na mysli, že veličině náleží hodnota vyjádřená v **hlavních jednotkách** systému SI (zde m^3). Máme-li na mysli hodnotu veličiny vyjádřenou násobnou, dílčí, vedlejší, či dokonce mimosystémovou jednotkou, vyznačíme tuto skutečnost následovně: délka l v centimetrech – $l(\text{cm})$, objem V v litrech – $V(\text{l})$, energie E v megaelektronvoltech – $E(\text{MeV})$.

1.2 HMOTNOST.

1.2.1 HMOTNOST, RELATIVNÍ HMOTNOST ČÁSTICE.

V laboratorním měřítku vyjadřujeme hmotnost látek (m) maximálně v kilogramech, nejčastěji pak v gramech (g) a násobcích či dílech gramu. V technologickém měřítku užíváme tun $t = 103$ kg, do zapomnění pozvolna upadá mimosystémová jednotka metrický cent $q = 100$ kg. Hmotnosti atomů, iontů a molekul obvykle nevyjadřujeme absolutně (v kg či g), nýbrž bezrozměrnou **relativní hmotností M** . Relativní hmotnost M_X částice X je definována rovnicí **1**, kde u (kg) je sjednocená atomová jednotka hmotnosti (viz kap. 1.1) a 1m_X (kg) je absolutní hmotnost jedné částice X .

$$M_X = ^1m_X / u \quad \mathbf{1}$$

V případě potřeby diktované grafickými důvody použijeme též symbolu $M(X)$. Je-li částice X jednojaderná (atom He, iont Cl^-), nazýváme M_X **relativní atomovou hmotností**. U molekul či vícejaderných iontů (SO_4^{2-}) hovoříme o **relativní molekulové hmotnosti**.

Nukleonům, elektronu a atomu ^{12}C náleží tyto hodnoty relativních hmotností M :

	elektron	proton	neutron	nuklid ^{12}C
M	$5,485799 \cdot 10^{-4}$	1,007276	1,008665	12 (přesně)

1.2.2 RELATIVNÍ ATOMOVÁ HMOTNOST PRVKU, RELATIVNÍ MOLEKULOVÁ HMOTNOST

Relativní atomová hmotnost prvku M_{at} je střední relativní hmotností atomů prvku, která odpovídá přirozené (v přírodě se nacházející) směsi jeho izotopů. Naleznete ji u symbolu prvku v periodické tabulce či v chemických tabulkách a je definována rovnicí **2**.

$$M_{\text{at}} = \sum x_i M_i \quad 2$$

Symbol x_i je relativní zastoupení i -tého izotopu v přirozené izotopické směsi a M_i jeho relativní atomová hmotnost. Zde $x_i = N_i / \sum N_i$, kde N_i je počet atomů i -tého izotopu v určitém množství prvku a $\sum N_i$ je celkový počet atomů prvku v tomto množství obsažených. Tedy: Obsahuje-li např. přirozená izotopická směs uhlíku 98,892 % izotopu ^{12}C , je jeho relativní zastoupení 0,98892. Tabulkových hodnot M_{at} používáme k výpočtům vždy, pokud naše úvahy nezahrnují látky, jejichž izotopické složení bylo záměrně změněno a významně se liší od složení přirozeného.

Relativní hmotnost molekuly M_{mol} je dána součtem relativních hmotností **všech** atomů v molekule vázaných. Například

$$M_{\text{mol}}(\text{HClO}_4) = M_{\text{at}}(\text{H}) + M_{\text{at}}(\text{Cl}) + 4M_{\text{at}}(\text{O})$$

Při výpočtu relativních hmotností iontů zanedbáváme hmotnost chybějících resp. přebývajících elektronů. Proto:

$$M_{\text{mol}}([\text{ClO}_4]^{1-}) = M_{\text{at}}(\text{Cl}) + 4M_{\text{at}}(\text{O}) \quad M(\text{Cu}^{2+}) = M_{\text{at}}(\text{Cu})$$

1.3 LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ A ODVOZENÉ VELIČINY.

1.3.1 LÁTKOVÉ MNOŽSTVÍ.

Látkové množství (n) je veličinou, která nás přímo informuje o počtu molekul, atomů, iontů a libovolných jiných entit. Její hlavní jednotkou je **mol**. Jako základní jednotce ji náleží rozměr mol a je definována takto:

Jeden mol je množství látky, v němž je přítomno právě tolik uvažovaných elementárních entit, kolik je přítomno atomů v dvanácti gramech čistého izotopu uhlíku ^{12}C přesně.

Hmotnost jednoho atomu uhlíku ^{12}C činí $^1m = M(^{12}\text{C}) \cdot u = 12 \cdot u$ kg a jejich počet ve dvanácti gramech nuklidu ^{12}C (označme jej N_A - Avogadrovo číslo) bude následující:

$$N_A = 12 \cdot 10^{-3} \text{ (kg)} / 12 \cdot u \text{ (kg)} = 10^{-3} \text{ (kg)} / u \text{ (kg)} = 6,02213674 \cdot 10^{23}$$

Hodnota Avogadrova čísla je přibližná a je určena s přesností uhlíkové jednotky u . Dělíme-li počet určitých částic Avogadrovým číslem, získáme opět bezrozměrné číslo, které udává, kolika molům tento soubor odpovídá. Má-li látkové množství n vyjít v molech, je nutno počet částic N dělit Avogadrovou konstantou N_A , která souvisí s Avogadrovým číslem takto:

$$N_A = N_A \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pro látkové množství n tedy platí:

$$n \text{ (mol)} = N / N_A$$

Vždy je třeba přesně specifikovat entitu, jejíž látkové množství máme na mysli. Například jeden mol vodíku. Jde o jeden mol atomů H, nebo o jeden mol molekul H_2 ? Zpravidla budeme chápat údaj tak, že se jedná o 1 mol H_2 , neboť je obecně známé, že existence atomárního vodíku za běžných podmínek nepřichází v úvahu. Látkové množství **formálních** (reálně neexistujících) atomů vodíku je ovšem v takové soustavě dvojnásobné.

Jednotky mol se často používá k vyjadřování hodnot veličiny, kterou bychom nazvali spíše „mnohostí“, než látkovým množstvím uvažované entity. Jde o tzv. **uskutečněný rozsah reakce** ξ , jehož smysl je následující: Uvažme reakci $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow 3 \text{C}$. Zreaguje-li jedna molekula A se dvěma molekulami B, uskutečnil se právě jeden **elementární reakční obrát** daný stechiometrickou rovnicí. Proběhne-li takových obrátů N , pro veličinu ξ platí:

ξ (mol) = N / N_A . Bude-li např. $\xi = 2$ mol, zreagovaly právě dva moly látky A se čtyřmi moly látky B za vzniku šesti molů produktu C.

1.3.2 MOLÁRNÍ HMOTNOST.

Molární hmotnost M je hmotnost jednoho molu atomů či molekul uvažované látky. Její hlavní jednotkou je **kilogram na mol, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$** , více se užívá dílčí jednotky gram na mol, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. V definiční rovnici 3 je m (kg) hmotnost množství látky, kterému právě odpovídá látkové množství n (mol).

$$M = m / n \quad 3$$

Vyjádříme nyní molární hmotnost látky o relativní molekulové hmotnosti M :

- Celková hmotnost N molekul látky je m (kg) = $N \cdot M \cdot u$.
- Odpovídající látkové množství je n (mol) = N / N_A , kde $N_A = 10^{-3} / u$ (mol^{-1}).
- Za m a n dosadíme do rovnice 3 a dostaneme:

$$M = M \cdot 10^{-3} (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) = M (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Molární hmotnost látky tedy činí tolik gramů, kolik udává její relativní molekulová hmotnost. Látkové množství n a hmotnost látky m váže vztah 4, který má pro chemické výpočty zásadní význam. Ačkoliv je z rovnice 3 a následujících vztahů zcela zjevný, rozepíšeme jej včetně jednotek, neboť bývá velmi často chybně užíván.

$$n (\text{mol}) = m (\text{kg}) / M (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) = m (\text{kg}) / M \cdot 10^{-3} (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) = m (\text{g}) / M (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad 4$$

1.3.3 MOLÁRNÍ OBJEM.

Molární objem V_m je objem jednoho molu **čisté** látky. Hlavní jednotkou je **metr krychlový na mol ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)**, vedlejší jednotka litr na mol ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$) je často používána k vyjadřování molárního objemu plynů a kapalin. Hodnota V_m obecně závisí na teplotě a tlaku. U tuhých látek zpravidla zanedbatelně, u kapalin je zvláště vliv teploty markantní a musí být brán v úvahu. Molární objem plynů silně závisí na teplotě i tlaku. Molární hmotnost a molární objem látky jsou spolu vázány její hustotou ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), neboť zjevně platí vztah 5.

$$M = \rho \cdot V_m \quad 5$$

Chceme-li použít této rovnice k výpočtu molárního objemu tuhé látky, lze za běžných podmínek vliv teploty a tlaku na její hustotu zanedbat. To však neplatí pro látky kapalné, jejichž hustota s teplotou klesá a k výpočtu je třeba vzít hodnotu odpovídající aktuální teplotě. Tabelaované hustoty kapalných látek zpravidla odpovídají teplotě 293,15 K.

Chování plynných látek popisuje stavová rovnice ideálního plynu 6, kde p (Pa) je tlak, V (m^3) objem, n (mol) látkové množství plynu, T (K) teplota a R je molární plynová konstanta ($R = 8,3145107 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad 6$$

Odtud lze např. snadno určit počet molekul (atomů) plynu N přítomných v soustavě, neboť $n = N / N_A$. Pro molární objem plynu V_m lze dále psát rovnici 7.

$$V_m = V / n = R \cdot T / p \quad 7$$

Výpočtem zjistíme, že při standardním tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$ (1 atm) a teplotách $T = 273,15 \text{ K}$ (0°C) resp. $T = 293,15 \text{ K}$ (20°C) náleží molárnímu objemu plynu tyto hodnoty:

$$V_{m(273,15 \text{ K})} = 22,414 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 22,414 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_{m(293,15 \text{ K})} = 24,057 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 24,057 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dohodou jsou jako tzv. normální podmínky přijímány teplota 273,15 K a tlak 101325 Pa. Protože platí $n = m / M$, a $\rho = m / V$, můžeme stavovou rovnici 6 přepsat ve tvaru 8:

$$\rho = m / V = p \cdot M / (R \cdot T) \quad 8$$

Vztahů 6 až 8 lze používat jen tehdy, chová-li se uvažovaný plyn dostatečně ideálně. Tehdy platí: $z = p \cdot V / (n \cdot R \cdot T) = 1$. Odchylka hodnoty z (tzv. kompresibilitního faktoru) od jedné s klesající teplotou a rostoucím tlakem roste. Podle druhu plynu činí při $t > 0^\circ\text{C}$ a tlacích 0,1 MPa až 0,5 MPa ($\approx 1 - 5$ atm) 1 – 5 %. V rozmezí tlaků 0,5 MPa – 2 MPa nabývá hodnot 2 – 10 %. Při výpočtech ze stavové rovnice je třeba brát v úvahu, zda uvažovaný plynný prvek netvoří víceatomové molekuly! Jeden mol **formálních** atomů vodíku vázaných v molekulách H_2 bude mít proto za stejné teploty a tlaku poloviční objem než jeden mol atomů helia, které molekuly netvoří!

1.4 NĚKTERÉ DALŠÍ VELIČINY A JEDNOTKY.

1.4.1 BĚŽNÉ VELIČINY A JEJICH MIMOSYSTÉMOVÉ JEDNOTKY.

Délka: Základní jednotkou je metr (m). Mimosystémovou hojně používanou jednotkou je jeden angström $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, v jaderných vědách se můžete setkat s jednotkou fermi, $1 \text{ fermi} = 1 \text{ femtometr (fm)} = 10^{-15} \text{ m}$.

Plošný obsah: Hlavní jednotka je metr čtverečný (m^2). K vyjadřování účinných průřezů jaderných reakcí se často používá jednotky 1 barn, $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$.

Energie: Jednotka elektronvolt již byla definována v kap. 1.1. Další dosud často používanou jednotkou je kalorie (cal). Lze se tak setkat s kaloriemi, které byly definovány různými způsoby a jejichž hodnoty se v rozmezí cca 1 % liší. V principu jde o teplo, které je třeba dodat jednomu gramu vody, aby se jeho teplota zvýšila ze $14,5^\circ\text{C}$ na $15,5^\circ\text{C}$ (tzv. „patnáctistupňová kalorie“). Pamatujme si hodnotu tzv. mezinárodní kalorie cal_IT přijaté roku 1956: $\text{cal}_\text{IT} = 4,1868 \text{ J}$. Jednotka práce litratmosféra (l·atm), dosud občas používaná v technické praxi, je práce, kterou vykoná systém, zvětší-li svůj objem o 1 litr proti stálému vnějšímu tlaku 1 atmosféra. Tedy: $1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 101,325 \text{ J}$, neboť $1 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ J}$.

Teplota: Symbolem T značíme thermodynamickou (dříve absolutní) teplotu, jejíž hlavní jednotkou je jeden Kelvin (K). Vedlejší jednotkou je Celsiův stupeň ($^\circ\text{C}$), kterým vyjadřujeme hodnotu teploty t v relativní Celsiově stupnici. Velikosti Celsiova a Kelvinova stupně jsou stejné a mezi oběma teplotami platí následující vztah: $T = t + 273,15$. Zvláště v odborných pracích by mělo být přednostně užíváno thermodynamické teploty T .

Tlak p je odvozenou veličinou vyjadřující sílu působící na jednotku plochy. Jeho hlavní jednotkou je 1 pascal = $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} / \text{m}^2 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$. Zejména v případě tlaku se často setkáváme s různými mimosystémovými jednotkami:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ torr} = 1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa} & 1 \text{ fyzikální atmosféra} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \\ 1 \text{ bar} = 1 \text{ b} = 10^5 \text{ Pa} & 1 \text{ libra na čtverečný palec} = \text{Psi} = 6894,76 \text{ Pa} \end{array}$$

Hodnoty tlaků zadané v těchto jednotkách je před výpočtem nutno převést do soustavy SI!

Objemu V náleží hlavní jednotka 1 metr krychlový = 1 m^3 . V praxi se běžně používá jejích dílčích a násobných jednotek, které se tvoří dle zásad uvedených v kap. 1.1. V laboratoři se však spíše setkáme s vedlejší jednotkou objemu 1 litr = $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ a jejími díly:

$$1 \text{ mililitr} = 1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ l} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3 \quad 1 \text{ mikrolitr} = 1 \text{ }\mu\text{l} = 10^{-6} \text{ l} = 10^{-9} \text{ m}^3$$

Hustota $\rho = m / V$ (též měrná či specifická hmotnost) je rovněž odvozenou veličinou, které náleží hlavní jednotka kilogram na metr krychlový ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Lze ji vyjadřovat pomocí všech jednotek plynoucích z definiční rovnice, dosadíme-li hodnoty V a m v jednotkách, které

soustava SI připouští. Zejména při práci s kapalinami a plyny bývá objem vyjadřován v litrech či jeho dílech. Tak můžeme hustotu udát v kilogramech na litr ($\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$) nebo v gramech na mililitr ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$). Zvláště při výpočtech zahrnujících hustotu látek je třeba dávat pozor, v jakých jednotkách dosazujeme její hodnoty! Dále nezapomínejte, že hustota kapalin a plynů závisí na teplotě.

1.4.2 AKTIVITA

Tendenci (ochotu) radionuklidů podléhat samovolným (spontánním) jaderným přeměnám poměřujeme veličinou **aktivita**, kterou zavedeme již na tomto místě, neboť má v jaderně chemických výpočtech zásadní význam. Spontánními přeměnami jader rozumíme např. dezintegraci jádra za současné emise částice α , β^- , nebo β^+ . Poněkud odlišným typem samovolné přeměny je záchyt elektronu (proces EZ, též K - záchyt), kdy jádro zachytí elektron elektronového obalu, jeho nukleonové číslo se nemění a protonové číslo o jednotku klesá. Jiným důležitým typem těchto přeměn je spontánní štěpení jader. Aktivita A je definována rovnicí 9, kde N je okamžitý počet jader podléhajících spontánní jaderné přeměně v čase t . Má tedy význam **okamžité rychlosti** přeměny radioaktivních jader v čase t (počtu přeměn za jednotku času v čase t) a náleží jí rozměr $[A] = \text{s}^{-1}$.

$$A = -\frac{dN}{dt} \quad 9$$

Znaménko minus je v rovnici 9 proto, aby hodnoty aktivity byly kladné, neboť počet jader N s časem klesá a hodnota dN/dt je záporná. Experimentálně bylo zjištěno, že $dN/dt = -\lambda \cdot N$, kde λ (s^{-1}) je přeměnová (transmutační, rozpadová) konstanta daného radionuklidu. Separací proměnných dostáváme $dN/N = -\lambda \cdot dt$ a integrací získáme rovnici 10, kterou znáte již ze střední školy. V ní symbol N_0 značí počet jader v čase $t = 0$.

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad 10$$

S přihlédnutím k rovnici 9 získáme z rovnice 10 pro aktivitu A vztah 11, kde A_0 je aktivita nuklidu v čase $t = 0$.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} = \lambda \cdot N = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad 11$$

Hlavní jednotkou aktivity je becquerel = Bq, $[\text{Bq}] = \text{s}^{-1}$. Často se setkáte se starší jednotkou 1 curie = 1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Rozpadová konstanta λ se vyjadřuje v reciprokových sekundách s^{-1} , minutách min^{-1} , hodinách h^{-1} , dnech d^{-1} a rocích r^{-1} . Poločas přeměny radionuklidu $T_{1/2}$ je doba, za kterou klesnou počáteční hodnoty A_0 resp. N_0 na polovinu. Dosadíte do rovnice 10 za čas $t = T_{1/2}$, $N = N_0/2$ a snadno získáte známý vztah 12:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad 12$$

Vyjádříme nyní transmutační konstantu jako $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$. Dosazením do rovnic 10 a 11 získáme praktické vztahy 13, 14, vhodné pro rychlý výpočet aktivity radionuklidu v čase t .

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}} \quad 13$$

$$A = A_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}} \quad 14$$

Odtud je okamžitě vidět, že v čase t , který je např. roven třem poločasům, klesnou počáteční aktivita i počet atomů faktorem $(1/2)^3 = 1/8$, tj. na 12,5 % počáteční hodnoty.

Ukažme nyní souvislost aktivity s okamžitým hmotnostním množstvím radionuklidu. Počet atomů radionuklidu N lze vyjádřit jako $N = m \cdot N_A / M$, kde m je hmotnost nuklidu, M jeho molární hmotnost a N_A Avogadrova konstanta. Dosadíme za N do rovnice 11 a dostaneme:

$A = \lambda \cdot m \cdot N_A / M$. Vyjádříme m , za transmutační konstantu dosadíme dle rovnice 12 $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ a máme rovnici 15, která váže hmotnostní množství nuklidu s jeho aktivitou.

$$m = \frac{A \cdot M}{N_A \cdot \lambda} = \frac{A \cdot M \cdot T_{1/2}}{N_A \cdot \ln 2} \quad 15$$

Nezapomeňte! Je-li aktivita A v becquerelech (s^{-1}), dosadíme poločas v sekundách! Rovněž součin $\lambda \cdot t$ figurující v uvedených vztazích je třeba vyjadřovat v konsistentních jednotkách: bude-li např. konstanta λ udána v reciprokých hodinách, čas t je nutno vyjádřit v hodinách.

1.5 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Příklad 1

Vypočítejte hmotnost atomu zlata 1m . Relativní atomová hmotnost zlata je $M = 196,9665$.

Řešení:

Z definiční rovnice 1 plyne $^1m = M \cdot u$, kde $u = 1,66054021 \cdot 10^{-27}$ kg. Po dosazení a zaokrouhlení získáme výsledek $^1m = 3,270708 \cdot 10^{-25}$ kg.

Závěr: Hmotnost jednoho atomu zlata je $3,270708 \cdot 10^{-25}$ kg.

Příklad 2

Přírodní dusík je směsí izotopů ^{14}N a ^{15}N s relativními atomovými hmotnostmi $M_{14} = 14,00307$ a $M_{15} = 15,00011$. Relativní atomová hmotnost přírodního dusíku je $M_N = 14,00670$. Vypočítejte relativní zastoupení obou izotopů.

Řešení:

Nechť je x relativní zastoupení izotopu ^{14}N a y zastoupení izotopu ^{15}N . Z definiční rovnice 2 plyne $x \cdot M_{14} + y \cdot M_{15} = M_N$. Dále platí: $x + y = 1$ (v přírodním dusíku jsou zastoupeny jen tyto dva izotopy). Z první rovnice máme: $x = (M_{15} - M) / (M_{15} - M_{14}) = 0,99636$. Z druhé rovnice plyne: $y = 1 - x = 0,00364$.

Závěr: Přírodní dusík obsahuje 99,636 % izotopu ^{14}N a 0,364 % izotopu ^{15}N .

Příklad 3

Určete počet molekul chloridu křemičitého SiCl_4 ve 380 gramech této látky. Relativní atomové hmotnosti křemíku a chloru činí $M_{\text{Si}} = 28,0855$ a $M_{\text{Cl}} = 35,453$.

Řešení:

Nechť m = hmotnost uvažovaného množství SiCl_4 , M = molární hmotnost SiCl_4 , N_A = Avogadrova konstanta, N = neznámý počet molekul SiCl_4 . Pro N zjevně platí rovnice A, kde n (mol) je látkové množství SiCl_4 .

$$N = n \cdot N_A \quad \text{A}$$

Relativní molekulová hmotnost SiCl_4 činí $M = M_{\text{Si}} + 4M_{\text{Cl}}$ a molární hmotnost SiCl_4 je $M = M \cdot g \cdot \text{mol}^{-1}$. Z definiční rovnice 3 plyne pro látkové množství SiCl_4 $n = m / M$. Dosadíme do tohoto vztahu za M a celý výraz pro n zavedeme do rovnice A, čímž získáme hledané řešení. Dosadíme vstupní data, vyčíslíme a zaokrouhlíme.

$$N = \frac{m \text{ (g)} \cdot N_A \text{ (mol}^{-1}\text{)}}{M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}} = \frac{m \text{ (g)} \cdot N_A \text{ (mol}^{-1}\text{)}}{(M_{\text{Si}} + 4M_{\text{Cl}}) \cdot g \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{380 \cdot 6,0221 \cdot 10^{23}}{(28,0855 + 4 \cdot 35,453)} = 1,35 \cdot 10^{24}$$

Poznámka: Ve výsledném vztahu jsou záměrně vyznačeny jednotky veličin a rozměr Avogadrovy konstanty. Vidíte například, že kdybychom dosadili hmotnost m v kilogramech, musíte dosadit molární hmotnost v $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Obě veličiny musíme vzít k výpočtu vždy

v konsistentních jednotkách! Zanedbání této zásady je pravděpodobně nejvydatnějším zdrojem chyb v chemických výpočtech.

Závěr: Ve 380 gramech SiCl_4 je obsaženo $1,35 \cdot 10^{24}$ molekul této látky.

Příklad 4

Hustota beryllia při 20°C činí $\rho = 1,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, jeho relativní atomová hmotnost je $M_{\text{Be}} = 9,01218$. Vypočtěte molární objem V_m tohoto kovu v $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Jaká je jeho atomová hustota d_{at} (počet atomů v jednotce objemu) v cm^{-3} ? Jaká plošná atomová hustota s_{at} (počet atomů připadající na jednotku plochy fólie) v cm^{-2} odpovídá fólii tloušťky $r = 0,1 \text{ mm}$?

Řešení:

Víme: **hustota \times molární objem = molární hmotnost**. Proto $V_m = M / \rho$. Molární hmotnost beryllia je $M = M_{\text{Be}} \cdot \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pro molární objem máme $V_m = M_{\text{Be}} \cdot \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} / \rho (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 9,01218 / 1,85 = 4,87 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = \mathbf{4,87 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}}$.

Výpočet atomové hustoty d_{at} : Hustota ρ udává hmotnost jednotkového objemu. Dělením molární hmotností najdeme látkové množství v jednotce objemu. Násobením Avogadrovou konstantou (mol^{-1}) získáme žádanou veličinu d_{at} - tj. počet atomů v jednotce objemu.

$$d_{\text{at}} = \rho (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) \cdot N_A (\text{mol}^{-1}) / M (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1,85 \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} / 9,01218 = \mathbf{1,24 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}}$$

Označíme-li plochu fólie S , můžeme pro plošnou atomovou hustotu s_{at} psát:

$$s_{\text{at}} = r \cdot S \cdot d_{\text{at}} / S = r \cdot d_{\text{at}} = 0,01 \cdot 1,24 \cdot 10^{23} = \mathbf{1,24 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}}$$

Závěr: Molární objem beryllia činí $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, atomová hustota je $1,24 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ a fólii tloušťky $0,1 \text{ mm}$ náleží plošná atomová hustota $1,24 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$.

Příklad 5

Hustota přirozené izotopické směsi neznámého plynu při teplotě $293,15 \text{ K}$ a tlaku $101,325 \text{ Pa}$ činí $\rho = 1330,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. O jaký plyn se jedná? Předpokládejte ideální chování plynu.

Řešení:

Je třeba určit molární hmotnost plynu M . Mohli bychom vyjít ze stavové rovnice ve tvaru **8**, snadněji však M vypočítáme ze vztahu **5**, neboť známe molární objem plynu za daných podmínek ($V_{m(293,15 \text{ K})} = 24,057 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$). Hustotu dosadíme v gramech na liter a dostaneme:

$$M = \rho \cdot V_m = 1,3301 (\text{g}\cdot\text{l}^{-1}) \cdot 24,057 (\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}) = \mathbf{31,998 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Protože $M = M_{\text{rel}} \cdot \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, relativní atomová hmotnost plynu činí $M = 31,998$. Tato hodnota je velmi blízká atomové hmotnosti síry ($32,06$), která za uvažovaných podmínek nemůže být v plynném stavu. Hodnota $M/2 = 15,999$ však odpovídá relativní atomové hmotnosti kyslíku ($15,9994$), který se za těchto podmínek nachází ve formě dvouatomových molekul O_2 .

Závěr: Neznámým plynem je kyslík.

Příklad 6

Hustota neznámého plynu ρ je $11\times$ vyšší, než hustota helia ρ_{He} při stejné teplotě a tlaku. Je oním plynem CO , CO_2 , nebo Br_2 ? Předpokládejte, že se všechny plyny chovají ideálně, relativní atomové hmotnosti plynů jsou: $M_{\text{He}} = 4,003$, $M(\text{CO}) = 28,01$, $M(\text{CO}_2) = 44,01$ a $M(\text{Br}_2) = 159,81$.

Řešení:

Plyny se chovají ideálně, za stejné teploty a tlaku mají stejný molární objem. Z rovnice **5** okamžitě plyne $\rho / \rho_{\text{He}} = M / M_{\text{He}} = M / M_{\text{He}}$, kde M a M je molární a relativní molekulová hmotnost neznámého plynu. Potom $M = M_{\text{He}} \cdot \rho / \rho_{\text{He}} = 4,003 \cdot 11 \cong \mathbf{44,03}$.

Závěr: Neznámým plynem je oxid uhličitý.

Příklad 7

Jaké látkové množství n_P (mol) izotopu fosforu ^{32}P bylo přítomno v preparátu v okamžiku, kdy jeho celková aktivita činila $A = 16 \text{ mCi}$ a jaká hmotnost nuklidu ^{32}P m_P tomuto množství odpovídala? Za jak dlouho klesne aktivita preparátu na 20 % původní hodnoty? Molární hmotnost nuklidu ^{32}P je $M = 31,973908 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a poločas přeměny $T_{1/2} = 14,3 \text{ d}$.

Řešení:

Dle rovnic **11** a **12** lze pro počet atomů nuklidu N a jeho látkové množství n_P psát:

$$N = A / \lambda = A \cdot T_{1/2} / \ln 2$$

$$n_P = A \cdot T_{1/2} / (N_A \cdot \ln 2)$$

Aktivitu dosadíme v becquerelech ($[\text{Bq}] = \text{s}^{-1}$) a poločas přeměny v sekundách. Tedy:

$$n_P = A \cdot T_{1/2} / N_A \cdot \ln 2 = 16 \cdot 3,7 \cdot 10^7 (\text{Bq}) \cdot 14,3 \cdot 24 \cdot 3600 (\text{s}) / [\ln 2 \cdot N_A (\text{mol}^{-1})] = \mathbf{1,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol.}}$$

Hmotnost nuklidu tak činí $m_P = n_P \cdot M = 1,75 \cdot 10^{-9} (\text{mol}) \cdot 31,97 (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) = \mathbf{5,59 \cdot 10^{-8} \text{ g.}}$

Dobu, za kterou klesne aktivita na 20 %, lze vypočítat z rovnice **11**. Zde raději využijeme vztahu **14**, neboť je zadán poločas přeměny. Rovnici **14** zlogaritmujeme a vyjádříme čas t . Ze zadání plyne, že v hledaném čase t platí $A / A_0 = 0,2$. Dosazením této hodnoty a poločasu do vztahu pro t okamžitě získáme výsledek v jednotkách, v nichž jsme dosadili poločas.

$$t = T_{1/2} \cdot \ln (A / A_0) / \ln (1/2) = 14,3 (\text{d}) \cdot \ln (0,2) / \ln 0,5 = \mathbf{33,2 \text{ d}}$$

Závěr: Látkové množství nuklidu ^{32}P činí $1,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ a odpovídá mu hmotnost $55,9 \text{ ng}$. Jeho aktivita klesne o 80 % za $33,2 \text{ dnů}$, tj. za $2,32 T_{1/2}$.

Příklad 8

Nuklid ^{90}Y s poločasem $T_{1/2} = 64,8 \text{ hodin}$ přechází beta rozpadem na stabilní zirkonium ^{90}Zr . Za jakou dobu t nabude jeho aktivita A právě 35% původní hodnoty A_0 ?

Řešení:

Výpočet bychom mohli provést dle rovnice **11**. S výhodou však vyjdeme z rovnice **14**, aniž bychom vyjadřovali rozpadovou konstantu yttria dle rovnice **12**. Rovnici **14** zlogaritmujeme, vyjádříme neznámou t , dle zadání dosadíme $A_0/A = 1 / 0,35$, vyčíslíme t a řádně zaokrouhlíme: $t = T_{1/2} \cdot \ln (A_0/A) / \ln 2 = 64,8 \cdot \ln (1 / 0,35) / \ln 2 = \mathbf{98,1 \text{ h.}}$

Závěr: Aktivita yttria se zmenší o 35% za $98,1 \text{ hodin}$.

2 Oxidační číslo.

Oxidační číslo charakterizuje způsob zapojení atomu do chemických vazeb v molekulách či vícejaderných iontech a zpravidla dovoluje jednoduché objasnění jejich stechiometrie (složení). Ačkoliv jeho roli nelze v tomto smyslu přeceňovat, je základem názvosloví anorganické chemie a usnadňuje úpravu redukčně oxidačních chemických rovnic. I když je v některých případech obtížné o hodnotě oxidačního čísla vůbec rozhodnout, zůstává východiskem při řešení každého problému zahrnujícího redukčně oxidační proces.

2.1 DEFINICE OXIDAČNÍHO ČÍSLA.

Definice: Oxidační číslo atomu prvku je hodnotou a znaménkem shodné s nábojem, který by na daném atomu byl přítomen, kdybychom elektrony každé vazby, kterými je poután k jiným atomům, přisoudili **elektronegativnějšímu** atomu.

Při určování oxidačního čísla z definice vycházíme ze strukturního elektronového vzorce dané molekuly (iontu) a hodnot elektronegativit prvků. Pro rychlou orientaci si pamatujme: Ve skupinách periodické tabulky elektronegativita prvků roste ve směru zdola nahoru a v periodách zleva doprava. Pro nekovy platí pravidlo velmi dobře, čtenější odchylky lze nalézt u kovů a polokovů (metalooidů). Oxidační číslo (zvané též číslo Stockovo) vyznačujeme římskými číslicemi takto: O^{-II} je kyslík v oxidačním stavu $-II$, zatímco symbol O^{2-} znamená oxidový aniont. Znaménko $+$ lze u oxidačního čísla vynechat.

2.2 RYCHLÉ URČENÍ OXIDAČNÍHO ČÍSLA.

Stanovení oxidačního čísla z definice je zejména u složitějších molekul poměrně pracné. Většinou je lze rychleji určit s využitím následujících pravidel:

- Atomům nesloučených prvků náleží oxidační číslo **nula**. Nesloučeným prvkem rozumíme i prvek vázaný v homonukleární (stejnojaderné) molekule (N_2 , Cl_2 , S_6 , atp.).
- Součet oxidačních čísel všech atomů v heteronukleární (různójaderné) molekule je **nula**, ve vícejaderném iontu je roven **náboji** iontu. Oxidační číslo prvku ve stavu jednoatomového iontu je rovno náboji **iontu**.
- Vodík sloučený s nekovy má oxidační číslo I , v hydridech a hydrido-sloučeninách mu náleží oxidační číslo $-I$.
- Je-li v molekule vzájemně vázáno N atomů téhož prvku, připsáme každému z nich oxidační číslo z/N , kde z je náboj iontu, který z uvažovaných N atomů vznikne po rozdělení elektronů vazeb, jimiž je tato skupina vázána k jiným atomům. Objasněme na příkladu disulfanu $H-\ddot{S}-\ddot{S}-H$. Elektronegativity vodíku a síry jsou $X_H = 2,2$ a $X_S = 2,6$. Protože je $X_H < X_S$, přiřadíme čtyři elektrony vazeb $S-H$ atomům síry, dva atomy vodíku oddělíme jako ionty H^+ a vodíku tedy náleží oxidační číslo $+I$, jak plyne i z pravidla $c)$. Zbývá disulfidový aniont $[\ddot{S}-\ddot{S}]^{2-}$. Oba atomy jsou rovnocenné a proto každému připsáme po jednom ze dvou elektronů vazby $S-S$. Dostaneme dva ionty $[\ddot{S}]^{1-}$ a dle definice oxidačního čísla i pravidla $b)$ náleží síře oxidační číslo $-I$.
- Kyslík má téměř vždy oxidační číslo $-II$. Důležitou výjimkou jsou peroxosloučeniny, kde kyslíku vázanému v peroxidových aniontech $[\ddot{O}-\ddot{O}]^{2-}$ resp. peroxoskupinách $\cdot\ddot{O}-\ddot{O}\cdot$ náleží oxidační číslo $-I$. S alkalickými a některými dalšími kovy tvoří kyslík hyperoxidy (superoxidy) a ozonidy. V hyperoxidech (např. KO_2) mu připisujeme oxidační číslo $-1/2$ a

v ozonidech (např. KO_3) $-1/3$. Kladných oxidačních čísel nabývá kyslík pouze v binárních sloučeninách s fluorem, např. OF_2 , O_2F_2 a jiné.

- f) Fluor má prakticky vždy oxidační číslo $-I$. Pouze v chloristanu FOClO_3 , fluorosíranu FOSO_2F , dusičnanu FONO_2 a podobných látkách má oxidační číslo $+I$.
- g) Kovy jsou elektropozitivnější (méně elektronegovní) než nekovy a ve sloučeninách jim náleží pouze kladná oxidační čísla s výjimkou některých komplexních sloučenin.
- h) Nejvyšší kladné oxidační číslo prvku nemůže přesáhnout číslo skupiny, do které je prvek v periodické soustavě zařazen. Výjimkou jsou některé přechodné kovy (Cu , Ag , Au).

Jsou-li elektronegovity atomů spojených vazbami stejné, nelze z uvedených pravidel o hodnotách oxidačních čísel rozhodnout. Například arsen a vodík tvoří sloučeninu molekulového vzorce AsH_3 , která bývá označována jako hydrid arsenitý $\text{As}^{\text{III}}\text{H}_3^{-I}$ ale i arsan (dříve arsenovodík či arsin) $\text{As}^{-\text{III}}\text{H}_3^I$, jehož vzorec bychom pak měli psát spíše jako H_3As . Co říci o oxidačních číslech těchto prvků, jestliže je v současnosti přijímána pro jejich elektronegovitu stejná hodnota $X_{\text{H}} = X_{\text{As}} = 2,2$? Dle **definice** oxidačního čísla není důvodu při dělení molekuly AsH_3 přidělit dva elektrony tvořící každou ze tří vazeb $\text{As}-\text{H}$ arsenu nebo vodíku, ale musíme je rozdělit mezi oba atomy stejným dílem. Tak získáme čtyři „ionty s nulovým nábojem“, tj. tři atomy H a jeden atom As . Podle definice pak oběma prvkům náleží oxidační číslo nula (As^0 , H^0). Otázka, zda na AsH_3 nahlížet jako na $\text{As}^{\text{III}}\text{H}_3^{-I}$, $\text{As}^{-\text{III}}\text{H}_3^I$, nebo As^0H_3^0 , je pro úpravu chemických rovnic a výpočty z nich nepodstatná, neboť všechna pojetí vedou ke stejnému výsledku.

Oxidační čísla mohou být i racionální, nabývat neobvyklých celých hodnot a hodnoty nula. Například pro oxidační číslo uhlíku v methanu CH_4 plyne z pravidla c) závěr C^{-IV} , zatímco pro uhlík vázaný v kyselině octové $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ či formaldehydu $\text{H}\cdot\text{CHO}$ dojdeme z pravidel b), c), e) k závěru C^0 . Stejně výsledky dostaneme i z definice oxidačního čísla, neboť elektronegovity zúčastněných prvků jsou následující: $X_{\text{H}} = 2,2$, $X_{\text{C}} = 2,6$ a $X_{\text{O}} = 3,4$. Ačkoliv v těchto případech oxidační čísla často neodpovídají skutečným vazebným poměrům, jsou pro úpravy redukčně oxidačních rovnic a stechiometrické výpočty zcela vyhovující, pokud byla správně určena. Totéž platí o průměrných oxidačních číslech, která jsou rovněž často racionální. Význam průměrného oxidačního čísla bude zjevný z řešených příkladů v kap. 2.3.

2.3 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Příklad 1

Z definice určete oxidační čísla prvků v molekule kyseliny chlorné.

Řešení:

Elektronový vzorec kyseliny chlorné je $\text{H}-\overline{\text{O}}-\overline{\text{Cl}}|$. V tabulkách vyhledáme elektronegovity prvků: $X_{\text{H}} = 2,2$, $X_{\text{Cl}} = 3,2$ a $X_{\text{O}} = 3,4$. Nejnižší elektronegovita náleží vodíku, který oddělíme jako iont H^+ . Protože $X_{\text{Cl}} < X_{\text{O}}$ a oba atomy jsou spojeny jednoduchou (dvoelektronovou) vazbou, rozdělíme chlornanový aniont ClO^- na ionty Cl^+ a O^{2-} . Odtud plyne: H^I , O^{-II} a Cl^I .

Příklad 2

S pomocí pravidel a) až h) určete oxidační čísla prvků v jodistanovém aniontu IO_4^- .

Řešení: O^{-II} (e), I^{VII} (b). Pravidla použitá pro každý závěr jsou uvedena v závorce.

Příklad 3

Určete skutečná oxidační čísla všech prvků v molekule kyseliny peroxosírové $\text{H}-\overline{\text{O}}-\overline{\text{O}}-(\text{HSO}_3)$ a průměrné oxidační číslo kyslíku.

Řešení:

H^I (c), dvěma atomům kyslíku tvořícím peroxoskupinu $\cdot \overline{O} - \overline{O} \cdot$ náleží oxidační číslo $-I$ (d, e), pro zbývající tři atomy kyslíku platí O^{-II} (e) a pro síru S^{VI} (b). Shrňme: H^I , dvakrát O^{-I} , třikrát O^{-II} a S^{VI} . **Průměrné** oxidační číslo kyslíku v molekule H_2SO_5 tak činí $-8/5$ ($O^{-8/5}$).

Příklad 4

Určete oxidační čísla prvků v molekule kyanovodíku HCN.

Řešení:

Uvážíme-li strukturní elektronový vzorec kyanovodíku $H - C \equiv \overline{N}$ a hodnoty elektronegativit prvků ($X_H = 2,2$, $X_C = 2,6$ a $X_N = 3,0$), dostaneme stejným postupem jako v příkladu 1 z definice oxidačního čísla okamžitě tento závěr: **H^I , C^{II} , N^{-III}** .

Příklad 5

Určete oxidační čísla prvků v monohydrogenfosforečnanovém aniontu HPO_4^{2-} .

Řešení:

Z pravidel b), c) a e) pro jednotlivé prvky plyne: **H^I (c), O^{-II} (e), P^V (b)**.

Příklad 6

Určete průměrné a skutečná oxidační čísla olova v suříku Pb_3O_4 .

Řešení:

Pro kyslík platí O^{-II} (e), součet oxidačních čísel všech atomů Pb je 8 (b) a průměrné oxidační číslo Pb tedy činí $8/3$. K určení skutečných oxidačních čísel olova je třeba vědět, že suřík, který býval považován za olovnatou sůl kyseliny tetrahydrogenolovičité H_4PbO_4 - tj. olovičitan diolovnatý $Pb_2^{II}[Pb^{IV}O_4]$, je dnes formulován jako oxid diolovnato-olovičitý $2Pb^{II}O \cdot Pb^{IV}O_2$. Obojí vede ke stejnému výsledku: Dva atomy olova v Pb_3O_4 jsou ve stavu Pb^{II} a jeden atom olova ve stavu Pb^{IV} .

Příklad 7

Určete oxidační čísla prvků v kyselině šťavelové $(COOH)_2$.

Řešení:

Z pravidel b, c a e pro jednotlivé prvky plyne: **H^I (c), O^{-II} (e), C^{III} (b)**.

2.4 PŘÍKLADY K ŘEŠENÍ.

1. Určete oxidační čísla prvků v těchto molekulách a iontech: a) HNO_3 , b) SO_4^{2-} , c) $KAl(SO_4)_2$, d) $FeO(OH)$, e) OH^- , f) $BiOH(Cl)_2$, g) TaF_7^{2-} , h) $H_2PO_4^-$, i) $HCOO^-$, j) $Ba(OH)_2$.
2. Určete oxidační čísla označených prvků v následujících látkách: a) $\underline{S}F_6$, b) $(\underline{N}H_4)_2\underline{P}tCl_6$, c) $K\underline{M}nO_4$, d) $K_2\underline{M}nO_4$, e) $K_2\underline{M}nO_2$, f) $\underline{I}Cl_3$, g) $Na\underline{H}S$, h) $Na\underline{H}SO_4$, i) $Na_3\underline{N}bO_4$, j) $\underline{S}O\underline{C}l_2$.
3. Určete oxidační čísla prvků v následujících částicích: a) HCN , b) $[NH_4]^+$, c) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$.
4. Jaká oxidační čísla náleží prvkům vázaným v ozonidovém aniontu O_3^- a azoimidu HN_3 ?
5. Určete průměrné oxidační číslo uhlíku v a) acetonu $(CH_3)_2CO$, b) acetaldehydu CH_3CHO a c) fenolu C_6H_5OH .
6. Jaká jsou oxidační čísla uranu v nejbohatší uranové rudě smolinci U_3O_8 ? b) Jaké průměrné oxidační číslo mu v tomto minerálu náleží?

3 Chemické rovnice.

3.1 OBECNÉ ZÁSADY.

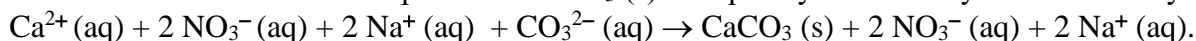
Chemická (stechiometrická) rovnice je symbolickým zápisem chemické reakce. Dle dohody stojí na její levé straně výchozí látky (reaktanty) a na pravé produkty. Stechiometrické koeficienty doplněné jednotkou **mol** pak udávají **chemicky ekvivalentní (stechiometrická, rovnocenná) látková množství** reakčních složek a standardně je vyjadřujeme **nejmenšími celými kladnými** čísly. Rovnice $4 \text{H}_3\text{BO}_3 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{O}$ říká: Reakcí čtyř molů (molekul) kyseliny trihydrogenborité se dvěma moly (molekulami) hydroxidu sodného vznikne právě jeden mol (molekula) tetraboritanu disodného a sedm molů (molekul) vody. Použijeme-li koeficientů 8, 4, 2, 14, nebo 2, 1, 1/2, 7/2, smysl rovnice se nezmění, neboť **poměr** látkových množství složek je stejný. Racionálních koeficientů užíváme jen ve zvláštních případech a koeficienty rovné jedné v rovnici nepíšeme. Převědeme-li libovolný počet reakčních složek na druhou stranu rovnice se **zápornými** znaménky, její smysl se nezmění. Jde jen o nestandardní zápis, jehož užití je při práci s rovnicemi často výhodné. Převedení všech reakčních složek na opačnou stranu s **kladnými** znaménky dá rovnici reakce **opačné**, stejně jako vynásobení rovnice konstantou -1 . Znaménka = užíváme, kombinujeme-li vzájemně větší počet rovnic (blíže o těchto operacích viz kap. 3.3). Šipka \rightarrow říká, že reakce je nevratná a chemicky ekvivalentní množství reaktantů se **zcela** přemění na produkty. U vratné (rovnovážné reakce), kde tomu tak není, užijeme šipky dvousměrné \leftrightarrow . Je-li třeba vyznačit **skupenství (fáze)** reakčních složek, provedeme to např. takto $\text{Sn (l)} + 2 \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{SnO}_2 \text{ (s)} + 2 \text{H}_2 \text{ (g)}$ a čteme: kapalný (roztavený) cín (**l**) reaguje s vodní párou (**g**) za vzniku tuhého oxidu cíničitého (**s**) a plynného vodíku (**g**). Na vysvětlenou: **liquidus** = kapalina, **solidus** = tuhá látka a **gas** = plyn. Vodný roztok látky (např. HCl) napíšeme jako HCl (aq) – tzv. „kyselina chlorovodíková“, zatímco symbol HCl (l) znamená čistý kapalný chlorovodík. Symbolem $\text{Na}^+ \text{ (aq)}$ označíme hydratované sodné kationty, které ve vodném prostředí vzniknou např. elektrolytickou disociací sodné soli (**aqua** = voda). Důvody k tomuto opatření, jakož i k užití racionálních stechiometrických koeficientů, budou zjevné v kapitole 6 (Thermochemie).

Dle povahy reakcí a způsobu zápisu se chemické rovnice obvykle dělí takto:

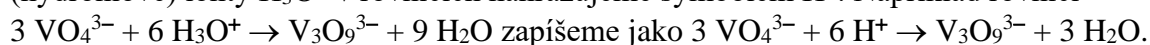
Obyčejné rovnice: Rovnice reakcí, v nichž oxidační čísla všech atomů zůstávají stejná.

Oxidačně redukční (redox) rovnice: Rovnice reakcí, v nichž se oxidační čísla alespoň části atomů alespoň jednoho prvku mění. **Připomeňme:** Při oxidaci atom prvku **formálně** odevzdává určitý počet elektronů jiným atomům a jeho oxidační číslo o stejný počet jednotek roste. Při redukci je tomu naopak. Pro úpravy rovnic je toto pojetí redox děje dostatečné.

Iontové rovnice: Podstatu chemické reakce lze často dobře vystihnout stručnější **iontovou rovnicí**, ve které nefigurují ionty, které se reakce **neúčastní**. Například smísením roztoků $\text{Ca(NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 , v nichž jsou obě soli disociovány na ionty Ca^{2+} , NO_3^- , Na^+ , a CO_3^{2-} , vznikne sraženina uhličitanu vápenatého $\text{CaCO}_3 \text{ (s)}$ a rozpustný disociovaný dusičnan sodný:



Množství iontů NO_3^- a Na^+ se nemění (neúčastní se reakce) a shodné členy na obou stranách rovnice se anulují. Iontová rovnice $\text{Ca}^{2+} \text{ (aq)} + \text{CO}_3^{2-} \text{ (aq)} \rightarrow \text{CaCO}_3 \text{ (s)}$ tak říká, že smísením roztoků jakékoliv vápenaté soli a jakéhokoliv uhličitanu vznikne tuhý $\text{CaCO}_3 \text{ (s)}$. Oxoniové (hydroniové) ionty H_3O^+ v rovnicích nahrazujeme symbolem H^+ . Například rovnici



Ačkoliv druhý zápis není formálně správný, je stručnější a výsledky výpočtů neovlivní, neboť šest molekul vody vázaných v iontech oxonia se reakce neúčastní.

3.2 PODMÍNKY SPRÁVNOSTI CHEMICKÝCH ROVNIC A MOŽNOSTI JEJICH ÚPRAVY.

Úpravou chemické rovnice rozumíme nalezení takových stechiometrických koeficientů, aby byly splněny následující podmínky (pravidla A), B), C):

A) Pravidlo zachování jader: Počet jader každého prvku je na obou stranách rovnice stejný. Tedy: $L_X - P_X = 0$, kde L_X , (P_X) je počet jader prvku X na levé (pravé) straně rovnice.

B) Pravidlo zachování náboje: Součet nábojů iontů je na obou stranách rovnice stejný. Tedy: $\Sigma_L - \Sigma_P = 0$, kde Σ_L , (Σ_P) je součet nábojů na levé (pravé) straně. **Pozor!** Náboje iontů sčítáme s ohledem na znaménka. U neiontové rovnice dá pravidlo identitu $0 = 0$.

C) Pravidlo zachování součtu oxidačních čísel: Součet oxidačních čísel **všech** atomů je na obou stranách rovnice stejný a pravidlo C) dá tytéž vztahy jako pravidlo B). Pro **oxidačně redukční** (redox) reakce odtud plyne, že i součet oxidačních čísel **všech atomů těch prvků**, u nichž **alespoň část** jejich atomů oxidační číslo **změníla**, je na obou stranách stejný. Tedy: $L_{ox} - P_{ox} = 0$, kde L_{ox} , (P_{ox}) je součet oxidačních čísel všech atomů dotýčných prvků na levé (pravé) straně rovnice. Proto i **součet zvýšení** oxidačních čísel (Σ_+) atomů, které se oxidovaly, musí být roven součtu snížení oxidačních čísel atomů redukovaných (Σ_-) a rovnice $\Sigma_+ - \Sigma_- = 0$ je třetí možnou formulací pravidla C). Odtud je zjevné, že u iontové redox rovnice je pravidlo C) automaticky splněno vždy, jsou-li splněna pravidla A), B) a pravidlo B) je splněno vždy, jsou-li splněna pravidla A), C). Při úpravě redox rovnic lze pravidla C) s výhodou užít.

Nemá tedy smysl hledat úpravu rovnice, která nesplňuje následující základní podmínky:

- 1) Každý prvek musí figurovat na obou stranách rovnice, jinak nelze vyhovět pravidlu A).
- 2) Stojí-li na jedné straně rovnice jen kationty (anionty), nemohou na druhé straně stát jen elektroneutrální molekuly či anionty (kationty), jinak nelze vyhovět pravidlu B).
- 3) Je-li z rovnice zjevné, že se některé atomy oxidovaly (redukovaly), musí v ní figurovat též atomy, které se redukovaly (oxidovaly), jinak nelze vyhovět pravidlu C).

Při snaze upravit navrženou (předpokládanou) rovnici tyto podmínky splňující se můžeme setkat s následujícími případy:

- 1) Existuje **jediná** možná standardní úprava rovnice (rovnice je jednoznačná).
- 2) Počet možných úprav rovnice je **neomezený**. Za správnou považujeme tu úpravu, která souhlasí s naší chemickou zkušeností. Někdy může být jediná, jindy jich může být více.
- 3) Rovnici **nelze** upravit, neboť je nejspíše neúplná (schází v ní alespoň jedna reakční složka).

Exaktně rozhodneme o jaký případ jde a možné úpravy najdeme, vyjádříme-li pomocí obecných stechiometrických koeficientů (a , b , c ...) vazné podmínky plynoucí z pravidel A), B), C) rovnicemi, které píšeme s výhodou tak, aby v nich figurovala nejmenší celá čísla. Z rovnic případně stejných ponecháme v soustavě vždy jen jednu. „Stejnými“ rovnicemi rozumíme ty, které lze vzájemně převádět násobením konstantou $k \neq 0$. „Stejně“ jsou např. rovnice $8a - 4b - 8c = 0$ a $-4a + 2b + 4c = 0$ (první dostaneme z druhé násobením konstantou $k = -2$) a v soustavě je nahradíme jedinou „stejnou“ rovnicí $2a - b - 2c = 0$, která vznikne z první rovnice dělením čtyřmi. Pro n_{koef} hledaných koeficientů (a , b , c ...) dostaneme soustavu **n různých** lineárních rovnic bez absolutních členů (homogenní soustava), ze které jsme vždy až na jednu vyloučili rovnice zjevně lineárně závislé („stejně“) a jejím řešením pak lze správné koeficienty najít. Necht' je počet **nezávislých** (volných) rovnic soustavy (tzv. hodnost matice soustavy) n_{vol} . O možnostech řešení soustavy (úpravy rovnice chemické) rozhodují hodnoty n_{koef} , n_{vol} a z algebry plyne, že mohou nastat následující případy:

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1) $n_{vol} = n_{koef} - 1$: Soustava má jediné řešení $a^* = a \cdot k$, $b^* = b \cdot k$, $c^* = c \cdot k$..., kde a, b, c... jsou vyhovující koeficienty, $k \neq 0$ je libovolné číslo a chemická rovnice je jednoznačná.2) $n_{vol} < n_{koef} - 1$: Počet různých řešení soustavy a možných úprav rovnice je neomezený.3) $n_{vol} = n_{koef}$: Soustava má jen triviální řešení $a^* = b^* = c^* = \dots = 0$ a rovnici upravit nelze. |
|---|

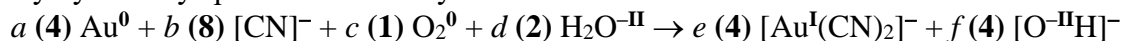
Dále lze dokázat, že podmínka jednoznačnosti upravované rovnice ($n_{vol} = n_{koef} - 1$) je splněna vždy, je-li počet hledaných koeficientů n_{koef} a různých vazných podmínek n stejný ($n = n_{koef}$). Přitom považujeme redox podmínku z pravidla C) vždy za jednu různou podmínku, i když ji lze někdy vyjádřit rovnicí shodnou s některou z podmínek z pravidel A), B). Odtud plyne jednoduché pravidlo D) umožňující i tomu, kdo postrádá hlubší znalost algebry, snadno posoudit, jaký případ lze očekávat a jak při úpravě rovnice postupovat.

D) Pravidlo o možnostech úpravy chemických rovnic

- 1) Případ $n = n_{koef}$:** Rovnice je **vždy jednoznačná** a k nalezení jediné úpravy stačí hodnotu jednoho koeficientu libovolně zvolit.
- 2) Případ $n < n_{koef}$:** Počet možných úprav rovnice je **obvykle neomezený**. K nalezení jedné z nich je **obvykle** třeba ($n_{koef} - n$) nezávislých podmínek (rovníc) doplnit, nebo ($n_{koef} - n + 1$) koeficientů zvolit (což je totéž). **Někdy** však může rovnice být i **jednoznačná**.
- 3) Případ $n > n_{koef}$:** Rovnici **obvykle nelze upravit**. **Někdy** však může být i **jednoznačná**.

Exaktní postup úpravy bychom užili jen výjimečně ve zvláště složitých případech. Nicméně, v případech $n \neq n_{koef}$, tak někdy nejrychleji rozhodneme, o kterou z možností označených v pravidle D) slovy „obvykle“ resp. „někdy“ se jedná, pokud to není již z výpisu vazných podmínek zřejmé. V praxi užívané „krátké“ či „jednoduché“ postupy úpravy rovnic vycházejí z určení **poměru** alespoň dvou koeficientů, **volby** hodnoty jednoho z nich a dohledávání koeficientů zbývajících. Nejsou tak ničím jiným, než řešením soustavy vazných podmínek z „hlavy“ a pohledu na rovnici upravovanou. Konkrétní provedení závisí na znalostech chemie a preferencích toho, kdo rovnici upravuje a univerzální návod lze proto poskytnout jen stěží. Přesto dáváme těmto postupům přednost a v řešených příkladech (kap. 3.4) je budeme používat vždy, pokud to povaha problému dovolí. Princip exaktního postupu, užití pravidla D), jakož i obvykle užívané „krátké postupy“ objasníme příklady A1 – A5.

Příklad A1: Máme upravit **iontovou redox** rovnici, v níž jsou pro snazší sledování postupů úpravy vyznačeny správné koeficienty a měnící se oxidační čísla:



1) EXAKTNÍ ÚPRAVA

Podmínky z pravidla A): Počet jader zlata na levé straně rovnice činí $L_{\text{Au}} = a$, na pravé straně je $P_{\text{Au}} = e$ a odtud podmínka R_1 . Z bilance jader C, N, O, H plynou jen tři různé rovnice R_2 , R_3 , R_4 , neboť bilance uhlíku a dusíku dají stejnou rovnici R_2 .

Podmínka z pravidla B): Součet nábojů na levé straně rovnice činí $\Sigma_L = -b$, na pravé straně je $\Sigma_P = -e - f$ a odtud pátá podmínka R_5 .

Podmínka z pravidla C): Oxidační čísla mění jen **zlato** a **kyslík** a podmínku z pravidla C) lze vyjádřit třemi způsoby. Oxidační číslo a nebo e atomů zlata o **jednotku** roste a součet zvýšení oxidačních čísel je $\Sigma_+ = a = e$. **Pouze 2c** atomů kyslíku oxidační číslo o **dvě** jednotky snižuje a součet snížení oxidačních čísel je $\Sigma_- = 4c$. Platí $\Sigma_+ = \Sigma_-$ a odtud rovnice R_{61} , R_{62} . Součty oxidačních čísel zlata a kyslíku na levé a pravé straně rovnice jsou $L_{\text{ox}} = -2d$, $P_{\text{ox}} = e - 2f$, $L_{\text{ox}} = P_{\text{ox}}$ a odtud rovnice R_{63} .

$$R_1(\text{Au}): a - e = 0 \quad R_2(\text{C, N}): b - 2e = 0 \quad R_3(\text{O}): 2c + d - f = 0 \quad R_4(\text{H}): 2d - f = 0$$

$$R_5: -b + e + f = 0 \quad R_{61}: a - 4c = 0 \quad R_{62}: e - 4c = 0 \quad R_{63}: -2d - e + 2f = 0$$

Stačí vyšetřit matici soustavy R_1 – R_5 , redox podmínku R_6 není třeba uvažovat - viz komentář k Pravidlu C). Počet nezávislých podmínek (hodnota matice) je $n_{vol} = 5$ a $n_{vol} = n_{koef} - 1 = 5$. Rovnice je tedy **jednoznačná** a z matice najdeme nejmenší celočíselné kladné koeficienty $a = 4, b = 8, c = 1, d = 2, e = 4, f = 4$, které jsou **jedinou** možnou standardní úpravou.

2) RYCHLÁ ÚPRAVA Z VAZNÝCH PODMÍNEK

Pro šest koeficientů máme šest různých rovnic (R_1 – R_5 a libovolná rovnice R_6). Z pravidla D) plyne, že je rovnice jednoznačná ($n = n_{koef} = 6$) a jeden libovolný koeficient lze libovolně zvolit. S výhodou zvolíme ten, který vypoví co nejvíce o koeficientech dalších (zde e). Nechť $e = 4$, z rovnic R_1 , R_2 a R_{61} nebo R_{62} máme $a = 4$, $b = 8$, $c = 1$, z R_5 plyne $f = 4$, z R_4 uzavřeme $d = 2$ a „nepoužitá“ rovnice R_3 může sloužit ke kontrole. Tento ne zcela exaktní postup by selhal, kdybychom chybnou volbou připsali nenulovou hodnotu koeficientu, který má být roven nule (tj. taková složka nemá v rovnici figurovat). Jsou-li v rovnici jen **skutečné** reakční složky, nemůže se to stát, nicméně bychom si této možnosti měli být vědomi a o smyslu „nulového koeficientu“ více v příkladech A2, A4. Volbou $e = 8$ ($e = 2$) by koeficienty byly dvakrát vyšší (nižší). Volbou $e = -4$ budou koeficienty záporné a získáme upravenou rovnici opačné reakce (viz předchozí oddíl 3.1). Skutečnost, že volba jednoho koeficientu k nalezení úpravy stačí, je zároveň důkazem, že rovnice je jednoznačná.

3) ÚPRAVA POSTUPNÝM DOPLŇOVÁNÍM KOEFICIENTŮ

$a (4)^1 \text{Au}^0 + b (8)^1 [\text{CN}]^- + c (1)^4 \text{O}_2^0 + d (2)^3 \text{H}_2\text{O}^{-\text{II}} \rightarrow e (4)^1 [\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^- + f (4)^2 [\text{O}^{-\text{II}}\text{H}]^-$
Předpokládejme, že rovnice je jednoznačná a potom stačí k nalezení úpravy jeden libovolný koeficient libovolně zvolit. Exponenty u koeficientů udávají číslo kroku, z něhož daný koeficient vyplynul. **1. krok:** Volíme $e = 4$. Je definitivně určen celkový počet atomů zlata a iontů $[\text{CN}]^-$ a z pohledu na levou stranu rovnice plyne $a = 4$, $b = 8$. **2. krok:** Na levé straně je určen celkový náboj (-8) , zatímco na pravé straně dosud činí jen (-4) . Odtud a z pravidla B) plyne $f = 4$. **3. krok:** Na pravé straně je určen celkový počet atomů vodíku (4) a z pohledu na levou stranu rovnice plyne $d = 2$. **4. krok:** Na pravé straně je určen celkový počet atomů kyslíku (4), zatímco na levé straně dosud činí jen (2). Z bilance kyslíku tak uzavíráme $c = 1$. Při volbě $e = 2$ bychom našli racionální koeficient $c = \frac{1}{2}$ a všechny koeficienty bychom vynásobili dvěma. Úpravu jsme mohli též najít volbou hodnoty jednoho z koeficientů z postupného poměru $a : b : e = 1 : 2 : 1$, který je z neupravené rovnice dobře „viditelný“.

4) ÚPRAVA ROVNICE Z PRAVIDLA C)

$a (4)^1 \text{Au}^0 + b (8)^2 [\text{CN}]^- + c (1)^1 \text{O}_2^0 + d (2)^4 \text{H}_2\text{O}^{-\text{II}} \rightarrow e (4)^1 [\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^- + f (4)^3 [\text{O}^{-\text{II}}\text{H}]^-$
Poměr alespoň dvou koeficientů můžeme též určit z redox podmínky vyjádřené rovnicemi R_{61} , R_{62} . **1. krok:** Například z rovnice R_{61} plyne $a/c = 4/1$. Odtud a z volby $c = 1$ máme $a = 4$ a z pohledu na pravou stranu rovnice plyne $e = 4$. **2. krok:** Na pravé straně je určen počet iontů $[\text{CN}]^-$ (8) a proto i $b = 8$. **3. krok:** Na levé straně je určen celkový náboj (-8) , na pravé straně však činí jen (-4) . Odtud a z pravidla B) proto plyne $f = b - e = 4$. **4. krok:** Na pravé straně je určen počet atomů vodíku (4) a z pohledu na levou stranu uzavřeme $d = 2$. „Nevyužitá“ bilance kyslíku může sloužit ke kontrole. Postup úpravy redox rovnic vycházející z rovnosti $\Sigma_+ = \Sigma_-$ je základem populární mnemotechnické pomůcky tzv. „vyrovnávání počtu elektronů křížem“.

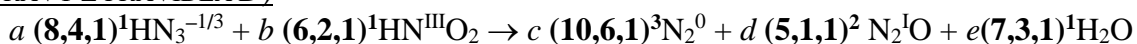
Příklad A2: Upravme redox rovnici reakce azoimidu s kyselinou dusitou, v níž jsou vyznačena měnící se oxidační čísla a tři z neomezeného počtu formálně správných úprav.

$a (8,4,1) \text{HN}_3^{-1/3} + b (6,2,1) \text{HN}^{\text{III}}\text{O}_2 \rightarrow c (10,6,1) \text{N}_2^0 + d (5,1,1) \text{N}_2^{\text{I}}\text{O} + e (7,3,1) \text{H}_2\text{O}$
Podmínky z pravidla A): Z bilance jader prvků (C, H, N) plynou tři různé podmínky R_1 – R_3 .
Podmínka z pravidla B): Odtud žádná podmínka neplyne, neboť rovnice není iontová.
Podmínka z pravidla C): Oxidační číslo mění pouze dusík. Bez dalšího předpokladu o rozdělení atomů dusíku mezi čtyři různé oxidační stavy nelze součty zvýšení a snížení oxidačních čísel (Σ_+ , Σ_-) vyjádřit a redox podmínku můžeme formulovat jedinečně takto: součet

oxidačních čísel atomů dusíku na levé straně rovnice činí $L_{ox} = -3a/3 + 3b = -a + 3b$, na pravé straně je $P_{ox} = 2d$, platí $L_{ox} = P_{ox}$. Odtud **čtvrtá** podmínka R_4 . Pro $n_{koef} = 5$ koeficientů tak máme $n = 4$ různé rovnice.

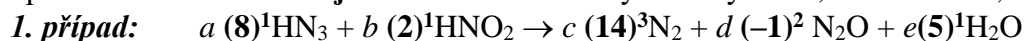
$R_1(H)$: $a + b - 2e = 0$ **$R_2(N)$:** $3a + b - 2c - 2d = 0$ **$R_3(O)$:** $2b - d - e = 0$ **R_4 :** $3b - a - 2d = 0$
Hodnota matice je $n_{vol} = 3$, potom $n_{vol} < n_{koef} - 1 = 4$, počet úprav je **neomezený** a k nalezení jedné z nich je třeba hodnoty **dvou** koeficientů zvolit. Z matice, či přímo z vazných podmínek vyznačené úpravy snadno najdete a přesvědčíte se, že volba jednoho koeficientu k úpravě rovnice nestačí. Komu chybí znalosti z matematiky, může postupovat dle pravidla D).

ÚPRAVY Z PRAVIDLA D)

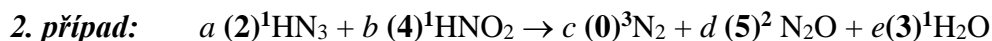


Dle pravidla D) je v případě $n < n_{koef}$ **obvykle** třeba $(n_{koef} - n)$ nezávislých podmínek doplnit (zde **jednu**), nebo $(n_{koef} - n + 1)$ koeficientů zvolit (zde **dva**). **1. krok:** Volme $a = 4$, $b = 3$, čímž zavádíme pátou různou podmínku $3a = 4b$. Levá strana rovnice je úplně určena, počet jader vodíku je **sedm** a z pohledu na pravou stranu rovnice plyne $e = 7/2$. Nalezené koeficienty vynásobíme dvěma a po prvním kroku máme: $a = 8$, $b = 6$, $e = 7$. Dále pokračujeme postupným doplňováním koeficientů **2. krok:** Na levé straně je určen počet jader kyslíku (12) a tedy $d = 12 - 7 = 5$. **3. krok:** Na levé straně rovnice je 30 jader dusíku a odtud snadno uzavřeme $c = 10$. Analogicky najdeme pro $a = 4$, $b = 2$ resp. $a = 1$, $b = 1$ zbývající dvě úpravy. Existence různých úprav pro každou volbu dvou koeficientů je i důkazem, že je zde vše skutečně tak, jak tomu dle pravidla D) **obvykle** bývá. Zvolíme-li více koeficientů než je přípustné (zde např. tři), můžeme je náhodně zvolit správně. Bude-li však jediný z nich nesprávný, rovnici neupravíme. Z většího počtu **formálně** správných úprav považujeme za „skutečně správnou“ tu, která odpovídá naší experimentální zkušenosti, což je úprava $a = 4$, $b = 2$, $c = 6$, $d = 1$, $e = 3$. Víme totiž, že dusík v HN_3 je oxidován výlučně na elementární dusík N_2 za současné redukce dusíku v HNO_2 na N_2O , což lze vyjádřit např. rovnicí $3a = 2c$. Ta je **pátou** různou (**čtvrtou** nezávislou) podmínkou, které bychom si při dostatečné znalosti chemie byli vědomi a správnou úpravu snadno našli. Zde jsme ji získali z „ad hoc“ zavedené podmínky $a = 2b$. Nicméně, skutečnému průběhu reakce může někdy odpovídat i větší počet formálně správných rovnic.

Volba více než jednoho koeficientu může dát i koeficienty nulové či záporné a úpravou získáme rovnici **jiné** reakce. Zvažme nyní volby $a = 8$, $b = 2$ a $a = 2$, $b = 4$.

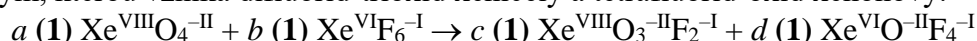


1. krok: Volíme $a = 8$, $b = 2$ a z bilance vodíku okamžitě plyne $e = 5$. **2. krok:** Na levé straně jsou definitivně určena **čtyři** jádra kyslíku, zatímco na pravé straně jich je ve vodě vázáno **pět**. Jediný způsob jak vyrovnat bilanci kyslíku bez narušení bilance vodíku spočívá v přesunu jedné molekuly N_2O na levou stranu a proto $d = -1$. **3. krok:** Z bilance dusíku uzavřeme $c = 14$ a po přepisu do standardního tvaru máme upravenou rovnici této reakce:



1. krok: Volíme $a = 2$, $b = 4$ a z bilance vodíku máme $e = 3$. **2. krok:** Z bilance kyslíku okamžitě plyne $d = 5$. **3. krok:** Jediná možnost jak vyrovnat bilanci dusíku bez narušení bilance zbývajících prvků je položit $c = 0$. Přepisem do standardního tvaru dostaneme tuto rovnici: $2HN_3 + 4HNO_2 \rightarrow 5N_2O + 3H_2O$. Jde o typ reakce zvaný synproporcionace, kdy určitý prvek (zde dusík) přechází z více oxidačních stavů do stavu jediného. Rovnice je dle pravidla D) již **jednoznačná**, neboť pro čtyři koeficienty plynou z pravidel A), C) čtyři různé podmínky a $n = n_{koef}$. Ačkoliv poslední dvě reakce nebyly (snad) dosud popsány, stěží s jistotou říci, že nelze najít podmínky, za nichž by probíhat mohly.

Příklad A3: Posuďme možnosti úpravy rovnice reakce oxidu xeničelého s fluoridem xenonovým, kterou vzniká difluorid-trioxid xeničelý a tetrafluorid-oxid xenonový.

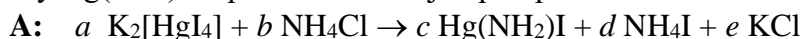


Z bilance xenonu, kyslíku a fluoru plynou **tři různé podmínky** $R_1 - R_3$:

$$\mathbf{R_1(Xe):} a + b - c - d = 0 \quad \mathbf{R_2(O):} 4a - 3c - d = 0 \quad \mathbf{R_3(F):} 3b - c - 2d = 0$$

Kyslík a fluor oxidační čísla nemění a jediným myslitelným oxidačně redukčním dějem je ten, kdy atom Xe^{VI} redukuje atom Xe^{VIII} do stavu Xe^{VI} , přičemž se sám oxiduje do stavu Xe^{VIII} . Přitom zůstávají počty atomů xenonu ve stavech Xe^{VI} , Xe^{VIII} stejné, o redox reakci proto nejde a z pravidla C) žádná podmínka neplyne. Rovněž pravidlo B) podmínku nedá (rovnice není iontová). Exaktně bychom zjistili, že hodnost matice soustavy je $n_{\text{vol}} = 3$, vazné podmínky $R_1 - R_3$ nezávislé, potom $n_{\text{vol}} = n_{\text{koef}} - 1$ a vyznačená úprava jediná možná. Snadno bychom ji volbou $d = 1$ z vazných podmínek našli. S případy, kdy pravidla A), B), C) poskytnou soubor lineárně nezávislých podmínek jako zde, se setkáme spíše výjimečně. Pro čtyři koeficienty máme tři různé podmínky ($n = 3 < n_{\text{koef}} = 4$). Vyjděme nyní z pravidla D), dle kterého je v případech $n < n_{\text{koef}}$ počet možných úprav **obvykle** neomezený, **někdy** je však rovnice i **jednoznačná** a k nalezení úpravy stačí **jeden** koeficient zvolit. Předpokládejme druhou možnost. Z rovnice je vidět, že výměnou atomu kyslíku za dva atomy fluoru mezi XeO_4 a XeF_6 vznikne po jedné molekule každého produktu a proto musí platit $a = b = c = d$. Volbou jednoho koeficientu (např. $c = 1$) pak dostaneme jedinou možnou standardní úpravu rovnice: $a = b = c = d = 1$.

Příklad A4: Reakcí tetrajodortuťnatanu didraselného $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ s NH_4Cl vzniká NH_4I , KCl a amid-jodid rtuťnatý $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{I}$. Upravme následující předpokládanou rovnici reakce **A**.

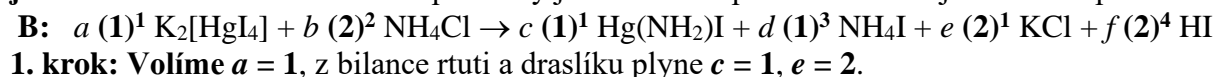


Oxidační čísla prvků se nemění, rovnice není iontová, z pravidel B), C) žádné podmínky neplynou. Pravidlo A) dá pro **pět** koeficientů ($n_{\text{koef}} = 5$) **šest** různých podmínek ($n = 6$).

$$\begin{array}{lll} \mathbf{R_1(K):} 2a - e = 0 & \mathbf{R_2(Hg):} a - c = 0 & \mathbf{R_3(I):} 4a - c - d = 0 \\ \mathbf{R_4(N):} b - c - d = 0 & \mathbf{R_5(H):} 2b - c - 2d = 0 & \mathbf{R_6(Cl):} b - e = 0 \end{array}$$

Exaktním postupem zjistíme, že hodnost matice soustavy je $n_{\text{vol}} = 5$. Potom $n_{\text{vol}} = n_{\text{koef}} = 5$, rovnici upravit **nelze** (soustava má jen triviální řešení $a = b = c = d = e = 0$).

Neumíme-li o hodnotě n_{vol} rozhodnout, můžeme vyjít z vazných podmínek a pravidla D), dle kterého v případě $n > n_{\text{koef}}$ rovnici **obvykle** upravit nelze, **někdy** však může být i jednoznačná a k nalezení úpravy stačí jeden koeficient zvolit. Předpokládejme druhou možnost, volme $a = 1$ a z podmínek R_1, R_2, R_6 plyne $b = 2, c = 1, e = 2$. Rovnice R_3, R_4, R_5 ale vedou ke třem různým hodnotám koeficientu d (**3, 1, 3/2**) a mohou tedy současně platit jen pro $a = b = c = d = e = 0$. Při chybné volbě „nulového koeficientu“ $a = 1$ pak soustava nemá žádné řešení (viz poznámku v příkladu A1 k „Rychlé úpravě z vazných podmínek“). To je ostatně zjevné již z pohledu na podmínky R_4, R_5 , které mohou být současně splněny jen pro $c = 0$. Z upravované rovnice potom musíme vypustit $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{I}$ a následně i $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Pak v ní ovšem nemůže figurovat ani draslík a jod, vypustíme NH_4I i KCl a máme „upravenou rovnici“ $0 = 0$. Proto je namístě zvážit, zda je rovnice **úplná**, neboť doplněním jedné reakční složky při zachování počtu vazných podmínek bude $n = n_{\text{koef}} = 6$ a rovnice se stane **jednoznačnou**. Zde schází mezi produkty jodovodík a úplnou rovnici **B** již snadno upravíme.



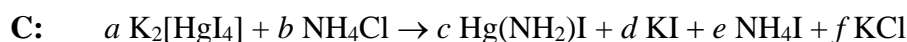
1. krok: Volíme $a = 1$, z bilance rtuti a draslíku plyne $c = 1, e = 2$.

2. krok: Z bilance chlóru máme $b = 2$.

3. krok: Z bilance dusíku plyne $d = 1$.

4. krok: Z bilance jódu uzavřeme $f = 2$. „Nevyužitá“ bilance vodíku může sloužit ke kontrole.

Nahradíme jodovodík v rovnici **B** jodidem draselným a upravme vzniklou rovnici **C**.



Oxidační čísla prvků se nemění, rovnice není iontová a z pravidla A) plyne pro $n_{\text{koef}} = 6$ koeficientů $n = 6$ různých podmínek R₁-R₆:

$$\text{R}_1(\text{K}): 2a - d - f = 0$$

$$\text{R}_2(\text{Hg}): a - c = 0$$

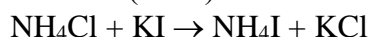
$$\text{R}_3(\text{I}): 4a - c - d - e = 0$$

$$\text{R}_4(\text{N}): b - c - e = 0$$

$$\text{R}_5(\text{H}): 2b - c - 2e = 0$$

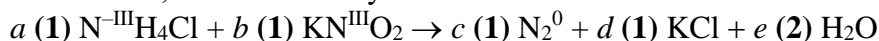
$$\text{R}_6(\text{Cl}): b - f = 0$$

Exaktním postupem najdeme $n_{\text{vol}} = 5$, potom $n_{\text{vol}} = n_{\text{koef}} - 1$, rovnice je **jednoznačná** a z upravené matice najdeme tuto řešení: $a = 0$, $b = 1$, $c = 0$, $d = -1$, $e = 1$ a $f = 1$. Složky K₂[HgI₄] a Hg(NH₂)I z upravované rovnice vypustíme ($a = c = 0$), jodid draselný převedeme s kladným znaménkem na opačnou stranu ($d < 0$) a získáme upravenou rovnici **jiné** reakce:



Vyjděme pouze z vazných podmínek a pravidla D), dle kterého stačí v případě $n = n_{\text{koef}}$ jeden koeficient zvolit a volme např. $e = 1$. Z rovnic R₄, R₅ okamžitě plyne $b = 1$, $c = 0$ a ze zbývajících rovnic snadno dopočteme $a = 0$, $d = -1$, $f = 1$. O riziku a důsledcích chybné volby „nulového koeficientu“ platí, co již bylo řečeno výše. Zde je jen z pohledu na podmínky R₄, R₅ jasné, že volba $c \neq 0$ je nepřijatelná.

Příklad A5: Upravme rovnici reakce chloridu amonného s dusitanem draselným, kterou vzniká elementární dusík, chlorid draselný a voda.



Z bilance jader dle pravidla A) plyne **pět** různých podmínek R₁-R₅. Oxidační číslo mění pouze dusík ($\text{N}^{\text{III}}, \text{N}^{\text{III}} \rightarrow \text{N}^0$) a pravidlo C) dá **šestou** podmínku. Oxidační číslo a atomů dusíku o **tři jednotky** roste a součet zvýšení oxidačních čísel je $\Sigma_+ = 3a$. Přitom b atomů dusíku oxidační číslo o **tři jednotky** snižuje a součet snížení oxidačních čísel činí $\Sigma_- = 3b$. Platí $\Sigma_+ = \Sigma_-$ a odtud redox podmínka R₆. Pro $n_{\text{koef}} = 5$ koeficientů máme $n = 6$ různých podmínek.

$$\text{R}_1(\text{N}): a + b - 2c = 0$$

$$\text{R}_2(\text{H}): 2a - e = 0$$

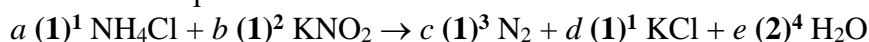
$$\text{R}_3(\text{Cl}): a - d = 0$$

$$\text{R}_4(\text{K}): b - d = 0$$

$$\text{R}_5(\text{O}): 2b - e = 0$$

$$\text{R}_6: a - b = 0$$

Exaktním postupem najdeme hodnotu matice $n_{\text{vol}} = 4$, potom $n_{\text{vol}} = n_{\text{koef}} - 1$, rovnice je jednoznačná a z upravené matice plyne jediná možná standardní úprava $a = b = c = d = 1$, $e = 2$. Vyjděme nyní pouze z vazných podmínek a pravidla D), dle kterého je rovnice v případě $n > n_{\text{koef}}$ **obvykle** neupravitelná, **někdy** však může být jednoznačná a stačí jeden koeficient zvolit. Předpokládejme druhý případ a volme $a = 1$. Z podmínek R₂, R₃, R₆ okamžitě plyne $b = d = 1$, $e = 2$, z R₁ uzavřeme $c = 1$ a „nepoužité“ rovnice R₄, R₅ mohou sloužit ke kontrole. I bez výpisu podmínek můžeme rovnici snadno upravit postupným doplňováním koeficientů např. takto:



1. krok: Volíme $a = 1$ a z bilance chlóru plyne $d = 1$.

2. krok: Z bilance draslíku máme $b = 1$.

3. krok: Z bilance dusíku plyne $c = 1$.

4. krok: Z bilance vodíku uzavřeme $e = 2$. Bilancí kyslíku pak můžeme provést kontrolu úpravy. Tým postup jsme mohli zahájit z poměru dvou koeficientů plynoucího z každé podmínky kromě podmínky R₁. To, že volba hodnoty jednoho koeficientu k provedení úpravy stačí, je zároveň důkazem jednoznačnosti rovnice.

3.3 PRÁCE S CHEMICKÝMI ROVNICEMI.

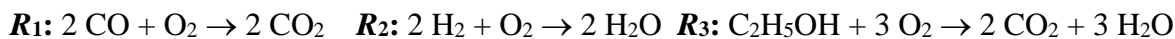
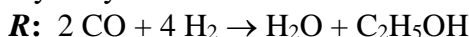
Standardní zápis rovnice neříká nic o složení soustavy po reakci, nebyla-li počáteční množství reaktantů stechiometrická. Například spalování methanu vyjadřuje tato standardní rovnice: $\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$. Reakce je nevratná (\rightarrow) a z rovnice plyne, že po spálení stechiometrické směsi, kde na 1 mol CH₄ připadaly 2 moly O₂, bude v soustavě pouze CO₂ a

H₂O v poměru látkových množství $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$. Byl-li v reakční směsi např. kyslík v nadbytku 30 %, lze rovnici přepsat v následující „rozvinuté“ nestandardní formě:

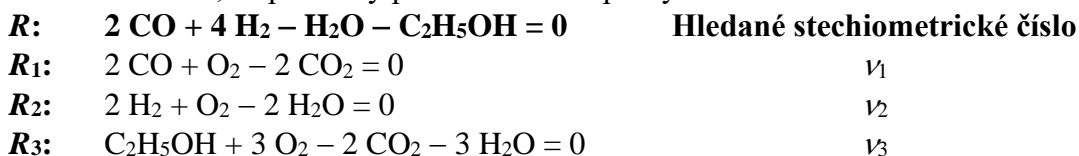
$\text{CH}_4 + 2,6 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 0,6 \text{ O}_2$. Odtud můžeme pro poměr látkových množství složek po reakci okamžitě psát: $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{O}_2) = 1 : 2 : 0,6 = 5 : 10 : 3$. Užití tohoto obratu při výpočtech z chemických rovnic je velmi výhodné.

S chemickými rovnicemi provádíme stejné operace jako s rovnicemi matematickými. Jediný rozdíl spočívá v odlišném informačním obsahu stran chemické rovnice, kde na levé straně figurují vždy reaktanty a na pravé produkty. Matematické rovnice $A + 2 B = C$ a $C = A + 2 B$ jsou například stejné. Půjde-li však o rovnice chemické, budou to rovnice reakcí **opačných** ($A + 2 B \rightarrow C$ a $C \rightarrow A + 2 B$). Násobení rovnice konstantou spočívá ve vynásobení stechiometrických koeficientů. Je-li konstanta záporná, převedeme záporné členy na opačnou stranu s kladným znaménkem, neboť ve standardním zápisu chemické rovnice figurují pouze kladné stechiometrické koeficienty. Násobíme-li číslem -1 , strany rovnice prostě zaměníme. Rovnice sčítáme (odečítáme) tak, že sečteme (odečteme) jejich levé a pravé strany. Bude-li jejich součet např. $A + 2 B \rightarrow C + B$, píšeme $A + B \rightarrow C$. Je-li rozdíl dvou rovnic např. $A + 2 B \rightarrow C - D$, píšeme $A + 2 B + D \rightarrow C$. Těmito operacemi často kombinujeme více rovnic s cílem získat rovnici určité jiné reakce. Obvykle se postupuje zkusmo a při větším počtu rovnic se snadno dostaneme do obtíží. Ukážeme exaktní postup, kterým lze rozhodnout, zda žádaná kombinace dílčích rovnic vůbec existuje a zároveň ji najít.

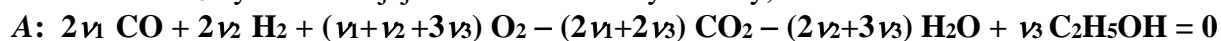
Máme vyjádřit rovnici syntézy ethanolu R kombinací rovnic dílčích reakcí $R_1 - R_3$.



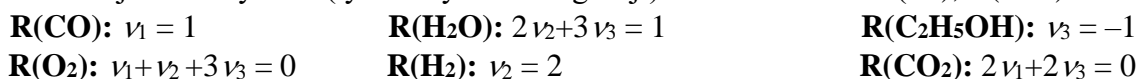
Potřebujeme tedy najít taková tzv. **stechiometrická čísla** dílčích reakcí ν_1, ν_2, ν_3 , aby platilo $R \equiv \nu_1 \cdot R_1 + \nu_2 \cdot R_2 + \nu_3 \cdot R_3$. Abychom se vyhnuli záměnám znamének, je lépe psát rovnice v anulovaném tvaru tak, že produkty převedeme se záporným znaménkem na levou stranu.



Rovnice $R_1 - R_3$ vynásobíme jejich stechiometrickými čísly, sečteme a dostaneme rovnici A:



Nyní porovnáme koeficient každé složky v rovnici A s koeficientem téže složky v rovnici R. Například koeficient u CO v rovnici A je $2\nu_1$, v rovnici R je **dvě** a odtud rovnice R(CO). Stejným způsobem dostaneme i rovnice R(H₂), R(H₂O) a R(C₂H₅OH). Koeficienty O₂ a CO₂ v rovnici R jsou rovny nule (tyto látky v ní nefigurují) a odtud rovnice R(O₂), R(CO₂).



Pro tři neznámé ν_1, ν_2, ν_3 ($n_v = 3$) máme **nehomogenní** soustavu šesti rovnic, z nichž jsou tři nezávislé, neboť hodnota matice soustavy je $n_{vol} = 3$. Protože $n_{vol} = n_v$, soustava má **jediné** řešení ($\nu_1 = 1, \nu_2 = 2, \nu_3 = -1$) dané přímo rovnicemi R(CO), R(H₂), R(C₂H₅OH) a rovnicí syntézy ethanolu vyjádříme jako $R \equiv R_1 + 2 \cdot R_2 - R_3$. Zde jsme mohli řešení „odezřít“ již z rovnic R a $R_1 - R_3$, neboť CO, H₂ a C₂H₅OH figurují v souboru dílčích rovnic jen jednou. Kdyby v něm ale byly všechny látky zastoupeny vícekrát, je popsán exaktní postup nejspolehlivější cestou k cíli. Pro $n_{vol} > n_v$ by soustava řešení **neměla** (žádaná kombinace dílčích reakcí by neexistovala). Kdyby zde např. platilo $n_{vol} = 4$, pak bychom zvážili, zda nelze vhodnou čtvrtou dílčí reakci doplnit a přejít k případu $n_{vol} = n_v = 4$.

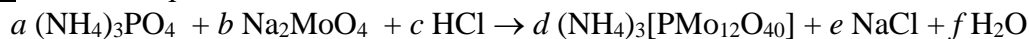
3.4 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Při sledování postupů úprav si koeficienty do upravovaných rovnic průběžně doplňujte.

Příklad 1

Upravme rovnici reakce fosforečnanu triamonného, molybdenanu sodného a chlorovodíku, kterou vznikají dodekamolybdenanofosforečnan triamonný, chlorid sodný a voda.

Řešení: Dle zadání píšeme:



1. Oxidační čísla prvků se nemění, rovnice není iontová, z pravidel B), C) žádné podmínky neplynou. Balance sedmi prvků dá **šest** různých rovnic ($n = 6$), neboť balance N a P jsou stejné ($a = d$). Hledáme **šest** koeficientů ($n_{\text{koef}} = 6$) a tedy $n = n_{\text{koef}}$. Rovnice je dle pravidla D) jednoznačná a stačí jeden koeficient zvolit.

2. Volíme $d = 1$. Na pravé straně je určen počet jader P (1), Mo (12) a odtud $a = 1$, $b = 12$.

3. Na levé straně je určen počet jader Na (24) a proto $e = 24$.

4. Na pravé straně je určen počet jader Cl (24) a proto $c = 24$.

5. Na levé straně je určen počet jader H (36) a z balance vodíku uzavřeme $f = 12$.

Závěr: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 12 \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 24 \text{HCl} \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 24 \text{NaCl} + 12 \text{H}_2\text{O}$

Poznámka: Volba koeficientu b , d nebo e dá přímo dva koeficienty další a je nejvýhodnější: ($b \rightarrow d, e$), ($d \rightarrow a, b$), ($e \rightarrow b, c$). Volba a nebo c dá jen koeficient jeden: ($a \rightarrow d$), ($c \rightarrow e$).

Příklad 2

Upravte rovnici reakce arsenu s kyselinou dusičnou, kterou vzniká oxid dusnatý a kyselina trihydrogenarseničná.

Řešení: Dle zadání píšeme: $a \text{As} + b \text{HNO}_3 \rightarrow c \text{H}_3\text{AsO}_4 + d \text{NO}$.

1. Rovnice není iontová, balance čtyř prvků dá **čtyři** různé podmínky, **pátá** podmínka plyne z pravidla C), neboť arsen a dusík mění oxidační čísla ($\text{As}^0 \rightarrow \text{As}^{\text{V}}$, $\text{N}^{\text{V}} \rightarrow \text{N}^{\text{II}}$) a pro $n_{\text{koef}} = 4$ koeficienty máme $n = 5$ různých podmínek. Potom $n > n_{\text{koef}}$ a dle pravidla D) rovnici obvykle nelze upravit, někdy však může být i jednoznačná.

2. Předpokládejme druhou možnost a vyjděme z redox podmínky. Oxidační číslo a atomů As o **pět jednotek** roste a součet zvýšení oxidačních čísel je $\Sigma_+ = 5a$. Oxidační číslo b atomů N o **tři jednotky** klesá a $\Sigma_- = 3b$. Platí $\Sigma_+ = \Sigma_-$, potom $a = 3b$, volíme $a = 3$ a máme $b = 5$.

3. Na levé straně jsou určeny počty všech jader a odtud plyne $c = 3$, $d = 5$.

4. Na pravé straně je však o čtyři jádra vodíku a dvě jádra kyslíku více, což bez zavedení další reakční složky nelze napravit. Rovnice je zjevně neúplná a na levé straně schází dvě molekuly vody H_2O , která je třetím reaktantem.

Závěr: $3 \text{As} + 5 \text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5 \text{NO}$

Poznámka: Exaktně bychom našli, že $n_{\text{vol}} = n_{\text{koef}} = 4$ a rovnici upravit nelze. Zde jsme ukázali, že pravidlo A) a podmínku $a = 3b$ z pravidla C) nelze současně splnit a rovnici upravit.

Příklad 3

Upravte tuto rovnici reakce hexakynoželeznatanu tetradaselného s H_2SO_4 a vodou:



Řešení: **1.** Jde o neiontovou obyčejnou rovnici, hledáme **sedm** koeficientů ($n_{\text{koef}} = 7$). Balance sedmi prvků dle pravidla A) dá **sedm** různých podmínek ($n = 7$). Potom $n = n_{\text{koef}}$ a rovnice je jednoznačná.

2. Volme $a = 1$, čímž je určen celkový počet jader K (4), Fe (1), C (6), N (6) a z pohledu na pravou stranu okamžitě plyne $d = 2$, $e = 1$, $f = 3$, $g = 6$.

3. Na pravé straně je určen počet skupin SO_4 (6), v nichž je vázána veškerá síra, a proto $b = 6$.

4. Na pravé straně je určen počet jader H (24) a z balance vodíku snadno uzavřeme $c = 6$.

Závěr: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{CO}$

Poznámka: Z pouhého pohledu na upravovanou rovnici a bilanci jader K, Fe, C, N plyne postupný poměr koeficientů $a : d : e : f : g = 1 : 2 : 1 : 3 : 6$, dle kterého píšeme:



Dohledání koeficientů b, c z balance síry a vodíku je již elementární záležitostí.

Příklad 4

Upravte rovnici redukce jodičnanu hydrogensířičitanem, kterou vzniká jodid, síran a reakční směs se stává kyselejší.

Řešení: Dle zadání píšeme: $a \text{ IO}_3^- + b \text{ HSO}_3^- \rightarrow c \text{ I}^- + d \text{ SO}_4^{2-} + e \text{ H}^+$

1. Hledáme **pět** koeficientů ($n_{\text{koef}} = 5$). Rovnice je iontová, z balance čtyř prvků a pravidla B) plyne **pět** různých podmínek. Všechna síra a jod mění oxidační čísla ($\text{S}^{\text{IV}} \rightarrow \text{S}^{\text{VI}}, \text{I}^{\text{V}} \rightarrow \text{I}^{-1}$) a z pravidla C) máme **šestou** podmínku ($n = 6$). Potom $n > n_{\text{koef}}$, kdy dle pravidla D) rovnici **obvykle** nelze upravit, **někdy** však může být i jednoznačná.

2. Předpokládejme druhou možnost a zvolme jeden koeficient, např. $b = 3$. Z pohledu na pravou stranu rovnice okamžitě plyne $c = 1, d = 3, e = 3$.

3. Na pravé straně je určen celkový náboj (-4) a odtud uzavřeme $a = 1$. Bilancí kyslíku můžeme úpravu zkontrolovat.



Poznámka: K úpravě rovnice stačila volba jednoho koeficientu, což je i důkaz, že je vskutku jednoznačná. Při úpravě jsme též mohli vyjít z redox podmínky, kterou jsme zde ani nepsali.

Příklad 5

Upravte rovnici oxidace thiosíranu chlorem, která probíhá v alkalickém prostředí za vzniku chloridu, síranu a vody.

Řešení: Dle zadání píšeme: $a \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} + b \text{ Cl}_2 + c \text{ OH}^- \rightarrow d \text{ Cl}^- + e \text{ SO}_4^{2-} + f \text{ H}_2\text{O}$

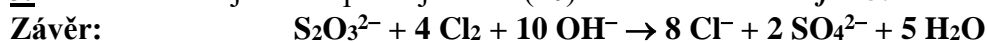
1. Hledáme **šest** koeficientů ($n_{\text{koef}} = 6$). Rovnice je iontová a balance čtyř prvků s pravidlem B) dají **pět** různých podmínek. Oxidační čísla chloru a síry se mění, z pravidla C) plyne **šestá** podmínka ($n_{\text{koef}} = 6$), potom $n = n_{\text{koef}}$ a rovnice je jednoznačná.

2. Vyjděme z redox podmínky: **2b** atomů chloru se redukuje o **jeden** stupeň a součet snížení oxidačních čísel je $\Sigma_- = 2b$. Oxidační stavy atomů síry v iontu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jsou $\text{S}^{-\text{II}}, \text{S}^{\text{VI}}$, na pravé straně je všechna síra ve stavu S^{VI} . Tedy pouze **a** atomů síry oxidační číslo o **osm** jednotek zvyšuje a $\Sigma_+ = 8a$. Platí $\Sigma_+ = \Sigma_-$, potom $a / b = 1 / 4$, volíme $a = 1$ a dle zlomku píšeme $b = 4$.

3. Tím je určen počet jader S (2), Cl (8) a odtud $d = 8, e = 2$.

4. Na pravé straně je určen celkový náboj (-12) a proto položíme $c = 10$.

5. Na levé straně je určen počet jader H (10) a odtud uzavřeme $f = 5$.



Poznámka: Ke správné redox podmínce dojdete, i tak, připíšete-li atomům síry v aniontu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ **průměrné** oxidační číslo $+ \text{II}$, které jim formálně náleží. Potom oxidační číslo **2a** atomů síry roste o dvě jednotky a součet zvýšení oxidačních čísel je i zde $\Sigma_+ = 8a$.

Příklad 6

Zahříváním dusičnanu draselného a síranu chromitého s uhličitanem sodným vzniká dusitan draselný, chroman sodný, síran sodný a oxid uhličitý. Upravme rovnici reakce.

Řešení: Dle zadání je třeba upravit tuto rovnici:



1. Hledáme **sedm** koeficientů ($n_{\text{koef}} = 7$). Z balance sedmi prvků dostaneme **šest** různých podmínek (balance K a N je stejná: $a = d$). Dusík a chrom mění oxidační čísla, pravidlo C) dá **sedmou** redox podmínku ($n = 7$), potom $n = n_{\text{koef}}$ a rovnice je jednoznačná.

2. Vyjdeme z redox podmínky. Oxidační číslo zvyšuje $2b$ atomů chromu o tři jednotky ($\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$) a $\Sigma_{+} = 6b$. Oxidační číslo snižuje a atomů dusíku o dvě jednotky ($\text{N}^{\text{V}} \rightarrow \text{N}^{\text{III}}$) a $\Sigma_{-} = 2a$. Platí $\Sigma_{+} = \Sigma_{-}$, odtud $a/b = 3/1$, volíme $a = 3$ a dle zlomku píšeme $b = 1$.

3. Na levé straně je určen počet jader K (3), N (3), Cr (2) a skupin SO_4 (3). Z pohledu na pravou stranu plyne $d = 3$, $e = 2$ a $f = 3$.

4. Na pravé straně je určen počet jader Na (10) a odtud $c = 5$.

5. Na levé straně je určen počet jader C (5) a odtud uzavíráme $g = 5$.

Závěr: $3 \text{KNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3 \text{KNO}_2 + 2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \text{CO}_2$

Poznámka: Tuto jednoznačnou redox rovnici lze upravit pouze z pravidla A) volbou jednoho koeficientu, což si můžete vyzkoušet. Úpravy z redox podmínky jsou však obvykle rychlejší.

Příklad 7

Jest upravit rovnici popisující výrobu vodíku štěpením methanu vodní parou za současného spalování části methanu. Kromě vodíku jsou dalšími produkty oxid uhelnatý a oxid uhličitý.

Řešení: Dle zadání píšeme: $a \text{CH}_4 + b \text{H}_2\text{O} + c \text{O}_2 \rightarrow d \text{H}_2 + e \text{CO} + f \text{CO}_2$.

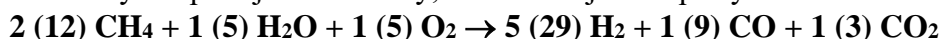
1. Rovnice není iontová, bilance tří prvků dá **tři** různé podmínky, **čtvrtá** podmínka plyne z pravidla C), neboť všechny prvky mění oxidační čísla ($\text{C}^{-\text{IV}} \rightarrow \text{C}^{\text{II}}, \text{C}^{\text{IV}}$, $\text{H}^{\text{I}} \rightarrow \text{H}^0$, $\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{-\text{II}}$) a pro $n_{\text{koef}} = 6$ koeficientů máme $n = 4$ různé podmínky. Potom $n < n_{\text{koef}}$, počet možných úprav rovnice je dle pravidla D) **obvykle** neomezený, **někdy** však může být i jednoznačný.

2. Předpokládejme první případ. Pak je dle pravidla D) k nalezení jedné úpravy **obvykle** třeba $(n_{\text{koef}} - n + 1)$ koeficientů zvolit (zde **tři**). Volme např. $b = c = e = 1$. Na levé straně je určen počet jader O (3) a odtud $f = 1$.

3. Na pravé straně je určen počet jader C (2) a tedy i $a = 2$.

4. Na levé straně je určen počet jader H (10), odtud uzavřeme $d = 5$ a jedna z možných úprav rovnice je $a = 2$, $b = c = 1$, $d = 5$, $e = f = 1$. 3. Z volby $b = c = 5$, $e = 9$ získáme stejným způsobem úpravu další: $a = 12$, $b = c = 5$, $d = 29$, $e = 9$, $f = 3$.

Závěr: Počet možných úprav je neomezený, dvě z nich jsou např. tyto:



Poznámka: Ze dvou různých voleb tří koeficientů jsme získali dvě různé úpravy rovnice. To je zároveň důkazem, že je vše skutečně tak, jak tomu dle pravidla D) „obvykle“ bývá. Z matice soustavy čtyř podmínek ($n = 4$), které jsme zde ani nepsali, bychom zjistili, že pouze tři z nich jsou nezávislé ($n_{\text{vol}} = 3$). Dalšíh dvou nezávislých podmínek je pak třeba, aby platilo $n_{\text{vol}} = n_{\text{koef}} - 1 = 5$, což je k nalezení jedné určité úpravy nezbytné. To jsme dosáhli volbou tří koeficientů (např. $b = c = e = 1$), odkud máme tři podmínky ($b = c$, $b = e$, $c = e$), z nichž jsou však pouze dvě nezávislé (každá z nich plyne ze dvou zbývajících). Tato reakce skutečně probíhá, v závislosti na počátečním složení reakční směsi a dalších podmínkách, s různou stechiometrií. Chemické zkušenosti tak vyhovuje i více možných úprav rovnice (jsou správné) a z dalšího příkladu budou zjevné praktické důsledky této skutečnosti.

4 Složení látek a jejich soustav.

Složení soustavy látek lze udat výčtem množství všech jejích složek, tj. extenzívními údaji závislými na velikosti soustavy. Průběh chemické reakce je však především určen poměry absolutních množství složek vůči velikosti soustavy (jejich koncentracemi), a proto složení soustav s výhodou vyjadřujeme pomocí různých koncentračních veličin, které jsou intenzívní a na velikosti soustavy nezávislé.

4.1 KONCENTRAČNÍ VELIČINY.

Molární (též látkový) zlomek látky A x_A nebo $x(A)$ je definován rovnicí **16**, kde n_A (mol) je látkové množství látky A v soustavě a $n_s = \sum n_i$ je součet látkových množství všech složek - tj. celkové látkové množství soustavy.

$$x_A = n_A / n_s = n_A / \sum n_i \quad \mathbf{16}$$

Součet molárních zlomků všech látek v soustavě přítomných je tedy z definice **roven jedné**. V jiném smyslu hovoříme i o molárním zlomku prvku v určité látce či molárním zlomku sloučeniny v určité látce vázané. Například v čisté kyselině dihydrogensírové je molární zlomek atomů síry x_S roven 1/7. Přitom za soustavu považujeme molekulu H_2SO_4 , neboť v čisté kyselině jiné molekuly nejsou. Obdobně v čisté modré skalici $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ bude molární zlomek bezvodého síranu měďnatého 1/6 a molární zlomek vody 5/6. Ačkoliv je význam těchto molárních zlomků formální (S, $CuSO_4$, H_2O v uvedených látkách jako samostatná chemická individua neexistují), při stechiometrických výpočtech jich s výhodou užíváme. Molární zlomek je plně určen složením soustavy a nezávisí na teplotě.

Hmotnostní zlomek látky A w_A nebo $w(A)$ je definován rovnicí **17**, kde m_A je hmotnost látky A v soustavě obsažené a $m_s = \sum m_i$ je celková hmotnost soustavy.

$$w_A = m_A / m_s = m_A / \sum m_i \quad \mathbf{17}$$

Hodnoty hmotnostních zlomků jsou určeny složením soustavy a jejich součet je **roven jedné**. Pro hmotnostní zlomek prvku A v látce o relativní molekulové hmotnosti M platí:

$$w_A = a \cdot M_A \cdot u / M \cdot u = a \cdot M_A / M$$

Zde a značí počet atomů prvku A v molekule vázaných, M_A je jeho relativní atomová hmotnost a u je atomová hmotnostní jednotka. Hmotnostní zlomek síry v čisté kyselině dihydrogensírové tedy bude $w_S = M(S) / M(H_2SO_4) = 0,3269$ a hmotnostní zlomek H_2O v $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ činí $w(H_2O) = 5 \cdot M(H_2O) / M(CuSO_4 \cdot 5 H_2O) = 0,36076$, odkud též plyne $w(CuSO_4) = 1 - w(H_2O) = 0,63924$.

Bez důkazu uvedeme vztah pro výpočet hmotnostního zlomku prvku A ve směsi různých látek, který přímo plyne z rovnice 17. Nechť směs obsahuje různé látky, přičemž absolutní hmotnost každé z nich je m_i . Pro celkovou hmotnost soustavy pak platí $m_s = \sum m_i$. Hmotnostní zlomek prvku A v i-té látce budiž $w(A)_i$. Pro jeho hmotnostní zlomek v celé soustavě $w(A)$ bude platit vztah 18, kde w_i označuje hmotnostní zlomek i-té látky v soustavě.

$$w(A) = \sum m_i \cdot w(A)_i / \sum m_i = \sum w_i \cdot w(A)_i \quad \mathbf{18}$$

K popisu složení směsí tuhých látek a související výpočty se používá hmotnostních zlomků téměř vždy, výjimečně pak zlomků molárních.

Objemový zlomek látky A ϕ_A nebo $\phi(A)$ je definován rovnicí **19**, kde V_A je objemové množství (objem) látky A do soustavy přidané a V_s je **výsledný** (skutečný) objem soustavy.

$$\phi_A = V_A / V_s \quad \mathbf{19}$$

Součet objemových zlomků všech složek, zejména u kapalných soustav, nemusí být roven jedné, neboť součet objemů látek před jejich smísením ΣV_i se od výsledného objemu V_s může značně lišit. Při $V_s > \Sigma V_i$ jde o objemovou expanzi, v opačném případě hovoříme o objemové kontrakci. Čím přesněji platí $V_s = \Sigma V_i$, tím více se součet objemových zlomků blíží jedničce. Smísíme-li například $V_A = 2$ l kapaliny A s $V_B = 3$ l kapaliny B za vzniku $V_s = 4,9$ l směsi, došlo k objemové kontrakci, $\phi_A = 2/4,9$, $\phi_B = 3/4,9$ a $\phi_A + \phi_B > 1$. Hodnoty objemových zlomků dále obecně závisí na teplotě.

Vynásobením dosud definovaných koncentračních veličin (zlomků) faktorem 10^2 získáme příslušná **procenta** (%), násobením číslem 10^3 převádíme údaj na **promile** (‰), násobením faktory 10^6 a 10^9 získáme **ppm** resp. **ppb**. Hovoříme pak o molárních, hmotnostních a objemových procentech, či dalších zde jmenovaných poměrných veličinách (promile, ppm, ppb). V textu užíváme značek (n/n), (m/m) a (V/V), které v tomto pořadí označují molární (látkovou), hmotnostní a objemovou poměrnou veličinu (% , ppm atd.). Tedy: % (V/V) jsou objemová procenta a symbol ppm (m/m) čteme jako „hmotnostní ppm“. Obecně lze doporučit práci především v termínech zlomků a jejich násobky používat jen tehdy, jsou-li hodnoty zlomků příliš malé. Této zásady se budeme přidržovat v celém textu.

Látková (též molární) koncentrace látky A c_A nebo $c(A)$ je definována rovnicí **20**, kde n_A (mol) je látkové množství látky A a V_s (m^3) je objem soustavy.

$$c_A = n_A / V_s \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \quad \mathbf{20}$$

Hlavní jednotkou je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, v praxi se však téměř výlučně používá povolené vedlejší jednotky $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Silně vžitý je i termín **molarita**, kterým se automaticky rozumí molární koncentrace udaná v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Pro molaritu bylo užíváno též zvláštního symbolu $c_M(A) = 10^{-3} \cdot c_A$. Často se lze setkat s dalším symbolem molarity - M. Je-li roztok látky A označen jako 2 M, jsou v jednom litru roztoku obsaženy právě 2 moly látky A a běžně hovoříme o dvoumolárním roztoku. Zde budeme látkovou koncentraci zásadně vyjadřovat **v molech na litr**. Bude-li třeba v obecných vztazích vyjádřit objem soustavy v litrech, vyznačíme tuto skutečnost následovně: $V_s(l)$. Přitom si jsme vědomi, že současně platí $V_s(l) = 10^3 \cdot V_s$ (viz též kap. 1.1). Hodnoty molárních koncentrací závisí na teplotě, což je při přesné práci třeba brát v úvahu.

Molalita roztoku látky A M_A je definována rovnicí **21**, kde n_A (mol) je látkové množství látky A a m_r (kg) je hmotnost rozpouštědla.

$$M_A = n_A / m_r \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \mathbf{21}$$

Výhodou této koncentrační veličiny je její nezávislost na teplotě. Ve zředěných vodných roztocích, jejichž hustota se blíží hustotě čisté vody, se molalita rozpuštěné látky blíží její látkové koncentraci. Narozdíl od molární koncentrace molalita nepodává bezprostřední informaci o látkovém množství rozpuštěné látky v jednotce objemu roztoku.

Hmotnostní koncentrace látky A $c_m(A) = m_A / V_s$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) udává hmotnost rozpuštěné látky v jednotce objemu roztoku. Častěji se vyjadřuje ve vedlejších jednotkách $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} = \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Její hodnota závisí na teplotě.

Ekvivalentová či valová koncentrace (zvaná též **normalita**) je u nás dnes téměř nepoužívanou mimosystémovou koncentrační veličinou. Více se s ní setkáváme v anglosaské literatuře, do konce 70. let byla hojně užívána i v literatuře české. Je proto účelné se s ní seznámit. K tomu je třeba nejprve definovat **chemický ekvivalent**.

Definice: Chemický ekvivalent určité sloučeniny či prvku je formálním v -tým dílem molekuly (atomu) uvažované látky. Číslo v je dáno buď počtem elektronů přijatých či odevzdaných touto molekulou (atomem) při dané oxidačně redukční reakci, anebo úhrnným nábojem

kationtů, které molekula vyměnila při uvažované reakci jiného než oxidačně redukčního typu. Chemický ekvivalent iontu je formálním **v-tým** dílem iontu, kde číslo **v** je pro oxidačně redukční a neutralizační reakce dáno stejným způsobem jako v předešlém případě. Pro jiné reakce je rovno přímo náboji iontu (bez ohledu na znaménko).

Jednomu molu ekvivalentů určité látky pak byl připsán název **val**. Valovou koncentraci látky A $c_E(A)$ definuje rovnice 22, kde je zároveň zachycen vztah mezi $c_E(A)$ a molární koncentrací c_A . Symbol $n_E(A)$ (val) označuje látkové množství chemických ekvivalentů látky A.

$$c_E(A) = n_E(A) / V_s = c_A \cdot \nu \quad (\text{val} \cdot \text{m}^{-3}) \quad 22$$

Valová koncentrace vyjádřená ve **valech na litr** se běžně označovala jako **normalita** a používal se pro ni symbol N. Roztok o koncentraci tři valy na litr (3 N roztok) se nazýval roztokem třinormálním. Vidíme, že pojem val určité látky nemusí být často jednoznačný, není-li řečeno, do jaké reakce ona látka vstupuje. Například mangan Mn^{VII} může v závislosti na podmínkách přecházet na Mn^{V} nebo Mn^{II} . V prvním případě atom manganu formálně přijímá dva a v druhém pět elektronů. V rovnici 22 tomu odpovídají čísla $\nu = 2$ a $\nu = 5$. Jednomolární roztok Mn^{VII} tak bude v první reakci dvounormální a v druhé pětinnormální.

4.2 PŘEPOČTY KONCENTRAČNÍCH VELIČIN.

Při výpočtech je často třeba různé koncentrační veličiny navzájem převádět. Shrneme zde vztahy spojující molární koncentraci látky A c_A ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) s ostatními koncentračními údaji. Z nich snadno získáte vztahy mezi libovolným párem veličin, nicméně si je zkuste sami odvodit z definičních rovnic 17 až 22. U některých veličin vyznačíme i jejich jednotky, neboť právě zde vzniká mnoho chyb. Zdůrazněme: Ve všech vztazích je molární koncentrace c_A v jednotkách **mol·l⁻¹**.

Převod molárního zlomku $x_A \rightarrow c_A$:
$$c_A = \frac{x_A}{V_s(1)} \cdot \sum m_i / M_i = \frac{x_A}{V_s(1)} \cdot \sum V_i / V_{mi} \quad 23$$

$V_s(1)$ je objem soustavy v litrech, m_i hmotnost i-té složky a M_i její molární hmotnost. V_i je objem **čisté** i-té složky do soustavy přidáné a V_{mi} její molární objem.

Převod hmotnostního zlomku $w_A \rightarrow c_A$:
$$c_A = \rho_s \cdot w_A / M_A \quad 24$$

ρ_s ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) je hustota roztoku a M_A ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) molární hmotnost rozpuštěné látky A.

Převod objemového zlomku $\varphi_A \rightarrow c_A$:
$$c_A = \varphi_A \cdot \rho_A / M_A \quad 25$$

ρ_A ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) je hustota **čisté** látky A a M_A ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) je její molární hmotnost.

Převod molality $M_A \rightarrow c_A$:
$$c_A = \rho_s \cdot M_A / (1 + M_A \cdot M_A) \quad 26$$

ρ_s je hustota roztoku (**kg·l⁻¹**) a M_A molární hmotnost látky A (**kg·mol⁻¹**).

Převod hmotnostní koncentrace $c_m(A) \rightarrow c_A$:
$$c_A = c_m(A) / M_A \quad 27$$

$c_m(A)$ je hmotnostní koncentrace látky A (**g·l⁻¹**) a M_A její molární hmotnost (**g·mol⁻¹**).

4.3 STANOVENÍ SUMÁRNÍHO VZORCE LÁTKY ZE ZNÁMÉHO SLOŽENÍ.

Mějme látku složenou z prvků A, B a C, jejíž sumární (též stechiometrický či empirický) vzorec zapíšeme jako $A_x B_y C_z$. Analýza poskytla hmotnostní zlomky prvků w_A , w_B a w_C . Máme nalézt stechiometrické koeficienty x , y a z . Jejich postupný poměr $x : y : z$ musí odpovídat poměru látkových množství $n_A : n_B : n_C$, v nichž jsou prvky v látce vázány. Hmotnost prvku A m_A ve vzorku látky o hmotnosti m činí $m_A = w_A \cdot m$ a pro látkové množství prvku A můžeme psát $n_A = m_A / M_A = w_A \cdot m / M_A$, kde M_A je molární hmotnost prvku A. Obdobně vyjádříme látkové množství prvků B a C, sestavíme postupný poměr, který krátíme

hmotností vzorku m a molární hmotnosti prvků M nahradíme jejich relativními atomovými hmotnostmi M , neboť $M = M \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tak získáme konečný vztah **28**:

$$x : y : z = \frac{w_A}{M_A} : \frac{w_B}{M_B} : \frac{w_C}{M_C} \quad \mathbf{28}$$

Po vyčíslení zlomků poměr vyjádříme nejmenšími celými čísly, která budou hledanými koeficienty. Pozor! Empirický vzorec udává jen poměry počtu atomů, v jakých jsou prvky ve sloučenině vázány a nemusí být totožný se vzorcem molekulovým, který říká, jaké jsou počty atomů prvků v jedné molekule. Například hmotnostní zlomky prvků v boranu BH_3 a diboranu B_2H_6 budou stejné a přepíšeme jim stejný empirický vzorec $\{\text{BH}_3\}$, který se píše do složených závorek, je-li třeba zdůraznit, že jde o vzorec empirický. Naproti tomu, v případě vody je empirický $\{\text{H}_2\text{O}\}$ a molekulový vzorec H_2O stejný. O molekulovém vzorci lze často rozhodnout až na základě hodnoty molární hmotnosti látky. Nalezneme-li ovšem empirický vzorec jistého uhlovodíku $\{\text{CH}_3\}$, jedná se zjevně o ethan molekulového vzorce C_2H_6 , neboť vysoce reaktivní methylové radikály $\cdot\text{CH}_3$ nejsou za normálních podmínek schopny samostatné existence. Není-li stechiometrický vzorec totožný se vzorcem molekulovým, potom charakterizuje tzv. vzorcovou jednotku látky. Například vzorcovou jednotkou křemene je hypotetická molekula SiO_2 , neboť krystal křemene je jedinou molekulou, ve které jsou vzorcové jednotky vzájemně spojeny chemickou vazbou.

Pamatujme si další užitečný obrat. Mějme látku A_xB_y , jejíž molekula váže z molekul vody. Sumární vzorec lze napsat jako $\text{A}_x\text{B}_y(\text{H}_2\text{O})_z$. Známe-li hmotnostní zlomky prvků A, B a vody, určíme popsáním postupem koeficienty x , y a z . Stechiometrický vzorec pak správně zapíšeme jako $\text{A}_x\text{B}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. V rovnici **28** tak hraje prvek C roli vody a M_C je její relativní molekulová hmotnost. Tedy: Uvažovanými základními komponentami sloučenin nemusí být jen atomy prvků, ale mohou to být i molekuly různých látek, které jsou v dané sloučenině vázány v definovaných stechiometrických poměrech.

4.4 KAPALNÉ SOUSTAVY.

4.4.1 PŘÍPRAVA A SMĚŠOVÁNÍ ROZTOKŮ.

Práce s roztoky zahrnuje jejich přípravu, úpravy a směšování. Je třeba umět vypočítat, jak roztok určitého složení připravit a jak jej různé následné operace změnit. Výpočty vycházejí z hmotnostní bilance rozpuštěných látek a rozpouštědla, přičemž je třeba mít na paměti, že nerozpustné látky (nečistoty) **nejsou součástí roztoku** a jejich hmotnost do hmotnosti roztoku nezapočítáváme. Tedy: Rozpuštěním 10 g tuhé látky o hmotnostním zlomku nerozpustných nečistot $w_{\text{neč}} = 0,05$ vzroste hmotnost roztoku pouze o 9,5 g.

Omezme se nyní na **nenasyčené roztoky**, kdy jsou všechny látky zcela rozpuštěny. Pro hmotnostní bilanci každé rozpuštěné látky (zde např. látky A) lze psát tzv. směšovací rovnici **29** a výsledná hmotnost roztoku m je dána rovnicí **30**, kde m_i jsou hmotnosti **všech** komponent (i rozpouštědla), z nichž výsledný roztok vznikl.

$$m \cdot w(A) = \sum m_i \cdot w(A)_i \quad \mathbf{29}$$

$$m = \sum m_i \quad \mathbf{30}$$

Symbol $w(A)$ značí hmotnostní zlomek látky A ve výsledném roztoku a levá strana rovnice **29** má význam hmotnosti čisté látky A v roztoku obsažené. Ta musí být rovna součtu hmotností látky A obsažené v komponentách roztok tvořících – tj. $\sum m_i \cdot w(A)_i$, kde m_i je hmotnost i -té komponenty a $w(A)_i$ hmotnostní zlomek látky A v ní obsažené. Tedy: Rozpuštěním m_i g **čisté** látky A vzrostou o tutéž hodnotu jak hodnota m , tak hodnota $m \cdot w(A)$, neboť pro čistou látku A je $w(A)_i = 1$. Přídavek m_i g jiné komponenty látku A **neobsahující** (čisté rozpouštědlo, roztok jiné látky, jiná rozpustná tuhá látka), vzroste o tutéž hodnotu hodnota m , hodnota

$m \cdot w(\mathbf{A})$ se však nezmění, neboť $w(\mathbf{A})_i = 0$. Odstraníme-li odpařením či vymražením m_i g čistého rozpouštědla, hodnota $m \cdot w(\mathbf{A})$ zůstane stejná, hodnotu m_i ale musíme odečíst od konečné hmotnosti roztoku m .

Obsahuje-li roztok $n - 1$ rozpouštěných látek (tedy n včetně rozpouštědla), lze napsat n bilančních rovnic typu 29. Pokud známe pro všechny látky data analogická veličinám m_i a $w(\mathbf{A})_i$ v bilanci látky \mathbf{A} (29), snadno z nich vypočteme jejich hmotnostní zlomky ve výsledném roztoku. Stačí tak učinit pro $n - 1$ látek, neboť hmotnostní zlomek zbývajících látek $w_Z = 1 - \sum w_i$, kde $\sum w_i$ je součet hmotnostních zlomků látek ostatních. Množství roztoků zpravidla odměřujeme objemově a proto dosazujeme do bilančních rovnic 29 a 30 často za hodnoty m_i raději součin objemu a hustoty přidávaného i -tého roztoku: $m_i = V_i \cdot \rho_i$. Pouze přídavky čistých látek a změny obsahu rozpouštědla vyjadřujeme jejich hmotnostmi.

Ukážeme nyní nejčastější případ aplikace směšovací rovnice. Mějme dva roztoky téže látky o hmotnostních zlomcích w_1, w_2 a hustotách ρ_1, ρ_2 .

a) Je třeba zjistit hmotnostní zlomek rozpuštěné látky w v roztoku připraveném smísením těchto roztoků v objemovém poměru V_1 / V_2 . **Řešení:** Bilance rozpuštěné látky dle rovnice 29 dá rovnici 31, kde m_1, m_2 jsou hmotnosti spojených roztoků. Tu řešíme vzhledem k w a dostaneme rovnici 32. Její pravou stranu vykrátíme hodnotou m_2 , za poměr m_1 / m_2 dosadíme $m_1 / m_2 = \rho_1 \cdot V_1 / \rho_2 \cdot V_2$ a dostaneme hledané řešení 33.

$$(m_1 + m_2) \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 \quad 31 \quad w = (m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2) / (m_1 + m_2) \quad 32$$

$$w = (w_1 \cdot m_1 / m_2 + w_2) / (m_1 / m_2 + 1) = (\rho_1 \cdot w_1 \cdot V_1 / V_2 + \rho_2 \cdot w_2) / (\rho_1 \cdot V_1 / V_2 + \rho_2) \quad 33$$

b) Nyní opačný problém: Jaké objemy uvažovaných roztoků je třeba smíchat, aby hmotnost výsledného roztoku byla m a hmotnostní zlomek rozpuštěné látky w ? **Řešení:** K nalezení neznámých V_1, V_2 je třeba dvou nezávislých rovnic. Z hmotnostní bilance 29 pro rozpuštěnou látku a rozpouštědlo plynou dvě rovnice, které jsou však závislé, neboť hmotnostní zlomek rozpouštědla w_r je $w_r = 1 - w$. Můžeme proto použít jen jednu z nich. Přitom je jedno kterou - na výsledku to nic nezmění. Vyjděme z bilance rozpuštěné látky 34. Druhou potřebnou nezávislou rovnicí pak je celková hmotnostní bilance 30 vyjádřená rovnicí 35. Z těchto rovnic vypočteme potřebné hmotnosti roztoků m_1, m_2 a převedeme je pomocí známých hustot na objemy (rovnice 36 a 37). Tím je problém vyřešen.

$$m \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 \quad 34 \quad m = m_1 + m_2 \quad 35$$

$$V_1 = m_1 / \rho_1 = m \cdot (w_2 - w) / [\rho_1 \cdot (w_2 - w_1)] \quad 36 \quad V_2 = m_2 / \rho_2 = m \cdot (w - w_1) / [\rho_2 \cdot (w_2 - w_1)] \quad 37$$

Neznáme-li hmotnost výsledného roztoku m , nelze vypočíst potřebné hmotnosti resp. objemy roztoků výchozích. Lze však vypočítat, v jakém hmotnostním (objemovém) poměru je třeba tyto roztoky smísit. Do rovnice 34 dosadíme $m = m_1 + m_2$, vydělíme ji m_2 a vypočteme poměr m_1 / m_2 . Ten pomocí hustot snadno převedeme na poměr V_1 / V_2 , jak je naznačeno v řešení 38.

$$m_1 / m_2 = (V_1 / V_2) \cdot (\rho_1 / \rho_2) = (w_2 - w) / (w - w_1) \quad 38$$

Namísto hmotnostních bilancí 29 a 30 bychom mohli koncentrační výpočty založit na analogických bilancích látkových množství 39a, 39b.

$$n \cdot x(\mathbf{A}) = \sum n_i \cdot x(\mathbf{A})_i \quad 39a \quad n = \sum n_i \quad 39b$$

V nich značí n (mol) celkové látkové množství výsledného roztoku, $x(\mathbf{A})$ je molární zlomek látky \mathbf{A} v něm rozpuštěné, n_i (mol) je celkové látkové množství i -té komponenty roztoku a $x(\mathbf{A})_i$ označuje molární zlomek látky \mathbf{A} v ní obsažené. Pro n_i a $x(\mathbf{A})_i$ přitom platí vše, co bylo výše řečeno o analogických veličinách $m_i, w(\mathbf{A})_i$. Výše popsaným postupem bychom snadno odvodili např. vztah $n_1 / n_2 = (x_2 - x) / (x - x_1)$, který je k rovnici 38 analogický. Odtud bychom mohli vypočíst v jakém poměru látkových množství je třeba spojit dva roztoky určité látky o molárních zlomcích x_1, x_2 , aby byl její výsledný molární zlomek právě w . Tohoto

přístupu se u roztoků příliš neužívá, neboť je značně pracný. Pro koncentrační výpočty v plynných soustavách jsou molární zlomky naopak velmi vhodné.

Zcela stejným způsobem lze pracovat s objemovými zlomky či molárními (látkovými) koncentracemi. Stačí nahradit v rovnicích **39a**, **39b** veličinu n výsledným objemem roztoku V_s a za n_i dosadit V_i - tj. objem i -té komponenty do roztoku zavedené. Za $x(A)_i$ pak dosadíme buď objemový zlomek látky A $\phi(A)_i$ či její molární koncentraci $c(A)_i$ v i -té komponentě. Rovnice **39b** přejde na tvar $V_s = \sum V_i$ a v tom je právě potíže. Nebude-li z důvodů objemové kontrakce či expanze roztoku platit dostatečně přesně, nebudou naše výpočty správné. Obecně platí: Čím méně se směřované roztoky liší svým složením, tím lépe je podmínka aditivity objemů splněna. **Nelze proto doporučit** použití jednoduché rovnice **38**, známé v mnemotechnické podobě jako „křížové pravidlo“, k výpočtům s koncentračními údaji vztaženými na objem (objemové zlomky, molární koncentrace, hmotnostní koncentrace). Její použití je na místě v případě hmotnostních zlomků, molárních zlomků a molality. I v chemických tabulkách [5] najdete příklady aplikace křížového pravidla na objemové zlomky a molarity. Těmto výpočtům je lépe se vyhnout a vstupní hodnoty koncentračních veličin přepočítat pomocí hustot míšených roztoků na hmotnostní zlomky. Dostatek potřebných dat najdeme např. v Chemickoanalytických výpočetních tabulkách [6].

4.4.2 NASYCENÉ ROZTOKY, ROZPUSTNOST TUHÝCH LÁTEK, KRYSTALIZACE.

Přidáváme-li do rozpouštědla rozpustnou látku A, dosáhneme stavu, kdy se již její další podíly nerozpouštějí. Potom je při dané teplotě dosaženo maximální možné koncentrace látky A v roztoku, který se stal roztokem **nasyceným**. Koncentrace látky A je určena její rozpustností s_A při dané teplotě. Ta se obvykle vyjadřuje v **gramech rozpuštěné látky m_A (g) ve 100 gramech rozpouštědla**. Rozpustnost s_A je tak definována rovnicí **40**, kde m_r (100 g) je hmotnost rozpouštědla v jednotkách **100 g**. Pro poměr m_A / m_r odtud plyne rovnice **41**, ve které hodnotám m_A , m_r náleží libovolné, ale **stejně jednotky!**

$$s_A = m_A \text{ (g)} / m_r \text{ (100 g)} \quad \mathbf{40} \qquad m_A / m_r = s_A / 100 \quad \mathbf{41}$$

Vezmeme-li hustotu vody $\rho \cong 100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota s_A zároveň říká, kolik gramů látky A lze rozpustit ve 100 ml vody. Často se setkáme s tzv. molární rozpustností r ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vyjádřené molární koncentrací dané látky v nasyceném roztoku. Používáme ji zvláště při výpočtech ze součinu rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů, jak uvidíme v kapitole 8.

Rozpustnost látek zpravidla s teplotou roste, může však i klesat. Například při zvýšení teploty z 20 °C na 60 °C vzroste rozpustnost dusičnanu draselného $\sim 3 \times$, rozpustnost chloridu sodného se téměř nezmění a rozpustnost tetrahydrátu síranu manganatého klesne o $\sim 30 \%$. Dále ji může ovlivňovat i přítomnost jiných rozpuštěných látek. Zde budeme hovořit pouze o **dvousložkových** vodných roztocích obsahujících rozpuštěnou látku a vodu.

Pro hmotnostní zlomek rozpuštěné látky v nasyceném roztoku w_A plyne z rovnice **40** vztah **42**. Pro hmotnostní zlomek rozpouštědla w_r pak snadno dostaneme rovnici **43**, neboť musí platit $w_A + w_r = 1$.

$$w_A = s_A / (100 + s_A) \quad \mathbf{42} \qquad w_r = 100 / (100 + s_A) \quad \mathbf{43}$$

Řada látek tvoří za normálních podmínek hydráty definovaného složení (např. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Nechť je rozpustnost určitého hydrátu ve vodě s_H a jeho molární hmotnost M_H , molární hmotnost bezvodé látky budiž M . Jaký je hmotnostní zlomek bezvodé látky w v nasyceném roztoku tohoto hydrátu? Hodnota w je rovna součinu hmotnostního zlomku hydrátu w_H v nasyceném roztoku a hmotnostního zlomku bezvodé látky v **čistém tuhém** hydrátu w_B (plyne z definice hmotnostního zlomku **18**). Dle rovnice **42** můžeme psát $w_H = s_H / (100 + s_H)$ a hodnota w_B činí $w_B = M / M_H$. Molární hmotnosti nahradíme relativními molekulovými hmotnostmi M a problém je tím vyřešen:

$$w = s_H \cdot M / [(100 + s_H) \cdot M_H]$$

Odpařujeme-li z roztoku rozpouštědlo, koncentrace rozpuštěné látky roste až na hodnotu rozpustnosti, kterou nemůže přesáhnout, z roztoku se stává nasycený roztok a vylučuje se tuhý podíl (krystaly) rozpuštěné látky. Pokud se tak děje za konstantní teploty, hovoříme o **volné krystalizaci**. Když se z nasyceného roztoku odpaří určité množství rozpouštědla, přejde do tuhé fáze právě to množství látky A, které v něm bylo rozpuštěno. Proto i mezi hmotnostmi **odpařeného** rozpouštědla m_r a **vyloučené** tuhé látky m_A musí platit již uvedený vztah **41** udávající poměr hmotností obou složek v nasyceném roztoku.

Mějme roztok nasycený rozpuštěnou látkou při teplotě t_1 °C, které odpovídá rozpustnost s_1 . Ochladíme-li roztok na teplotu t_2 °C, při které je rozpustnost s_2 nižší než s_1 , roztok se stane přesyceným a určitá relativní část původně rozpuštěné látky f přejde do tuhé fáze. Hovoříme pak o **rušené krystalizaci**. Rovnici **44** pro výpočet f snadno získáte z definiční rovnice **40**. K významu pojmu relativní část f : Je-li $f = 0,3$, znamená to, že do tuhé fáze přešlo 30 % rozpuštěné látky.

$$f = (s_1 - s_2) / s_1 \quad \mathbf{44}$$

Bude-li však $s_1 < s_2$ (viz příklad $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), roztok se stane nenasyceným a rozpustí se další podíl tuhé fáze, je-li v soustavě k dispozici. Záporná hodnota f udává, jakou relativní část původně rozpuštěné látky je třeba ještě do roztoku přidat, aby se stal znovu nasyceným.

4.5 PLYNNÉ SOUSTAVY, IDEÁLNÍ SMĚSI PLYNŮ.

Ideální plyn definujeme jako plyn, jehož molekuly jsou hmotné body (tj. nezaujímají žádný objem), mezi kterými nepůsobí žádné síly. Stavovou rovnici ideálního plynu a její užitečné varianty jsme již poznali v kapitole 1.3.3 (rovnice **6** až **8**), kde jsou rovněž uvedeny podmínky, za kterých se reálné plyny s vyhovující přesností touto rovnicí řídí. Připomeňme, že stavovou rovnici $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ je někdy užitečné přepsat ve tvaru **45**, kde indexy 1 a 2 označují hodnoty stavových veličin ve dvou různých stavech.

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{n_2 \cdot T_2} \quad \mathbf{45}$$

Předpokládejme, že máme směs různých plynů, jejichž chování se za daných podmínek řídí s dostatečnou přesností stavovou rovnicí plynu ideálního. Z definice ideálního plynu plyne, že všechny molekuly přítomné v soustavě se vzájemně neomezují ve volném pohybu (nulový objem molekul ideálního plynu, mezi kterými nepůsobí žádné síly). Tedy: ve směsi plynů, jejíž látkové množství n_s je rovno součtu látkových množství složek $n_s = \sum n_i$, se každá složka chová tak, jako kdyby byla za daných podmínek v soustavě sama (tzv. Ostwaldův zákon). Pro objem směsi za teploty T a tlaku p můžeme psát $V_s = R \cdot T \cdot \sum n_i / p = R \cdot T \cdot n_s / p$. Objem jedné složky za téže teploty a tlaku bude $V_i = R \cdot T \cdot n_i / p$ a nazýváme jej **parciálním objemem i-té složky** za daných podmínek (T, p). Vyjádříme-li objemový zlomek i-té složky ϕ_i , zjistíme, že je roven jejímu molárnímu zlomku:

$$\phi_i = V_i / V_s = n_i / n_s = n_i / \sum n_i = x_i \quad \mathbf{46}$$

Je tomu tak proto, že objem soustavy je roven součtu parciálních objemů jejich složek (tzv. Amagatův zákon aditivity parciálních objemů). Tato skutečnost velmi zjednodušuje koncentrační výpočty v plynných soustavách oproti soustavám kapalným. Pamatujte si proto následující vztah **47**:

$$V_i = V_s \cdot x_i = V_s \cdot \phi_i \quad \mathbf{47}$$

Stejně, jako jsme definovali parciální objem, definujeme též parciální tlak i-té složky p_i při určité teplotě a objemu soustavy (T, V). Vyjdete-li ze stavové rovnice a tzv. Daltonova

zákona aditivity parciálních tlaků, který říká, že tlak soustavy p_s je roven součtu parciálních tlaků složek, dojdete snadno k podobnému závěru, jako v předchozím případě:

$$p_i = p_s \cdot x_i = p_s \cdot \phi_i \quad 48$$

Takto je spojen údaj o obsahu i -té složky s celkovým objemem či tlakem soustavy.

Pro celkovou molární koncentraci plynů ve směsi c_s plyne ze stavové rovnice vztah **49** a pro molární koncentraci i -té složky c_i vztah **50**, neboť $n_i = x_i \cdot n_s$.

$$c_s \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} = 10^{-3} \cdot n_s / V_s = 10^{-3} \cdot p_s / (R \cdot T) \quad 49 \quad c_i = x_i \cdot c_s \quad 50$$

Faktorem 10^{-3} je hodnota c_s převedena na domluvenou jednotku $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jinak by v rámci naší dohody (kap. 1.1) byla dle rovnice **49** vyjádřena v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, neboť symbolem V_s automaticky rozumíme objem v hlavních jednotkách m^3 a $V_s = 10^{-3} \cdot V_s \text{ (l)}$.

Nad kapalnou látkou dojde při konstantní teplotě k ustavení rovnovážného tlaku par (tzv. tlak nasycených par při dané teplotě), který je pro ni charakteristický a závisí pouze na teplotě. Mějme uzavřenou soustavu obsahující kapalinu, nad níž je směs různých plynů a tlaku nasycených par kapalně látky náleží při dané teplotě hodnota p_k . Za předpokladu ideálního chování plynných složek i par kapaliny bude celkový tlak plynné fáze součtem parciálních tlaků plynných složek a tlaku sytých par kapalně látky p_k . Ať se změny poměry v plynné fázi jakkoliv (zvýšení tlaku soustavy dodáním dalších plynů atd.), parciální tlak par kapaliny bude mít konstantní hodnotu p_k , pokud se teplota soustavy nezmění.

V kapitole 1.3.3 jsme ukázali, jak lze ze stavové rovnice určit molární hmotnost plynu M , přepíšeme-li ji ve tvaru $p \cdot V = m \cdot R \cdot T / M$. Ukažme nyní, jaký je význam hodnoty M plynoucí ze stavového chování ideální směsi dvou plynů. Nechť jim náleží molární hmotnosti M_1, M_2 a absolutní hmotnosti množství složek ať činí m_1, m_2 . Pohlédneme na směs jako na jediný plyn **hypothetické** molární hmotnosti M . Pro látkové množství hypothetického plynu n_h a skutečné látkové množství v soustavě n_s můžeme psát:

$$n_h = (m_1 + m_2) / M \quad n_s = (n_1 + n_2) = m_1 / M_1 + m_2 / M_2$$

Potom ovšem musí platit $pV = R \cdot T \cdot n_h = R \cdot T \cdot n_s$. Odtud plyne rovnost $n_h = n_s$, ze které vyjádříme M pomocí molárních a absolutních hmotností obou složek:

$$\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} = \frac{m_1 + m_2}{M} \quad \Rightarrow \quad M = \frac{M_1 \cdot M_2 \cdot (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot M_2 + m_2 \cdot M_1}$$

Výraz pak upravíme do konečného tvaru **51**, kde $x_{1,2}$ označuje molární zlomky složek.

$$M = M_1 \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} + M_2 \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2 \quad 51$$

Tedy: Molární hmotnost hypothetické molekuly M je rovna váženému průměru molárních hmotností plynů ve směsi přítomných. Závěr lze zobecnit pro libovolný počet složek takto:

$$M = \sum x_i \cdot M_i$$

4.6 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY.

Příklad 1

V kolika gramech čistého uhličitanu vápenatého (m_U) je přítomno právě $m_{Ca} = 10$ g vápníku?

Řešení:

Z definice hmotnostního zlomku **17** plyne $m_U = m_{Ca} / w_{Ca}$, kde w_{Ca} je hmotnostní zlomek vápníku v uhličitanu vápenatém CaCO_3 , který zjistíme z relativních atomových hmotností prvků: $w_{Ca} = M_{Ca} / (M_{Ca} + M_C + 3 \cdot M_O)$. Potom $m_U = m_{Ca} \cdot (M_{Ca} + M_C + 3 \cdot M_O) / M_{Ca}$. Dosadíme tabulkové hodnoty relativních atomových hmotností a vyčíslíme:

$$m_U = 10 \cdot (40,08 + 12,01 + 3 \cdot 16,00) / 40,08 = \mathbf{24,97 \text{ g}}$$

Závěr: Deset gramů vápníku je obsaženo právě ve 24,97 gramech uhličitanu vápenatého.

Příklad 2

Kolik gramů uhličitanu draselného (m_C) a kolik mililitrů vody (V_V) je zapotřebí k přípravě $m_r = 220,00$ gramů roztoku, v němž hmotnostní zlomek uhličitanu činí $w_C = 0,24$? Hustota roztoku je při $20\text{ }^\circ\text{C}$ $\rho_r = 1,2320\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Vypočítejte molární zlomek x_C uhličitanu, jeho molární koncentraci c_C , molalitu M_C a hmotnostní koncentraci $c_m(C)$. K výpočtu vezměte hustotu vody při $20\text{ }^\circ\text{C}$ $\rho_V = 0,99821\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Molární hmotnost uhličitanu draselného je $M_C = 138,213\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a vody $M_V = 18,0153\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Řešení:

a) Z definice hmotnostního zlomku **17** plyne $m_C = m_r \cdot w_C$. V roztoku je přítomna jen rozpuštěná látka a voda. Pro hmotnost vody m_V proto platí $m_V = m_r - m_C$ a její objem je $V_V = m_V / \rho_V$. Vypočteme látková množství uhličitanu a vody:

$$n_C = m_C / M_C$$

$$n_V = m_V / M_V.$$

To umožní z definice **16** určit molární zlomek uhličitanu x_C , neboť $x_C = n_C / (n_C + n_V)$.

Vyčíslení:

$$m_C = 220,00 \cdot 0,24 = \mathbf{52,800\text{ g}}$$

$$m_V = 220,00 - 52,80 = 167,20\text{ g}$$

$$n_C = 52,800 / 138,213 = 0,38201\text{ mol}$$

$$n_V = 167,20 / 18,0153 = 9,2810\text{ mol}$$

$$V_V = 167,20 / 0,99821 = \mathbf{167,50\text{ ml}}$$

$$x_C = 0,38201 / (0,38201 + 9,2810) = \mathbf{0,039533}$$

b) Dle vztahu $V_r = m_r / \rho_r$ vypočteme objem roztoku V_r , molární koncentraci uhličitanu $c_C = n_C / V_r$ (l) (definční rovnice **20**) a hmotnostní koncentraci $c_m(C) = m_C$ (g) / V_r (l). Molalitu vypočteme rovněž z definční rovnice **21**: $M_C = n_C / m_V$ (kg). Výpočet provedeme v jednotkách uvedených u příslušných veličin.

Vyčíslení:

$$V_r = 220,00 / 1,2320 = 178,57\text{ ml}$$

$$c_C = 0,38201 / 0,17857 = \mathbf{2,1393\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}}$$

$$c_m(C) = 52,800 / 0,17857 = \mathbf{295,68\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}}$$

$$M_C = 0,38201 / 0,16720 = \mathbf{2,2847\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

Závěr: Tímto je příklad plně vyřešen, odpovědi na jednotlivé otázky jsou vytištěny tučně.

Příklad 3

Bylo smíšeno $m_{Et} = 1000,0\text{ g}$ čistého ethanolu s $m_V = 1000,0\text{ g}$ vody a hustota výsledného roztoku činila $\rho_s = 0,9138\text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$. Hustotě vody a čistého ethanolu při téže teplotě náleží hodnoty $\rho_V = 0,9982\text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $\rho_{Et} = 0,7893\text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$. Vypočítejte molární, hmotnostní a objemový zlomek ethanolu v tomto roztoku a rozhodněte, zda došlo k objemové kontrakci či expanzi. Všechny hodnoty hustot odpovídají teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Řešení:

a) Z definice **17** pro hmotnostní zlomek ethanolu w_{Et} plyne:

$$w_{Et} = m_{Et} / (m_V + m_{Et}) = 1000,0 / 2000,0 = \mathbf{0,50000}$$

Molární hmotnosti ethanolu a vody jsou $M_{Et} = 46,0696\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $M_V = 18,0153\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pro látková množství obou složek dostáváme $n_{Et} = m_{Et} / M_{Et} = 1000,0 / 46,070 = 21,706\text{ mol}$. Dále, $n_V = m_V / M_V = 1000,0 / 18,015 = 55,509\text{ mol}$. Dle definice **16** můžeme pro molární zlomek ethanolu psát:

$$x_{Et} = n_{Et} / (n_V + n_{Et}) = 21,706 / (21,706 + 55,509) = \mathbf{0,28111}$$

b) Z hustot ethanolu a vody vypočteme objemová množství obou složek V_{Et} a V_V , která byla smíšena (pozor na jednotky!):

$$V_{Et} = m_{Et} / \rho_{Et} = 1,0000\text{ (kg)} / 0,7893\text{ (kg}\cdot\text{l}^{-1}) = 1,267\text{ l}$$

$$V_V = m_V / \rho_V = 1,0000 / 0,9982\text{ (kg}\cdot\text{l}^{-1}) = 1,002\text{ l}$$

Vypočteme skutečný objem výsledné směsi V_s pomocí její hustoty ρ_s a známé celkové hmotnosti roztoku $m_V + m_{Et}$:

$$V_s = (m_V + m_{Et}) / \rho_s = 2,0000 / 0,9138 = \mathbf{2,189\ l}$$

Pro objemový zlomek ethanolu můžeme dle definiční rovnice **19** psát:

$$\varphi_{Et} = V_{Et} / V_s = 1,267 / 2,189 = \mathbf{0,5788}$$

c) Pokud by při mísení čistých složek nedocházelo k objemovým změnám, ideální objem výsledného roztoku V_{id} by byl roven součtu objemů složek $V_{Et} + V_V$:

$$V_{id} = V_{Et} + V_V = 1,267 + 1,002 = \mathbf{2,269\ l}$$

Skutečný objem roztoku má ale hodnotu $V_s = 2,189\ l$. Protože $V_s < V_{id}$, došlo k objemové kontrakci, která činí 3,52 % hodnoty V_{id} .

Závěr: Hmotnostní zlomek ethanolu v uvažovaném roztoku činí $w_{Et} = 0,50000$. Molárnímu zlomku ethanolu náleží hodnota $x_{Et} = 0,28111$ a jeho objemový zlomek je $\varphi_{Et} = 0,5788$. Při přípravě roztoku dochází k objemové kontrakci.

Příklad 4

Analýzou vzorku čisté látky tvořené dusíkem, kyslíkem, uhlíkem a vodíkem byla nalezena tato množství jednotlivých prvků: $m_N = 1,121\ g$, $m_O = 0,640\ g$, $m_C = 0,480\ g$ a $m_H = 0,161\ g$. Dále bylo zjištěno, že relativní molekulová hmotnost této látky je $M = 60,07$. Najděte molekulový vzorec a určete o jakou látku se jedná.

Řešení:

Látka obsahuje pouze čtyři uvedené prvky a její empirický vzorec lze psát jako $\{N_v H_x C_y O_z\}$. Dle rovnice **28** vyjádříme postupný poměr stechiometrických koeficientů takto:

$$v : x : y : z = \frac{w_N}{M_N} : \frac{w_H}{M_H} : \frac{w_C}{M_C} : \frac{w_O}{M_O}$$

Pro hmotnostní zlomek každého prvku platí $w_i = m_i / m_{vz}$, kde m_i je nalezená hmotnost prvku v analyzovaném vzorku a m_{vz} je hmotnost vzorku. Proto můžeme do čitatele zlomků v postupném poměru dosadit přímo nalezené absolutní hmotnosti prvků a do jmenovatelů jejich relativní atomové hmotnosti.

$$\begin{aligned} v : x : y : z &= \frac{m_N}{M_N} : \frac{m_H}{M_H} : \frac{m_C}{M_C} : \frac{m_O}{M_O} = \frac{1,121}{14,01} : \frac{0,161}{1,008} : \frac{0,480}{12,0} : \frac{0,640}{16,0} \\ &= \mathbf{0,08001 : 0,160 : 0,0400 : 0,0400} \end{aligned}$$

Postupný poměr pak upravíme na poměr nejmenších celých čísel. První krok spočívá v dělení čísel nejmenším z nich (zde 0,04). Pokud takto nevznikne sada celých čísel, musíme je pak vhodným celým číslem násobit. Zde již po prvním kroku dostaneme $v = 2$, $x = 4$, $y = 1$ a $z = 1$ a empirický vzorec $\{N_2 H_4 CO\}$. Molekule $N_2 H_4 CO$ by náležela relativní molekulová hmotnost $M = 2M_N + 4M_H + M_C + M_O = \mathbf{60,05}$. Protože vykazuje velmi dobrou shodu s hodnotou $M = 60,07$ deklarovanou v zadání, je nalezený empirický vzorec shodný s molekulovým vzorcem $(NH_2)_2 \cdot CO$, který náleží látce zvané močovina.

Závěr: Molekulový vzorec analyzované látky je $(NH_2)_2 \cdot CO$ a jde o močovinu.

Příklad 5

Dokonalým spálením se plynný uhlovodík $C_x H_y$ zcela přemění na oxid uhličitý a vodu. Pro poměr hmotnosti oxidu m_{ox} k hmotnosti vznikající vody m_v přitom platí $m_{ox} : m_v = 22 : 9$. Hustotě neznámého uhlovodíku náleží za normálních podmínek hodnota $\rho = 1,882\ kg \cdot m^{-3}$. Určete o jaký uhlovodík se jedná.

Řešení:

a) Najdeme empirický vzorec uhlovodíku $\{C_xH_y\}$. Pro hmotnostní zlomky oxidu uhličitého w_{ox} a vody w_v ze zadání plyne: $w_{ox} = 22/31$ a $w_v = 9/31$. Dále vyjádříme hmotnostní zlomek uhlíku v oxidu uhličitém $(w_C)_{ox}$ a vodíku ve vodě $(w_H)_v$:

$$(w_C)_{ox} = M_C / (M_C + 2 \cdot M_O)$$

$$(w_H)_v = 2M_H / (M_O + 2 \cdot M_H)$$

Pro hmotnostní zlomek uhlíku w_C a vodíku w_H ve směsi spalin musí dle rovnice 18 platit:

$$w_C = (w_C)_{ox} \cdot w_{ox}$$

$$w_H = (w_H)_v \cdot w_v$$

Poměr w_C / w_H ve spalinách je ale stejný jako poměr hmotnostních zlomků těchto prvků v čistém uhlovodíku C_xH_y , neboť se dle zadání oba prvky kvantitativně (zcela) přeměnily na oxid uhličitý a vodu. Proto můžeme dle rovnice 28 psát:

$$\begin{aligned} x : y &= \frac{w_C}{M_C} : \frac{w_H}{M_H} = \frac{(w_C)_{ox} \cdot w_{ox}}{M_C} : \frac{(w_H)_v \cdot w_v}{M_H} = \frac{w_{ox}}{M_C + 2 \cdot M_O} : \frac{2 \cdot w_v}{M_O + 2 \cdot M_H} = \\ &= \frac{22}{31 \cdot (12,01 + 32,00)} : \frac{18}{31 \cdot (16,00 + 2,02)} = \frac{22}{12,01 + 32,00} : \frac{18}{16,00 + 2,02} = \mathbf{0,499 : 0,9989} \end{aligned}$$

Po krácení poměru číslem 0,4999 a zaokrouhlení máme $x = 1$, $y = 2$ a dostaneme empirický vzorec $\{CH_2\}$. Takový stabilní uhlovodík neexistuje a jedná se o vzorec velmi reaktivního methylenového radikálu $:CH_2$.

b) Abychom zjistili o jaký uhlovodík jde, vypočteme ze známé hustoty pomocí upravené stavové rovnice 8 jeho molární hmotnost. Hustota plynu ρ je za normálních podmínek ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Pa}$) $\rho = 1,882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. K výpočtu vezmeme hodnotu molární plynové konstanty $R = 8,315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, rovnici 8 upravíme, dosadíme zadané hodnoty, vypočteme molární hmotnost plynu M a patřičně zaokrouhlíme:

$$M = \rho \cdot R \cdot T / p = 1,882 \cdot 8,315 \cdot 273,15 / 101325 = 0,04219 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{42,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Relativní molekulová hmotnost plynu je $M = 42,19$. Radikálu $:CH_2$ náleží relativní molekulová hmotnost $M(CH_2) = M_C + 2M_H = 14,03$ a její trojnásobek činí $3 \cdot M(CH_2) = 42,09$. S přihlédnutím k chybám analýz, stanovení hustoty plynu a jeho odchylkám od ideálního chování, lze považovat rovnost $M = 3 \cdot M(CH_2)$ za prokázanou a neznámému uhlovodíku můžeme připsat molekulový vzorec C_3H_6 , který odpovídá propenu.

Závěr: Neznámým uhlovodíkem je propen C_3H_6 .

Příklad 6

Minerál kaolinit je tvořen oxidem křemičitým krystalujícím s oxidem hlinitým a vodou. Analýzou byly nalezeny tyto hmotnostní zlomky jednotlivých složek: $w(\text{SiO}_2) = 0,4652$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,3950$ a $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,1395$. Určete empirický vzorec této látky.

Řešení:

Empirický vzorec kaolinitu zapíšeme jako $\{(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z\}$. Pohledme nyní na jednotlivé složky jako na tři „prvky“ skládající „molekulu“ tohoto minerálu. Hodnoty jejich hmotnostních zlomků dosadíme do rovnice 28, za relativní atomové hmotnosti prvků dosadíme relativní molekulové hmotnosti jednotlivých složek a postupný poměr vyčíslíme:

$$\begin{aligned} x : y : z &= \frac{w(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} : \frac{w(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} : \frac{w(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,4652}{60,085} : \frac{0,3950}{101,96} : \frac{0,1395}{18,015} = \\ &= 7,742 \cdot 10^{-3} : 3,874 \cdot 10^{-3} : 7,744 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,998 : 1 : 1,999} \end{aligned}$$

Po zaokrouhlení lze tedy empirický vzorec kaolinitu psát jako $\{2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$. V daném případě se vskutku jedná o vzorec vzorcové jednotky (viz kap. 4.3), která je základní jednotkou krystalové mřížky uvažovaného minerálu.

Závěr: Empirický vzorec kaolinitu je $\{2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$.

Příklad 7

Byla rozpuštěna směs bromidu draselného a chloridu hořečnatého, jejíž celková hmotnost činila m_1 . Přídavkem roztoku dusičnanu stříbrného byly bromidové a chloridové anionty úplně převedeny na nerozpustné halogenidy stříbra (AgCl, AgBr), jejich sraženina oddělena, vysušena a vážením stanovena její hmotnost m_2 . Bylo zjištěno, že $m_1 / m_2 = 1/2$. Vypočítejte, jaké byly molární zlomky KBr a MgCl_2 a hmotnostní zlomky jednotlivých prvků v původní směsi tuhých látek.

Řešení:

a) Pohlédneme na výchozí směs KBr a MgCl_2 jako na látku složenou z hypotetických „molekul“ $(\text{KBr})_a \cdot (\text{MgCl}_2)_b$ o relativní molekulové hmotnosti M , které se v roztoku srážením stříbrných halogenidů mění na „molekuly“ tuhé látky $(\text{AgBr})_a \cdot (\text{AgCl})_{2b}$. Najdeme-li poměr stechiometrických koeficientů a/b , snadno určíme ze vzorce původní „molekuly“ požadované údaje. Poměr hmotností směsí m_1/m_2 musí být roven poměru relativních molekulových hmotností jejich „molekul“ a proto platí:

$$\frac{1}{2} = m_1 / m_2 = \frac{a \cdot M(\text{KBr}) + b \cdot M(\text{MgCl}_2)}{a \cdot M(\text{AgBr}) + 2 \cdot b \cdot M(\text{AgCl})}$$

Čitatele a jmenovatele zlomku dělíme koeficientem b , rovnici vyřešíme vzhledem k poměru a/b , dosadíme relativní molekulové hmotnosti jednotlivých látek a poměr a/b vyčíslíme:

$$\begin{aligned} a : b &= [M(\text{AgCl}) - M(\text{MgCl}_2)] : [M(\text{KBr}) - \frac{1}{2} M(\text{AgBr})] = \\ &= [143,321 - 95,211] : [119,006 - 93,886] = 48,110 : 25,120 = \mathbf{1,9152 : 1} \end{aligned}$$

Hypotetickou „molekulu“ původní tuhé směsi lze tedy formulovat jako $(\text{KBr})_{1,9152} \cdot \text{MgCl}_2$, odkud plyne pro molární zlomek KBr hodnota $x(\text{KBr}) = 1,9152 / 2,9152 = \mathbf{0,6570}$. Molární zlomek MgCl_2 pak činí $x(\text{MgCl}_2) = 1 - x(\text{KBr}) = \mathbf{0,3430}$.

b) Pro relativní hmotnost formální molekuly platí $M = 1,9152 \cdot M(\text{KBr}) + M(\text{MgCl}_2)$, tj. $M = 1,9152 \cdot 119,01 + 95,211 = 323,14$. Hmotnostní zlomky w jednotlivých prvků v původní tuhé směsi pak vypočteme takto: Relativní hmotnost prvku násobenou počtem jeho atomů obsažených ve formální molekule dělíme relativní hmotností této molekuly.

$$w(\text{K}) = 1,9152 \cdot M(\text{K}) / M = 1,9152 \cdot 39,102 / 323,14 = \mathbf{0,2318}$$

$$w(\text{Br}) = 1,9152 \cdot M(\text{Br}) / M = 1,9152 \cdot 79,904 / 323,14 = \mathbf{0,4736}$$

$$w(\text{Mg}) = M(\text{Mg}) / M = 24,305 / 323,14 = \mathbf{0,0752}$$

$$w(\text{Cl}) = 1 - w(\text{K}) - w(\text{Br}) - w(\text{Mg}) = \mathbf{0,2194}$$

Závěr: Molární zlomky složek směsi KBr a MgCl_2 mají hodnoty $x(\text{KBr}) = 0,6570$ a $x(\text{MgCl}_2) = 0,3430$. Hmotnostní zlomky jednotlivých prvků jsou $w(\text{K}) = 0,2318$, $w(\text{Br}) = 0,4736$, $w(\text{Mg}) = 0,0752$ a $w(\text{Cl}) = 0,2194$.

Příklad 8

Kolik gramů tetrahydrátu chloridu manganatého (m_h) a kolik gramů vody (m_v) je třeba použít k přípravě $m = 250,0$ gramů roztoku, v němž je hmotnostní zlomek chloridu manganatého $w = 0,250$? Molární hmotnost MnCl_2 je $M = 125,844 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a molární hmotnost tetrahydrátu $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ činí $M_h = 197,905 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Řešení:

Napíšeme látkovou bilanci typu **29** pro **bezvodý** MnCl_2 a celkovou hmotnostní bilanci typu **30**. Tím získáme dvě nezávislé rovnice pro neznámé m_h , m_v . Při bilancování chloridu manganatého nesmíme zapomenout, že hmotnostní zlomek bezvodého chloridu v tetrahydrátu činí $w_b = M / M_h$. Proto m_h gramům hydrátu odpovídá pouze $m_h \cdot w_b$ gramů bezvodého chloridu manganatého. Bilanční rovnice MnCl_2 má pak tvar $m_h \cdot w_b = m \cdot w$ a pro celkovou hmotnostní

bilanci platí $m = m_h + m_v$. Z první rovnice vypočteme potřebnou hmotnost hydrátu a z druhé hmotnost vody potřebné pro přípravu žádaného roztoku.

$$m_h = m \cdot w \cdot M_h / M = 250,0 \cdot 0,250 \cdot 197,905 / 125,844 = \mathbf{98,3 \text{ g}}$$

$$m_v = m - m_h = 250,0 - 98,3 = \mathbf{151,7 \text{ g}}$$

Závěr: K přípravě roztoku použijeme 98,3 g tetrahydrátu chloridu manganatého a 151,7 g vody.

Příklad 9

V roztoku je rozpuštěna látka A, jejíž molární koncentraci c_1 neznáme. K práci byly vzaty $V_1 = 2$ ml tohoto roztoku a jejich objem upraven destilovanou vodou na hodnotu $V_2 = 100$ ml. Z tohoto druhého roztoku byl k analýze odebrán vzorek o objemu $V_3 = 500$ µl, jeho objem upraven na $V_4 = 10$ ml a stanovena koncentrace látky A $c_3 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jaká byla koncentrace látky c_1 v původním roztoku?

Řešení:

Látkové množství látky A obsažené ve $V_1 = 2$ ml původního roztoku musí být stejné i v prvním zředěném roztoku. Z definice **20** pak plyne $V_1 c_1 = V_2 c_2$ a $c_2 = V_1 c_1 / V_2$, kde c_2 je koncentrace látky po prvním ředění. Při druhém ředění analogicky platí: $V_3 c_2 = V_4 c_3$. Do tohoto vztahu dosadíme za c_2 , vyjádříme a vyčíslíme hledané c_1 . Při výpočtu je nutno dosazovat objemy ve stejných jednotkách!

$$c_1 = \frac{V_2 \cdot V_4 \cdot c_3}{V_1 \cdot V_3} = \frac{100 \cdot 10 \cdot 3,8 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0,5} = \mathbf{0,38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Povšimněte si: Poprvé jsme původní roztok ředili 50 x (zředovací faktor $V_2 / V_1 = 50$) a výsledný roztok byl dále ředěn 20 x (zředovací faktor $V_4 / V_3 = 20$). Výsledný zředovací faktor původního roztoku je roven součinu dílčích zředovacích faktorů: $20 \times 50 = 1000$.

Závěr: Molární koncentrace látky A v původním roztoku činila $0,38 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příklad 10

Roztok kyseliny trihydrogenfosforečné má hustotu $\rho = 1,426 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ a hmotnostní zlomek H_3PO_4 náleží hodnota $w = 0,600$. Jak z tohoto roztoku připravíte $V = 1,50$ l roztoku, jemuž náleží látková koncentrace kyseliny $c = 1,80 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$? Molární hmotnost H_3PO_4 je $M = 97,9953 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Řešení:

Ze zadání plyne, že výsledný roztok musí obsahovat $n = c \cdot V$ molů H_3PO_4 . Najdeme tedy objemové množství V_k výchozího roztoku, ve kterém je právě toto látkové množství kyseliny obsaženo, odměříme je a vodou upravíme celkový objem na hodnotu $V = 1,50$ l. Pro látkové množství kyseliny n_k v objemovém množství výchozího roztoku V_k platí: $n_k = V_k \cdot \rho \cdot w / M$. Dosazením do podmínky $n_k = n$ získáme rovnici, kterou vyřešíme vzhledem k V_k , dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$V_k = M \cdot c \cdot V / (\rho \cdot w) = 97,9953 \cdot 1,80 \cdot 1,50 / (1,426 \cdot 0,600) = \mathbf{309 \text{ ml}}$$

Závěr: Odměříme 309 ml roztoku kyseliny a doplníme jej vodou na celkový objem 1,50 l.

Příklad 11

Jaký objem vody V je nutno smísit s $V_k = 29,0$ ml koncentrované kyseliny dusičné, které náleží hustota $\rho_k = 1,40 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ a hmotnostní zlomek HNO_3 činí $w_k = 0,670$, aby byl výsledný hmotnostní zlomek kyseliny w právě 0,25. Počítejte s hustotou vody $\rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Řešení:

Hmotnosti výchozího roztoku kyseliny m_k a potřebné vody m jsou $m_k = V_k \cdot \rho_k$ a $m = V \cdot \rho$. Je bilanční rovnice (31) pro směšování dvou roztoků, přičemž jedním z nich je voda, v níž je

hmotnostní zlomek kyseliny roven nule. Ve výsledné soustavě může být jen **tolik čisté kyseliny, kolik ji je přítomno v ředěném roztoku**. Proto: $(V_k \cdot \rho_k + V \cdot \rho) \cdot w = V_k \cdot \rho_k \cdot w_k$
Odtud vypočteme neznámou V , dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme.

$$V = V_k \cdot \rho_k \cdot (w_k - w) / (\rho \cdot w) = 29,0 \cdot 1,40 \cdot (0,670 - 0,25) / (1,00 \cdot 0,25) = \mathbf{68,2 \text{ ml}}$$

Závěr: Uvedené množství HNO_3 je třeba spojit s 68,2 ml vody.

Příklad 12

Hustota roztoku HCl je $\rho_1 = 1,0675 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ a hmotnostní zlomek chlorovodíku činí $w_1 = 0,140$. Analogické hodnoty pro druhý roztok jsou následující: $\rho_2 = 1,1691 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ a $w_2 = 0,340$. V jakém hmotnostním a objemovém poměru je třeba tyto roztoky smíchat, aby byl hmotnostní zlomek HCl ve výsledném roztoku $w = 0,200$?

Řešení:

a) Dle rovnice **29** vyjádříme látkovou bilanci chlorovodíku, kde m_1 , m_2 jsou hmotnosti potřebných množství prvního a druhého roztoku: $(m_1 + m_2) \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2$. Protože je jedinou rovnicí, kterou pro dvě neznámé m_1 , m_2 máme a neobsahuje absolutní člen, vydělíme její strany m_2 a vypočteme poměr m_1/m_2 , což dá směšovací rovnici ve tvaru **38**. Poměr m_1/m_2 pak převedeme pomocí známých hustot na poměr objemů V_1/V_2 .

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{w_2 - w}{w - w_1} = \frac{0,340 - 0,200}{0,200 - 0,140} = \frac{0,140}{0,060} = \frac{7}{3} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{m_1}{m_2} = \frac{1,1691}{1,0675} \cdot \frac{7}{3} = \frac{8,1837}{3,2025} = \frac{\mathbf{2,56}}{1}$$

b) Lze postupovat i tak, že hmotnost výsledného roztoku ($m_1 + m_2$), nebo jednu z hmotností m_1 , m_2 libovolně zvolíme. Volme např. hmotnost výsledného roztoku $(m_1 + m_2) = 100 \text{ g}$. Směšovací rovnice tím nabývá tvaru $100 \cdot w = m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2$ a provedená volba (celková hmotnostní bilance **30**) $m_1 + m_2 = 100$ je druhou nezávislou rovnicí pro naše dvě neznámé. Dosadíme zadané hodnoty a najdeme toto řešení: $m_1 = 70 \text{ g}$ a $m_2 = 30 \text{ g}$, tj. $m_1 : m_2 = 7 : 3$.

Závěr: K přípravě roztoku HCl žádané koncentrace je třeba výchozí roztoky smísit v objemovém poměru $V_1 : V_2 = 2,56 : 1$, resp. v hmotnostním poměru $m_1 : m_2 = 7 : 3$.

Příklad 13

Jeden roztok obsahuje pouze látku A, druhý pouze látku B. Hmotnostní zlomky rozpuštěných látek jsou tyto: $w_{A1} = 0,180$ a $w_{B2} = 0,240$. Kolik gramů prvního roztoku (m_1), druhého roztoku (m_2) a vody (m_3) je třeba smísit, abychom získali $m_4 = 300 \text{ g}$ roztoku, kde bude hmotnostní zlomek látky A $w_{A4} = 0,040$ a látky B $w_{B4} = 0,060$?

Řešení:

Hledáme tři neznámé (m_1 , m_2 , m_3). Pro tři složky (látky A, B a voda) lze psát tři bilanční rovnice typu **29**. Pouze dvě jsou však lineárně nezávislé, neboť hmotnost každé složky je rovna celkové hmotnosti roztoku zmenšené o hmotnost složek zbývajících. K výpočtu proto vezmeme pouze dvě z nich (např. bilance rozpuštěných látek A a B). Třetí nezávislou rovnicí je celková hmotnostní bilance typu **30**. Máme tak soustavu tří rovnic pro tři neznámé:

$$m_1 \cdot w_{A1} = m_4 \cdot w_{A4} \qquad m_2 \cdot w_{B2} = m_4 \cdot w_{B4} \qquad m_1 + m_2 + m_3 = m_4$$

Neznáme vyjádříme, dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme:

$$m_1 = \frac{m_4 \cdot w_{A4}}{w_{A1}} = \frac{300 \cdot 0,040}{0,180} = \mathbf{66,7 \text{ g}} \qquad m_2 = \frac{m_4 \cdot w_{B4}}{w_{B2}} = \frac{300 \cdot 0,060}{0,240} = \mathbf{75,0 \text{ g}}$$

$$m_3 = m_4 - m_1 - m_2 = 300,0 - 66,7 - 75,0 = \mathbf{158,3 \text{ g}}$$

Závěr: Je třeba smísit 66,7 g roztoku látky A, 75,0 g roztoku látky B a 158,3 g vody.

Příklad 14

Bylo smícháno $m_1 = 350 \text{ g}$ roztoku látky A s $m_2 = 200 \text{ g}$ roztoku téže látky. Hmotnostní zlomky látky A v těchto roztocích činily $w_1 = 0,045$ a $w_2 = 0,060$. V tomto roztoku bylo dále

rozpuštěno $m_3 = 15,0$ g látky A, která obsahovala nerozpustné nečistoty, jejichž hmotnostní zlomek činil $w_n = 0,080$. Kolik gramů vody (m_4) je třeba k tomuto roztoku přidat, aby měl výsledný hmotnostní zlomek látky A hodnotu $w_4 = 0,200$?

Řešení:

Pro látku A napíšeme bilanci typu **29**. Protože dodatečně přidaná látka obsahuje nerozpustné nečistoty, jejich hmotnost $m_3 \cdot w_n$ z bilance látky A vyloučíme a nebudeme ji započítávat ani do hmotnosti roztoku:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 + m_3 \cdot (1 - w_n) = [m_1 + m_2 + m_3 \cdot (1 - w_n) + m_4] \cdot w_4$$

Rovnici vyřešíme vzhledem k m_4 , dosadíme zadané hodnoty a vyčíslíme:

$$m_4 = [m_1 \cdot (w_1 - w_4) + m_2 \cdot (w_2 - w_4) + m_3 \cdot (1 - w_n) \cdot (1 - w_4)] / w_4 = \\ = [350 (0,045 - 0,200) + 200 (0,060 - 0,200) + 15,0 (1 - 0,080) (1 - 0,200)] / 0,200 = \mathbf{-356 \text{ g}}$$

Závěr: Hodnota hmotnosti potřebné vody vychází záporná. To znamená, že z roztoku je zapotřebí odpařit 356 gramů vody.

Příklad 15

Roztoku hydroxidu draselného náleží molární koncentrace $c_1 = 0,930 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a hustota $\rho_1 = 1,0440 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Koncentrace druhého roztoku je $c_2 = 8,061 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a jeho hustota činí $\rho_2 = 1,3304 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. V jakém objemovém poměru V_1 / V_2 je třeba tyto roztoky smíchat, aby vznikl roztok o koncentraci $c_3 = 4,730 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, který má hustotu $\rho_3 = 1,2062 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$?

Řešení:

Součet látkových množství KOH v prvním a druhém roztoku musí být roven látkovému množství hydroxidu v roztoku výsledném. Objemy výchozích roztoků nechť jsou V_1 a V_2 . Protože nelze vyloučit kontrakci či dilataci objemu v důsledku smíšení roztoků, musíme objem výsledného roztoku vyjádřit pomocí jeho hustoty a hmotnosti, která bude rovna součtu hmotností roztoků výchozích: $V_3 = (V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2) / \rho_3$. Pro látkovou bilanci KOH pak platí:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 \cdot (V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2) / \rho_3$$

Rovnici dělíme objemem V_2 , řešíme vzhledem k poměru V_1 / V_2 , dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_3 \cdot \rho_2 - c_2 \cdot \rho_3}{c_1 \cdot \rho_3 - c_3 \cdot \rho_1} = \frac{4,730 \cdot 1,3304 - 8,061 \cdot 1,2062}{0,930 \cdot 1,2062 - 4,730 \cdot 1,0440} = \frac{3,430}{3,816} = \mathbf{1,113}$$

Závěr: Abychom dostali žádaný výsledný roztok, je třeba k jednomu objemovému dílu prvního roztoku přidat 1,113 stejných objemových dílů roztoku druhého.

Příklad 16

Kolik gramů dvojjodanu draselného m_{Cr} je v $m = 200$ g roztoku nasyceného při 20°C ? Kolik mililitrů vody (V) je třeba k přípravě tohoto množství roztoku použít? Rozpustnost $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ při 20°C činí $s = 12$ g ve 100 g vody. Počítejte s hustotou vody $\rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Řešení:

Z definice rozpustnosti plyne pro poměr hmotností rozpuštěné látky a rozpouštědla v nasyceném roztoku rovnice **41**, kterou pro náš případ přepíšeme jako $m_{\text{Cr}} / m_v = s / 100$, kde m_v je hmotnost vody (rozpuštědla). Pro celkovou hmotnost roztoku musí platit $m = m_{\text{Cr}} + m_v = m_{\text{Cr}} + V \cdot \rho$. Soustavu rovnic řešíme vzhledem k m_{Cr} a V , dosadíme, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$V = \frac{100m}{(100 + s) \cdot \rho} = \frac{100 \cdot 200}{(100 + 12) \cdot 1,00} = \mathbf{178,6 \text{ ml}} \quad m_{\text{Cr}} = m - m_v = \frac{m \cdot s}{100 + s} = \frac{200 \cdot 12}{112} = \mathbf{21,4 \text{ g}}$$

Závěr: Ve 200 g nasyceného roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je obsaženo 21,4 g soli. K jeho přípravě bylo třeba 178,6 ml vody.

Příklad 17

Kolik gramů (m_{60}) dihydrátu chloridu barnatého $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se musí při teplotě 60°C rozpustit na nasycený roztok, aby po jeho ochlazení na 20°C vykristalovalo $m = 25,0$ g této látky? Kolik gramů vody (m_v) je k přípravě tohoto roztoku třeba? Rozpustnosti $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při 20°C a 60°C jsou $s_{20} = 44,6$ a $s_{60} = 59,2$ g ve 100 g vody.

Řešení:

Relativní část látky f vyloučené z nasyceného roztoku při změně teploty je dána rovnicí **44**. Ochlazením roztoku nasyceného při 60°C na 20°C se jí má vyloučit právě $m = 25,0$ g. Potom $f = m / m_{60}$, rovnici **44** přepíšeme pro náš případ a vypočteme neznámou m_{60} :

$$f = m / m_{60} = (s_{60} - s_{20}) / s_{60} \quad m_{60} = \frac{s_{60} \cdot m}{(s_{60} - s_{20})} = \frac{59,2 \cdot 25,0}{(59,2 - 44,6)} = \mathbf{101,4 \text{ g}}$$

Nyní bychom mohli z hodnoty s_{60} úměrou vypočítat, kolik vody je třeba k vytvoření nasyceného roztoku ze 101,4 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rychleji vyjdeme z rovnice **41** pro poměr hmotnosti rozpouštědla a rozpouštěné látky, ze které zde dostaneme:

$$m_v = 100 \cdot m_{60} / s_{60} = 100 \cdot 101,4 / 59,2 = \mathbf{171,3 \text{ g}}$$

Závěr: K přípravě požadovaného roztoku je třeba vzít 101,4 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 171,3 g vody.

Příklad 18

Soustava o objemu $V_1 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ obsahovala pouze kyslík pod tlakem p_1 . Druhá soustava objemu $V_2 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ obsahovala pouze dusík pod tlakem p_2 . Oběma soustavám náležela stejná teplota T , při které byly spojeny. Výsledná soustava měla objem $V = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, tlak $p = 104,0 \text{ kPa}$ a parciální tlak kyslíku v ní činil $p(\text{O}_2) = 66,7 \text{ kPa}$. Vypočtěte tlaky p_1 a p_2 ve výchozích soustavách. Předpokládejte ideální chování plynů.

Řešení: Pro soustavu obsahující **kyslík** platí: $p_1 \cdot V_1 = n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T$. Odebereme-li z **výsledné** soustavy dusík při zachování objemu V a teploty T , bude její tlak totožný s parciálním tlakem kyslíku $p(\text{O}_2)$ a musí platit: $p(\text{O}_2) \cdot V = n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T$. Protože je látkové množství kyslíku $n(\text{O}_2)$ v obou soustavách stejné, platí $p_1 \cdot V_1 = p(\text{O}_2) \cdot V$, odkud vypočteme tlak p_1 . Stejným způsobem najdeme tlak druhé z původních soustav p_2 , neboť pro jeho parciální tlak dusíku ve výsledné soustavě platí: $p(\text{N}_2) = p - p(\text{O}_2)$. Protože i množství dusíku je v počáteční a výsledné soustavě stejné, lze psát $p_2 \cdot V_2 = [p - p(\text{O}_2)] \cdot V$, odkud vypočteme tlak p_2 . Vyjádříme obě neznámé, dosadíme zadané hodnoty, vyčíslíme a zaokrouhlíme:

$$p_1 = p(\text{O}_2) \cdot V / V_1 = 66,7 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} / 4,00 \cdot 10^{-3} = \mathbf{83,4 \text{ kPa}}$$

$$p_2 = [p - p(\text{O}_2)] \cdot V / V_2 = (104,0 - 66,7) \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} / 2,00 \cdot 10^{-3} = \mathbf{93,3 \text{ kPa}}$$

Závěr: Tlak soustavy obsahující kyslík byl 83,4 kPa, tlak soustavy s dusíkem činil 93,3 kPa.

Příklad 19

Směs methanu a argonu má při teplotě $t = 20,0^\circ\text{C}$ a tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$ hustotu $\rho = 0,96505 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Jaké jsou molární (x_M , x_{Ar}) a objemové (ϕ_M , ϕ_{Ar}) zlomky složek? Předpokládejte ideální chování plynné směsi.

Řešení:

a) Z varianty stavové rovnice **8** ($M \cdot \rho = p \cdot M / R \cdot T$) vypočteme zdánlivou molární hmotnost směsi plynů: $M = \rho \cdot R \cdot T / p = 0,96505 \cdot 8,31451 \cdot (20,0 + 273,15) / 101325 = 23,215 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Dle rovnice **51** zároveň platí $M = x_M \cdot M_M + x_{Ar} \cdot M_{Ar}$, kde M_M , M_{Ar} jsou molární hmotnosti methanu a argonu, což je první rovnice pro neznámé x_M , x_{Ar} . Protože jsou v soustavě pouze dvě složky, zároveň musí platit $x_M + x_{Ar} = 1$, což je druhá potřebná rovnice. K výpočtu vezmeme hodnoty $M = 23,215 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{Ar} = 39,948 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_M = 16,043 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Protože $x_M = 1 - x_{Ar}$, dosadíme za x_M do rovnice $M = x_M \cdot M_M + x_{Ar} \cdot M_{Ar}$ a vypočteme x_{Ar} :

$$x_{\text{Ar}} = (M - M_{\text{M}}) / (M_{\text{Ar}} - M_{\text{M}}) = (23,215 - 16,043) / (39,948 - 16,043) = \mathbf{0,3000}.$$

Pro molární zlomek methanu pak máme $x_{\text{M}} = 1 - x_{\text{Ar}} = \mathbf{0,7000}$. Dle předpokladu jde o ideální směs plynů a proto jsou molární zlomky složek směsi rovny i jejich zlomkům objemovým, jak je zjevné z rovnice 46.

Závěr: Ve směsi plynů jsou molární a objemové zlomky methanu a argonu tyto: $x_{\text{M}} = \phi_{\text{M}} = 0,7000$ a $x_{\text{Ar}} = \phi_{\text{Ar}} = 0,3000$.

Příklad 20

V plynojemu s vodním uzávěrem je nad vodou při teplotě $t = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ uzavřen svítiplyn, jehož objem činí $V = 2000\text{ m}^3$ a náleží mu tlak $p = 104,52445\text{ kPa}$. Hodnoty objemových zlomků složek suchého svítiplynu jsou následující: $\phi(\text{H}_2) = 0,47$, $\phi(\text{CH}_4) = 0,36$, $\phi(\text{CO}) = 0,08$, $\phi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,03$ a $\phi(\text{N}_2) = 0,06$. Tlak sytých par vody při udané teplotě je $p_v = 1,22656\text{ kPa}$. Vypočítejte hmotnost plynu m_p , který je v plynojemu uzavřen a hmotnost vody m_v v něm obsažené. Předpokládejte ideální chování plynu i vodní páry.

Řešení:

Svítiplyn i vodní pára se chovají ideálně, parciální tlak suchého svítiplynu p_p je proto $p_p = p - p_v$ a objemové zlomky ϕ všech složek jsou rovny jejich molárním zlomkům x . Bylo by tedy možné dle rovnice 48 vypočítat parciální tlak každé složky, „odmyslet“ si všechny složky kromě jediné, do stavové rovnice $p \cdot V = n \cdot R \cdot T = m \cdot R \cdot T / M$ dosazovat parciální tlaky jednotlivých složek, jejich molární hmotnosti, **celkový objem** plynné fáze V a vypočítat hmotnost každé složky. Jejich součet by byl potom roven hmotnosti suchého svítiplynu. Protože nás hmotnosti jednotlivých složek plynné fáze kromě hmotnosti vodní páry nezajímají, budeme o suchém svítiplynu uvažovat jako o plynu, jehož molární hmotnost je váženým průměrem molárních hmotností jeho složek $M_p = \sum x_i \cdot M_i$ (viz rovnice 51). Ze stavové rovnice pak přímo vypočteme hmotnost suchého svítiplynu m_p jako $m_p = p_p \cdot V \cdot M_p / R \cdot T$, kde p_p je parciální tlak suchého svítiplynu. Korektnost tohoto přístupu je zřejmá z výkladu a odvození rovnice 51. Hmotnost vody ve svítiplynu m_v snadno vypočteme jako $m_v = p_v \cdot V \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / R \cdot T$. Nejprve tedy vypočteme z relativních molekulových hmotností složek svítiplynu a jejich molárních zlomků hodnotu M_p :

$$M_p = x(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) + x(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) + x(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) + x(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) + x(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) = \\ = 0,47 \cdot 2,02 + 0,36 \cdot 16,04 + 0,08 \cdot 28,01 + 0,03 \cdot 28,05 + 0,06 \cdot 28,01 = 11,487\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dále vypočteme hmotnost suchého svítiplynu:

$$m_p = p_p \cdot V \cdot M_p / R \cdot T = (p - p_v) \cdot V \cdot M_p / R \cdot T = \\ = (104524,5 - 1226,6) \cdot 2000 \cdot 11,487 \cdot 10^{-3} / 8,3145 \cdot (273,15 + 10,0) = \mathbf{1,008 \cdot 10^3\text{ kg}}$$

Pro hmotnost vodní páry ve svítiplynu dostaneme:

$$m_v = p_v \cdot V \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / R \cdot T = 1226,56 \cdot 2000 \cdot 18,02 \cdot 10^{-3} / 8,3145 \cdot (273,15 + 10,0) = \mathbf{18,78\text{ kg}}$$

Závěr: V plynojemu je uzavřeno $1,008 \cdot 10^3\text{ kg}$ suchého svítiplynu a $18,78\text{ kg}$ vodní páry.

5 Interakce hornina – voda – atmosféra

(Principy hydrogeochemického modelování)

Geologie již dávno není jen popisnou vědou. Obrovské množství získaných dat a jejich klasifikace je zdrojem mnoha interpretačních hypotéz. Řešení environmentálních problémů spojených s existencí a činností člověka, ať už starých ekologických zátěží či nově se objevujících úkolů, je klíčové pro širokou odbornou veřejnost. Z důvodu hledání odpovědí a aktivního řešení současných problémů se geologové uchýlili k tvorbě modelů geologických procesů. Modelování je nástrojem k získání odpovědí na nejjednodušší představy o fungování přírodních systémů. Při tvorbě modelů vycházíme vždy z jasné specifikace problému, kladení otázek a hledání odpovědí, které povedou k porozumění zkoumané problematiky. Modelování je však jen nástrojem v rukou modeláře a interpretace modelů je závislá na jeho znalostech a zkušenostech.

5.1 ÚVOD DO GEOCHEMICKÉHO MODELOVÁNÍ

Geochemické modelování reálných systémů, je efektivním nástrojem pro analýzu terénních i laboratorních dat, pro potvrzení či vyvrácení správnosti našich představ, hypotéz o studovaném přírodním systému a zároveň slouží jako prostředek interpretace návrhů optimálních řešení studované problematiky. Geochemické modely můžeme rozdělit na modely rovnovážné, u kterých předpokládáme dosažení termodynamické rovnováhy v relativně krátkém čase a ve kterých není zahrnut časový faktor a modely kinetické, které časový faktor při průběhu reakce zahrnují.

Dle autorů (Zeman 2007; Šrámek, Zeman 2004; Appelo, Postma 2005; Drever 1997) je rovnovážné modelování modelováním stability, které vychází z principů termodynamiky. Při tomto modelování se posuzuje stávající stav systému se stavem, který má za daných podmínek nejvyšší stabilitu. Pokud takový stav existuje, bude mít systém tendenci do stavu s nejvyšší stabilitou přejít. To však vůbec neznamená, že systém skutečně do tohoto stavu přejde. Modelování termodynamické stability má výhodu (a zároveň i nevýhodu) v tom, že se vůbec nezabývá cestou, kterou ke změně stavu z nestabilního (nerovnovážného) do stabilního (rovnovážného) stavu přejde. Ukazuje pouze směr, ve kterém bude mít systém tendenci se měnit.

Kinetické modely modelují dynamiku systémů. To znamená, jak rychle a zda vůbec je schopen systém z aktuálního nestabilního do stabilního stavu přejít (Appelo, Postma 2005). Modelování dynamiky reálných systémů má nevýhodu v tom, že existuje nepřehledné množství cest, kterými se systém z nestabilního do stabilního stavu může dostat. Pro modelování je nutné znát cestu tedy konkrétní proces nebo procesy, kterými skutečně systém mezi stavy přechází (reakční mechanismus) a přiřadit jim rychlosti (Zeman 2007; Langmuir 1997).

Při tvorbě modelů je třeba si uvědomit, že jsou to jen nástroje, programy pracující na jasně definovaných matematických a fyzikálně-chemických principech. Pro jejich efektivní nasazení je podstatná osoba uživatele, který musí chápat podstatu systému, který studuje a znát principy, na jejichž základě je geochemické modelování založeno. Odhalení odpovědí a interpretace řídicích dějů probíhajících v reálném přírodním systému záleží jen na schopnostech a znalostech uživatele. Jak potvrzují autoři (Černík et al. 2008; Zeman 2007; Deutsch 1997; Langmuir 1997; Parkhurst, Appelo 1999) zabývající se geochemickým modelováním, shodnost modelu nebo některých parametrů s reálně naměřenými daty

neznamená, že v reálném přírodním systému probíhají stejné procesy jako v modelu. Není důkazem správnosti hypotézy, je jen jedním z pilířů poznávání fungování reálných systémů.

Reálné přírodní systémy jsou tvořené kapalnou, plynnou a pevnou fází. Procesy v reálných přírodních systémech pak vychází z interakcí roztok–atmosféra–pevná látka. Mezi těmito složkami, které se společně nachází v zemské kůře, dochází k hlavním chemickým reakcím a přeměnám, které ovlivňují vlastnosti a hlavně vývoj prostředí. Vodný roztok v reálných systémech funguje jednak jako zprostředkovatelské médium, ve kterém se procesy odehrávají, jednak zároveň jako jeden z reaktantů. Interakce této složky s plynnou či pevnou fází systému slouží k definování okrajových podmínek vývoje roztoku.

Reakce jednotlivých složek reálných přírodních systémů je možné definovat jako chemické a fyzikální interakce mezi vodným roztokem a okolím, kterým voda protéká nebo je v něm po určitou dobu zadržována.

Interakce mezi vodou, atmosférou a minerály tvoří podstatu hlavních chemických přeměn, které se odehrávají v zemské kůře a určují vlastnosti a další vývoj prostředí. V těchto systémech působí voda jako médium, ve kterém se přeměny odehrávají a zároveň často vystupuje jako jedna z reagujících látek. Z hlediska vlastností prostředí patří pH (kyselost) a Eh (oxi-dačně-redukční potenciál) mezi hlavní parametry vodného prostředí, které jsou výsledkem interakcí uvnitř systému a zároveň určují, k jakým interakcím a přeměnám bude v systému docházet.

Dle vybraných autorů (Zeman 2017; Pačes 2011; Pitter 1999) se jedná o geochemické procesy, které zahrnují:

- rozpouštění a srážení,
- acidobazické reakce,
- oxidačně-redukční reakce,
- adsorpci a desorpci (iontovou výměnu)
- molekulární difuzi

V principu je ale možné všechny interakce rozdělit na tři skupiny reakcí – reakce srážení a rozpouštění, acidobazické reakce a oxidačně-redukční reakce.

5.2 PRINCIPY GEOCHEMICKÉHO MODELOVÁNÍ

Geochemické modelování vychází z principů termodynamiky a jejich zákonů. Hlavní jsou zásady zachování energie a růst entropie (neuspořádanosti) při jakémkoliv ději. V podstatě lze říci, že přírodní procesy jsou takové, při kterých se zachovává či transformuje energie a tyto procesy probíhají ve směru zvyšování neuspořádanosti celého systému, kdy při dosažení maximální entropie dosáhl systém rovnovážného stavu. Měřítkem těchto stavů je Gibbsova funkce a z ní odvozené rovnovážné konstanty (Stumm, Morgan 1996).

V daném okamžiku je systém definován určitými hodnotami svých vlastností. Soubor těchto vlastností určuje stav systému. V průběhu geochemických změn se mění systém z počátečního stavu přes řadu přechodných stavů ke konečnému stavu. Stav tohoto systému může být rovnovážný, stacionární, nebo nerovnovážný (Pačes 2011).

Pokud systém splňuje kritéria termodynamické rovnováhy, je v rovnovážném stavu. Rovnovážné stavy systému jsou funkcí teploty, tlaku a chemických potenciálů složek a zkoumáme je metodami chemické termodynamiky (Stumm, Morgan 1996; Drever 1997).

Pokud systém není v termodynamické rovnováze, ale jeho vlastnosti se s časem nemění, mluvíme o stacionárním stavu, který se někdy nazývá dynamickou rovnováhou.

Stacionární stav je způsoben vyrovnaním rychlostí vstupů, zdrojů, výstupů a propadů látek v systému.

Nerovnovážný stav je takový, kdy systém není v termodynamické rovnováze (v tomto smyslu bývá nerovnovážným systémem i systém, který je stacionární). Nerovnovážné systémy jsou funkcí prostoru a času a jejich změny zkoumáme metodami reakční kinetiky a metodami fyzikální chemie a mechaniky, které se zabývají transportními jevy (Pačes 2011; Bethke 2007).

Vlastní řešení konkrétní úlohy spočívá v řešení soustavy nelineárních rovnic odvozené z použitých termodynamických dat, hmotnostních bilancí složek systému a rovnice elektroneutality (nulový součet nábojů kationů a anionů v roztoku) (Bethke 2007; Zeman 2017):

$$\rightarrow \text{rovnice působení hmotnosti} \quad K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad 0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} - K \quad 52$$

$$\rightarrow \text{rovnice hmotových bilancí} \quad M_X = \sum_i m_X^i \quad 0 = \sum_i m_X^i - M_X \quad 53$$

$$\rightarrow \text{rovnice elektroneutality} \quad \sum_i z_i m_i^+ = \sum_i z_i m_i^- \quad 0 = \sum_i z_i m_i^+ - \sum_i z_i m_i^- \quad 54$$

V případě reálných systémů, kde jsou řešeny soustavy rovnic o velkém množství neznámých, je již řešení bez příslušného softwaru nemožné. Do výpočtů modelů jsou navíc uvažovány aktivity, nikoli koncentrace jednotlivých látek, což výsledky dále zpřesňuje a řešení komplikuje (Parkhurst, Appelo 1999; Bethke 2007). Chemická aktivita dané látky popisuje míru interakce jejích molekul s okolím (Pitter 1999). Jde o hodnotu koncentrace, jakou by měla látka, kdyby se chovala ideálně a matematicky ji vyjadřuje vztah:

$$a_A = \gamma_+ c_A \quad 55$$

kde je γ_+ aktivitní koeficient a c_A je koncentrace dané látky (Zeman 2017).

Modelování reálných přírodních systému se může rozdělit na dva hlavní směry. Prvním je modelování stability, které vychází z principů termodynamiky a výsledkem je složení systému odpovídající stavu tzv. termodynamické rovnováhy. Při tomto modelování jde o srovnání určitého stavu reálného systému se stavem, který má za daných podmínek nejvyšší stabilitu. Každý reálný přírodní systém bude mít snahu do stavu s nejvyšší stabilitou přejít, je však otázkou, zda vůbec systém skutečně do tohoto stavu přejde, jak dlouho mu dosažení rovnováhy potrvá a zda je vůbec za daných podmínek dosažení rovnováhy reálné (např. nutnost impulsu k zahájení interakce). Modelování termodynamické stability má výhodu (a zároveň i nevýhodu) v tom, že se vůbec nezabývá cestou, kterou ke změně stavu z nestabilního (nerovnovážného) do stabilního (rovnovážného) stavu přejde. Ukazuje pouze směr, ve kterém bude mít systém tendenci se měnit (Zeman 2017). Základní rozdělení rovnovážných geochemických modelů je na (a) speciální modely, (b) modely bilance hmoty (inverzní modely) a (c) přímé modely (modely reakční cesty) (Šrámek, Zeman 2004).

Druhý směr geochemického modelování se zabývá dynamikou systémů. Tyto modely reprezentují, jak rychle a zda vůbec je schopen systém z nestabilního do stabilního stavu přejít. Nevýhoda modelování dynamiky reálných systémů spočívá v tom, že existuje mnoho možností, kterými se reálný přírodní systém ze stávajícího do stabilního stavu může dostat. Při tvorbě dynamických modelů je proto nutné znát proces nebo procesy, kterými skutečně systém mezi stavy přechází (tzv. reakční mechanismus) a přiřadit jim rychlosti (Bethke 2007). Výstupem dynamických modelů je potom časový vývoj systému.

Výstupy z rovnovážných i dynamických modelů nelze mechanicky aplikovat. Nejsou jednoznačným odrazem reality a stejné výsledky nelze očekávat v té samé podobě při experimentálním ověření. Je třeba erudovaně posuzovat daný systém, jen tak je možné vhodně nastavit podmínky výpočtů v modelech (např. zvolit minerály, které se za daných podmínek mohou srážet, ačkoli nejsou termodynamicky nejvýhodnější atd.) a interpretovat výsledná data.

5.3 GEOCHEMICKÉ MODELÝ A SOFTWARE NÁSTROJE

Software pro geochemické modelování se používá od 70. let k řešení problémů jako je stanovení indexů nasycení minerálů; úprava rovnováhy pro minerály; smíchání různých vod; výpočet stechiometrických reakcí; míchání pevných látek, tekutin a plynných fází; výpočet rovnovážně/kineticky řízených reakcí; reaktivní transport apod..

Pro modelování geochemických procesů jsou dostupné softwarové nástroje (např. PhreeqC, The Geochemists Workbench (GWB), Visual Minteq, Toughreact apod.), které umožňují vkládání reálných dat, následně jejich zpracování a řešení, což ve finále vede k lepšímu porozumění reálných procesů, které se odehrávají okolo nás. V rámci jednotlivých typů softwarových produktů je také možné vybrané procesy různě modifikovat (výpočty postupného přidávání látky do systému, modifikace srážení/rozpuštění minerálů, změny fyzikálně-chemických parametrů atd.), avšak výpočetní princip je zachován. Softwarová řešení termodynamických výpočtů jsou proto jen nástrojem umožňujícím řešit složité úlohy, jejichž jádrem jsou však obecně platná a jednoduchá termodynamická data. Při chybném použití mohou být výsledky zcela nesprávné nebo nesprávně interpretovány a tudíž je třeba s modelováním zacházet velmi obezřetně a neustále kriticky hodnotit dosažené výsledky.

Předkládaná práce se zabývá geochemickým modelováním jako nástrojem pro řešení reálných procesů a prezentuje aplikaci těchto modelů do praxe na případových studiích v rámci řešení aktuálních hydrogeologických a environmentálních úkolů. Je nutné zdůraznit, že aplikace geochemického modelování a vlastně jakákoliv interpretace vývoje chemismu vodního roztoku je založená na předpokladu, že jsou známy i další parametry (geologické, hydrogeologické, mineralogické atd.) prostředí, ve kterém je daný úkol řešen.

5.3.1 Typy geochemických modelů

Jak již bylo popsáno výše, existují modely rovnovážné, u kterých předpokládáme dosažení termodynamické rovnováhy v relativně krátkém čase a ve kterých není zahrnut časový faktor a ty se dělí na speciální modely, modely bilance hmoty (inverzní modely) a přímé modely (modely reakční cesty) (Šrámek, Zeman 2004). Další jsou modely kinetické, které časový faktor při průběhu reakce zahrnují.

SPECIÁLNÍ MODELÝ

V případě aplikace speciálního modelu známe chemické složení vody z jen jednoho bodu a speciální program spočítá distribuci rozpuštěných látek mezi jednotlivé ionty a komplexy a také saturační index pro jednotlivé minerály. Vstupní údaje jsou výsledky terénních měření teploty, pH a alkality a laboratorní analýzy vzorku vody (Šrámek et al. 2002). Příkladem tohoto typu programu je WATEQ4F (Plummer et. al. 1976). Jak ale bude uvedeno dále, speciace je také prvním krokem při použití modelů přímého modelování jako jsou MINTEQA2 (Allison et al. 1991) a PHREEQC (Parkhurst 1995).

MODELÝ BILACE HMOTY

Tento typ modelů, zvaných také inverzní modely, se používá v případech, kdy již známe chemismus vody a složení pevné fáze a chceme zjistit, jaké reakce proběhly mezi body, na nichž došlo ke vzorkování. Existují dva typy tohoto modelování, změna chemismu vody mezi dvěma vzorkovacími body a problém mísení vod. V případě prosté změny chemismu je vstupem modelu chemismus 2 vzorků vody ležících na stejné proudnici a složení pevné fáze v kolektoru mezi těmito 2 body. V případě problému mísení je vstupem chemismus vody na 3 vzorkovacích bodech, které reprezentují chemismus 2 odlišných vod před jejich mísením a chemismus finálního vzorku po jejich mísení a po proběhnutí geochemických reakcí (Šrámek et al. 2002). Typickým příkladem zabývajícím se modely tohoto typu je program NETPATH (Plummer et al. 1994) nebo PHREEQC.

PŘÍMÉ MODELÝ

Modely reakční cesty slouží k předpovědi vývoje chemismu vody podél proudnice. V tomto případě známe chemismus zdrojové vody a modelujeme vývoj chemismu vody ve směru proudění, přičemž zadáváme reagující minerální fáze a obvykle také vysrážíme reaktivní minerály v případě, že je voda vzhledem k nim přesycená. Vstupem modelu je tedy počáteční chemismus vody a reagující minerální fáze. Modely rovněž zahrnují i rovnováhy s plyny (např. s CO_2) o daném parciálním tlaku. Výstupem je kromě distribuce látek mezi volné ionty a komplexy a hodnoty saturačních indexů, také koncentrace minerálů, které se vysrážely nebo rozpustily (Šrámek et al. 2002).

Příkladem tohoto typu modelu jsou MINTEQA2 (Allison et al. 1991) a PHREEQC (Parkhurst 1995). Oba tyto modely zahrnují modelování adsorpce za použití adsorpčních izoterm a povrchové komplexace (Langmuir 1997). V programu MINTEQA2 nelze na rozdíl od programu PHREEQC provádět mísení vzorků vody. Modely bilance hmoty a modely pro přímé modelování jsou svým způsobem komplementární, protože chceme-li předpovědět změny chemismu vody ve směru proudění, musíme nejprve určit, které procesy už ovlivnily chemismus vody proti směru proudění.

KINETICKÉ MODELÝ

Kinetické modely s chemickými reakcemi nepatří mezi běžně dostupné komerční modely. Dochází obvykle k oddělení kinetického transportního a chemického kroku v rámci kombinovaného modelu. Stále více programů umožňuje simulaci kinetických procesů. Tyto programy obecně vyžadují vstup uživatele pro definování kinetických parametrů a někdy kinetických reakčních rovnic samotných. Problémem je nedostatek kinetických dat v literatuře pro mnoho důležitých procesů minerálních reakcí. Programy, které simulují kinetické reakční systémy, používají různé numerické metody, než které jsou popsány výše pro rovnovážné systémy. Takové numerické metody jsou vhodné pro řešení smíšených sad nelineárních algebraických rovnic a obyčejných diferenciálních rovnic (Crawford 1999).

Existují speciální programy (TOUGH AMD, SULFIDOX, GWB atd.), které řeší kinetiku procesů, ale jsou dostupné komerčně. Kinetické modelování geochemických procesů je částečně zahrnuto v programu PHREEQC-2 (Parkhurst, Appelo 1999), který zahrnuje řadu reakčních kinetik a je volně dostupný.

5.3.2 *Vybrané geochemické softwarové nástroje*

Není cílem prezentovat veškerý stávající software, a proto jsou následně stručně specifikovány programy použité v případových studiích diskutovaných v rámci této práce.

PROGRAM PHREEQC FOR WINDOWS

PHREEQC znamená PH REdox EQuilibrium v jazyce C a je široce používaným softwarem geochemického modelování volně dostupným na stránkách USGS. Podrobnosti o programu lze nalézt v knize Parkhursta (1995). Je k dispozici ke stažení ve verzích pro Windows a UNIX. Byl navržen tak, aby prováděl širokou škálu nízkoteplotních geochemických výpočtů založených na iontových asociacích vodných roztoků. Realizuje:

- výpočty indexu nasycení;
- dávkové reakce a 1D transportní výpočty zahrnující reverzibilní reakce (včetně povrchové komplexace a rovnovážné výměny ionů) a nevratné reakce (včetně specifikovaného přenosu molekul reaktantů, kineticky řízených reakcí, mísení roztoků a změny teploty);
- inverzní modelování, které najde množiny minerálních a plyných transferů, které berou v úvahu rozdíly ve složení mezi vodami účastnicími se reakce.

PROGRAM THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH

The Geochemist's Workbench (GWB) je sada softwarových nástrojů pro práci s chemickými reakcemi, výpočty stabilitních diagramů a rovnovážných stavů přírodních vod, sledování reakčních procesů, modelování reaktivního transportu a grafické zpracování výsledků těchto výpočtů. Geochemist's Workbench (GWB) je integrovaná sada interaktivních softwarových nástrojů pro řešení řady problémů v hydrochemii. Grafické uživatelské rozhraní pak výrazně zjednodušuje jeho použití (Bethke, Yeakel 2016).

Balíček GWB byl původně vytvořen na katedře geologie Illinoiské univerzity před více než 20 lety. V roce 2011 se vývojový tým společnosti GWB přestěhoval do výzkumného parku na Illinoiské univerzitě, kde působí jako nezávislá společnost s názvem Aqueous Solutions LLC (http://www.gwb.com/software_overview.php). Workbench, určený pro osobní počítače se systémem Windows, je komerčně distribuován ve třech balíčcích: GWB Professional, Standard a Essentials. V roce 2014 byla uvolněna bezplatná GWB Student Edition (<http://student.gwb.com/index.php>).

GWB vychází z termodynamických datových sad, pomocí kterých může vypočítat chemické rovnováhy. Termodynamické datové sady z jiných programů jako PHREEQC, WATEQ4F a Visual MINTEQ byly naformátovány pro GWB a umožňují porovnávání různých geochemických databází. Databáze K2GWB byla napsána pro generování termodynamických dat pro GWB za tlaků a teplot za hranicemi výchozích datových souborů. GWB může propojit modelování chemických reakcí s hydrogeologickým transportem za účelem vytvoření simulací známých jako reaktivní transportní modely (Bethke, Yeakel 2016).

Software GWB byl navržen pro využívání ve výzkumných aktivitách a dokáže řešit tyto otázky (Bethke 2007):

- reakční cesty,
- zákony o kinetické rychlosti,
 - kinetika oxidačních a redukčních reakcí,
 - katalýza na minerálních plochách,

- použití povrchových komplexů a druhů plynů jako katalyzátorů a inhibitorů,
- izotopovou frakcionaci,
- sorpci a povrchovou komplexaci,
 - model plné iontové výměny,
 - Langmuirovy izotermy,
 - sorpce podle distribučních koeficientů,
 - kapacitní a potenciálové modely pro povrchovou komplexaci,
- chemii solanek.

Má několik přidáných modulů, jako jsou modul REACT (vypočítá rozložení ionů v roztocích a modeluje reakční cesty kapalných, pevných i plynných fází; předpovídá frakcionaci stabilních izotopů během reakčních procesů), ACT2 (vypočítá a vykreslí aktivitní diagramy; navrhuje reakční cesty), TACT (vypočítá a zobrazuje diagramy závislosti aktivit chemických látek na teplotě; opět navrhuje reakční cesty), RXN (vyvažuje chemické reakce; vypočítá rovnovážné konstanty z termodynamických rovnic a dalších parametrů např. teploty) (Bethke, Yeakel 2014).

Stovky vědeckých článků a několik učebnic aplikují software na řešení běžných problémů v oblasti ochrany životního prostředí a sanace vod, v oblasti ropného průmyslu i ekonomické geologie. Tento software využívají ekologové, chemici, inženýři, mikrobiologové a geologové k získání kvantitativního porozumění chemických a mikrobiologických reakcí, které ovlivňují životnost a mobilitu organických i anorganických látek v zemské kůře. S těmito znalostmi mohou vyvíjet prediktivní modely vývoje a transportu látek v reálném prostředí a otestovat účinnost nákladných sanačních metod před jejich realizací v terénu.

PROGRAM TOUGHREACT

Modelování podzemních vícefázových fluid, šíření tepla, transportu rozpuštěných látek a řešení chemických reakcí lze aplikovat na mnoho geologických systémů a reálných přírodních procesů (např. geotermální systémy, diagenetické procesy, likvidace odpadu, sanace kyselých důlních vod, šíření kontaminantů v podzemních vodách, řešení kvality podzemních vod apod.). TOUGHREACT byl vyvinut jako komplexní vícesložkový reaktivní geochemický transportní simulátor k prozkoumání těchto a dalších problémů. Řada podpovrchových termo-fyzikálně-chemických procesů se zvažuje za různých teplotních, hydrogeologických a geochemických podmínek tlaku, teploty, saturace vody a iontové síly. TOUGHREACT lze aplikovat na jedno-, dvou- nebo třírozměrné pórové nebo puklinové systémy s fyzikální a chemickou heterogenitou (Pruess et al. 1999). Model může zahrnovat libovolný počet chemických látek přítomných v kapalně, plynně a pevně fázi. Uvažuje se o řadě rovnovážných chemických reakcí, jako je komplexace, rozpouštění minerálních a plynných fází nebo výměna kationtů. Rozpouštění, resp. srážení minerálů probíhá buď s rovnovážnou, nebo kinetickou kontrolou a je spojeno se změnami pórovitosti a propustnosti a kapilárním tlakem v nenasyceném systému. Chemické složky mohou být také ošetřeny lineární adsorpcí a radioaktivním rozpadem (Pruess et al. 1999; Xu et al. 2004).

První verze reaktivního geochemického transportního programu TOUGHREACT (Xu, Pruess 1998) vznikla implementací a rozšířením stávajícího vícefázového transportního módu TOUGH2 (Pruess 1991). Funkce programu TOUGHREACT byly dále zlepšovány (1) přidáním reaktivního transportu minerálních, kapalných a plynných fází za podmínek varu, (2) přidáním difuzních koeficientů plynu vypočítaných jako funkce tlaku, teploty a

molekulárních vlastností, (3) formulací reaktivních povrchových ploch minerálů pro puklinové a pórové prostředí a (4) zapracováním změn pórovitosti, propustnosti a kapilárního tlaku v důsledku srážení/rozpouštění minerálních fází (Sonnenenthal et al. 1998; Sonnenenthal, Spycher 2000, 2001; Spycher et al. 2003a). Následně byla uvolněna TOUGH2 V2 s dalšími moduly a funkcemi EOS (Pruess et al. 1999). Současná verze TOUGHREACT zahrnuje všechna předchozí rozšíření původní verze spolu s nahrazením TOUGH2 (Pruess 1991) verzí TOUGH2 V2 (Pruess et al. 1999).

Program TOUGHREACT je distribuován s množstvím vstupních datových souborů pro vybrané problémy (Pruess et al., 1999). TOUGHREACT je použitelný pro:

- a) transport kontaminantu s lineární adsorpcí a radioaktivním rozkladem,
- b) vývoj chemismu podzemních vod za podmínek okolního prostředí,
- c) posouzení míst jako potenciální skládky jaderného odpadu,
- d) sedimentární diagenézi a ukládání CO₂ v hlubokých geologických strukturách atd.

TOUGHREACT je komplexní počítačový program pro neizotermní vícefázové procesy proudění kapalin a geochemický transport. Tento program lze stejně dobře uplatnit pro aplikaci modelů uvažující procesy v porézním prostředí i puklinovém systému hornin.

5.4 VSTUPY A VÝSTUPY GEOCHEMICKÝCH MODELŮ

Stav reálných procesů je charakterizován hodnotami veličin, které jej popisují (tzv. stavové veličiny). Jsou to teplota, tlak, množství či koncentrace složek apod. Modelem procesu se rozumí matematické vztahy mezi těmito veličinami. Pokud jsou tyto vztahy závislé na čase, zavádí se pojem dynamika procesů. Matematickými vztahy jsou nejčastěji diferenciální rovnice (obyčejné i parciální) nebo jejich soustavy, ale také nelineární rovnice a jejich soustavy, soustavy lineárních rovnic apod. Při tvorbě modelů je nutné, aby byl modelovaný systém popsán jasně definovanými vstupy. Modelovací software pak vybíráme na základě nabídky kroků programu, vedoucí k pochopení studovaných procesů a řešení modelu. Pro výběr vhodného typu softwaru z široké nabídky geochemických modelovacích programů je rovněž důležitá nabídka výstupů.

5.4.1 Vstupy

Vstupy do různých typů modelovacích programů jsou řešeny dvěma způsoby. Zadávání vstupních hodnot pomocí programové nabídky „Menu“ je první a uživatelsky příjemnější možností. Menu je obvykle koncipované tak, že uživatele přímo vede k tomu, co, kde a jak je třeba zadat. Druhým způsobem je možnost zadávání vstupních hodnot do programu pomocí textového souboru, ze kterého umí program vstupní hodnoty přečíst. Blíže jsou oba způsoby zadávání vstupních dat do geochemických programů popsány v odborné literatuře (Bethke, Yeakel 2014; Zhu, Anderson 2002; Zeman 2007; Crawford 1999) a výukových skriptách (Šráček, Zeman 2004; Šráček et al. 2002).

V některých programech (např. GWB, TOUGHREACT aj.) může mít zadávání určitých parametrů, jako jsou hodnoty pH, Eh nebo alkalita, své zvláštnosti. V programu GWB je pro zadání pH nutno jako složku přidat H⁺ ion a jako jednotku zvolit pH (Bethke 2007). Do příslušného okénka s číselnou hodnotou se pak zadává hodnota pH. Pro zadání redox potenciálu je nutno nejprve jako složku zadat O₂(aq) a tu vyměnit za aktivitu (koncentraci) elektronů. Jako jednotku je pak možné zvolit Eh ve voltech nebo p_e (Bethke 2007). Alkalita v programu PHREEQC se zadává jako koncentrace hydrogenuhličitanových

nebo uhličitánových ionů a to o který ion se jedná, se udává přímo ve vstupních datech (Parkhurst, Appelo 1999).

5.4.2 *Postup řešení při reakcích*

Po zadání vstupních podmínek (například pH, Eh, koncentrace složek) modelovací program automaticky sestaví na základě termodynamické databáze systém nelineárních rovnic (viz výše) a zjistí minimum Gibbsovy funkce. Pokud odpovídá stav systému minimu Gibbsovy funkce, pak tímto krokem modelování skončilo. Ve výstupu z programu si můžeme přečíst konkrétní stav systému, v jakých formách jsou jednotlivé složky v roztoku přítomny, jaké jsou jejich aktivitní koeficienty atd. (viz níže). Pokud program zjistí, že je systém v nerovnováze – je například přesycený vůči určitým minerálům nebo nenasycený vůči přítomným minerálům – pak pro dané podmínky najde rovnováhu a parametry systému příslušně upraví – například vysráží nebo rozpustí určité množství minerálů, změni redox stav látek v systému atd. a na výstupu je uveden rovnovážný stav, ke kterému bude systém směřovat (Zeman 2007). V rámci modelování pak můžeme dále sledovat vývoj systému a jeho cestu, když bude přecházet z jednoho stavu do druhého. V textovém a grafickém výstupu pak dostáváme spojitou změnu parametrů systému z výchozího do konečného stavu, která se označuje jako reakční cesta (Bethke 2007). V průběhu reakční cesty se může celková chemická reakce přeměny měnit. Zkoumáním reakčních cest u studovaných procesů zjišťujeme změnu zastoupení jednotlivých forem látek v systému, mění se rovněž jejich aktivity, resp. koncentrace, kdy u některých složek mohou aktivity růst a u jiných klesat. Z jejich vzájemné závislosti lze pak odvodit příslušné stechiometrické koeficienty v reakcích chemických přeměn systému (Zeman 2007). Na základě takto zjištěných parametrů, kdy lze vyčíslit koeficienty všech forem jednotlivých látek pro všechny složky v systému, lze sestavit celkovou reakci přeměny. Formy látek, které budou mít záporné koeficienty a spotřebovávají se v průběhu reakční cesty, budou stát na levé straně chemické rovnice, formy látek s kladnými koeficienty v průběhu přechodu systému z jednoho stavu do druhého vznikají a budou stát na pravé straně chemické rovnice (Appelo, Postma 1996).

5.4.3 *Výstupy*

Výstupy z modelovacích programů jsou buď v textové anebo grafické podobě. Textové výstupy umožňují přesně přečíst všechny hodnoty, grafické výstupy jsou naopak přehlednější a umožňují získání rychlého přehledu o změnách v systému (Zeman 2007). V GWB je navíc k dispozici i stabilitní diagram, ve kterém je možné vynést reakční cestu na podkladu polí stability látek pro zadané podmínky. Detailní konfigurace výstupů a jejich technický popis je uveden v manuálech k příslušným programům (Bethke, Yeakel 2014; Parkhurst, Appelo 1999; Xu et al. 2004).

SHRNUTÍ

V průběhu všech přírodních procesů jsou zachovávány dva principy, které nelze odvodit z jiných principů nebo zákonů a ze kterých nikdy nebyla pozorována výjimka. Jsou známy pod označením První a Druhý zákon termodynamiky. První říká, že celkové množství energie je stálé, energii nelze zničit ani ji z ničeho vytvořit. V průběhu procesů a přeměn se energie pouze přesouvá z jedné části systému do jiné, dochází k jejímu přerozdělení (zákon zachování energie). Druhý zákon ukazuje, kterým směrem změny probíhají. Vždy je to směrem, ve kterém roste celková entropie systému. Entropie je měřítkem uspořádanosti systému – čím je celková entropie vyšší, tím méně je systém uspořádaný. Procesy tedy probíhají ve směru zvy-

šování celkové neuspořádanosti systému. Pokud je za daných podmínek dosaženo maximální neuspořádanosti, k dalším změnám nedochází a takový stav systému se označuje jako rovnovážný (každá další změna by vedla ke zvýšení uspořádanosti).

Z Prvního a Druhého zákona termodynamiky odvodil americký badatel Joshua Willard Gibbs funkci, která v sobě zahrnuje oba principy. Zároveň našel závislost této funkce na podmínkách v systému – na teplotě, tlaku a jeho složení. Na jeho počest se dnes tato funkce označuje jako Gibbsova funkce. Přitom platí jednoznačný vztah mezi Gibbsovou funkcí a celkovou entropií systému. Pokud Gibbsova funkce roste, pak celková entropie systému klesá, pokud Gibbsova funkce klesá, pak celková entropie systému roste. Minimum Gibbsovy funkce odpovídá maximální hodnotě celkové entropie systému a je dosaženo rovnováhy. Pokud je systém ve stavu s minimální hodnotou Gibbsovy funkce, nebude jevit jakoukoliv tendenci tento stav změnit. Pokud je ve stavu s vyšší hodnotou Gibbsovy než je minimální pro dané podmínky, bude mít tendenci do tohoto stavu přejít.

Současné základní strategie geochemického modelování vždy vycházejí z vyčíslení hodnoty Gibbsovy funkce a hledání jejího minima pro dané podmínky – teplotu, tlak a složení systému. Pokud stav systému odpovídá minimální hodnotě Gibbsovy funkce, je systém v rovnováze. Pokud je hodnota Gibbsovy funkce vyšší než minimální, pak stav systému s minimální hodnotou Gibbsovy funkce představuje bod, ke kterému budou změny v systému směřovat.

Teplota a tlak systému jsou obvykle určeny vnějšími podmínkami. V systému pak dochází ke změně fázového složení systému a přerozdělení jednotlivých složek mezi fázemi tak, aby bylo dosaženo minima Gibbsovy funkce. Geochemické modelování je tedy schopno určit, zda je studovaný systém v rovnováze a pokud není, k jakým změnám v systému dojde, aby této rovnováhy dosáhl. Změna podmínek, tedy teploty, tlaku a složení (vstup nebo výstup látek do a ze systému) může vést k tomu, že je minima Gibbsovy funkce dosaženo pro jiný stav systému a systém bude mít tendenci svůj stav změnit. Protože je známa závislost hodnoty Gibbsovy funkce na teplotě, tlaku a složení, umožňuje geochemické modelování určit, jaký vliv budou mít změny teploty, tlaku a vstup nebo výstup složek do nebo ze systému na jeho stav a procesy, které se v něm odehrávají.

6 Použitá a doporučená literatura.

1. Klikorka, J., Hanzlík, J. (redaktoři): *Názvosloví anorganické chemie* (pravidla k roku 1985), ACADEMIA, Praha 1987, 183 s.
2. Bláha, K. a kol.: *Nomenklatura organické chemie*, ACADEMIA, Praha 1985, 444 s.
3. Mička, Z., Havlíček, D., Lukeš, I., Mosinger, J., Vojtíšek, P.: *Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie*, KAROLINUM - nakladatelství Univerzity Karlovy, Praha 1998, skriptum, 138 s.
4. Flemr, V., Holečková, E.: *Úlohy z názvosloví a chemických výpočtů v anorganické chemii*, Ediční a audiovizuální centrum Vysoké školy chemickotechnologické, Praha 1996, skriptum, 205 s.
5. Sýkora, V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*, SNTL, Praha 1967, 294 s.
6. Küster-Thiel.: *Chemickoanalytické výpočetní tabulky*, ACADEMIA, Praha 1988, 328 s.
7. Adkins, C. J. (1983): *Equilibrium Thermodynamics, 3rd edition*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 285 p. ISBN 0-52-127456-7
8. Allison, J.D.D., Brown, S., Novo-Gradac, K.J. (1991): MINTEQA2, A Geochemical Assesment Data Base and Test Cases for Environmental Systems. Athens, GA, U.S. EPA.
9. Appelo, C.A.J., Postma, D. (ed.) (2005): *Geochemistry, groundwater and Pollution, 2nd edition*. A. A. Balkema Publishers, Leiden, The Neatherlands, 649 p. ISBN 0-41-536428-0
10. Bethke, C.M., Yeakel, S. (2014): *The Geochemist's Workbench User's Guides, Version 10.0*. Aqueous Solutions LLC, Campaign.
11. Bethke, C.M. (2007): *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 564 pp. ISBN 978 0 521 87554 7
12. Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C. (2012): Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. **Appl. Geochem.** **27**, 2107–2116.
13. Blowes, D.W., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Weisener, C.G. (2004): *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 612 p. ISBN 0-08-043751-6.
14. Crawford, J. (1999): *Geochemical Modelling – A Review of Current Capabilities and Future Directions*. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden, 42 p. ISRN SNV-R-262-SE
15. Deutsch, W. J. (1997): *Groundwater geochemistry – Fundamentals and applications to contamination*. Boca Raton, Lewis Publishers, 221 p. ISBN 0-87-371308-7
16. Domenico, P., Schwartz, F.W. (1990): *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley & Sons, New York, 824 p. ISBN 0-47-150744-X
17. Drever, J.I. (1997): *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environment, 3rd edition*. New Yersey, Prentice Hall, 436 p. ISBN 0-13272790-0.
18. Fetter, C.W. (1999): *Contaminant Hydrogeology*. Prentice Hall, New York, 500 p. ISBN 10: 0137512155 / ISBN 13: 9780137512157

19. Langmuir D. (1997): *Aqueous Environmental Geochemistry*. New York, Prentice Hall, 600 p. ISBN 0-262-13462-4
20. Parkhurst, D.L. (1995): Users Guide to PHREEQC-A Computer Program for Speciation, Reaction-path, Advective-transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 95-4227.
21. Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (2013): *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods*. Book 6, chap. A43, 497 p.
22. Piantone, P., Nowak, C., Blanc, P., Lassin, A., Burnol, A. (2006): THERMODDEM: Thermodynamique et Modélisation de la Dégradation des Dechets Minéraux. Report BRGM/RP, 54547-FR.
23. Pitter P. (1999): *Hydrochemie*. 3. přepracované vydání. Praha: Vydavatelství VŠCHT. 568 s. ISBN 80-7080-340-1
24. Plummer, L.N., Jones, B.F., Truesdall, A.H. (1976): WATEQ4F-A Fortran IV. Version of Wateq, a Computer Program for Calculating Chemical Equilibria of Natural Waters, U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 76-13.
25. Plummer, L.N., Prestemon, E.C., Parkhurst, D.L. (1994): An Interactive Code (NETPATH) for Modeling Geochemical Reactions along a Flow Path. Version 2.0, U.S. Geological Survey, Water Resources Investigation Report 94-4169.
26. Postma, D., Appelo, C.A.J. (1992): *Geochemistry, groundwater and pollution*. BALKEMA Publishers, Rotterdam, 536 p. ISBN 04 1536 421 3
27. Pruess, K. (1991): TOUGH2: A general numerical simulator for multiphase fluid and heat flow. Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-29400, Berkeley, California.
28. Pruess, K., Oldenburg, C.M., Moridis, G.J. (1999): TOUGH2 user's guide, version 2.0 - Lawrence Berkeley National Laboratory Report (No. LBNL-43134). Berkeley, CA, USA.
29. Pruess, K. (2005): ECO2n: a TOUGH2 fluid property module for mixtures of water, NaCl and CO₂ – Lawrence Berkeley National Laboratory Report (No. LBNL-57952). Berkeley, CA, USA.
30. Ruthven, D.M. (1984): *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley and Sons, 433 p. ISBN 0-471-86606-7
31. Stumm, W., Morgan, J.J. (1996): *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd ed, Environmental science and technology*. Wiley, New York, 1040 p. ISBN 978-0-471-51185-4
32. Šráček, O., Datel, J., Mls, J., (2002): *Kontaminační hydrogeologie*. Učební texty UK, Nakladatelství Karolinum, 237 s. ISBN 80-246-0521-X
33. Šráček O., Zeman J. (2004): *Introduction to environmental hydrogeochemistry*. Masaryk University Publishing House, Brno, 102 p. ISBN 80-210-3586-2
34. Xu, T., Pruess, K. (1998): Coupled modeling of non-isothermal multiphase flow, solute transport and reactive chemistry in porous and fractured media: 1. Model development and validation. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-42050, Berkeley, California, 38 p.

35. Xu, H., Sonnenthal, E.L., Spycher, N., Pruess, K. (2004): TOUGHREACT user's guide: a simulation program for nonisothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media. - Lawrence Berkeley National Laboratory Report (No. LBNL-55460). Berkeley, CA, USA.
36. Zeman, J. (2002): *Přírodní karbonátové systémy*. Brno: Masarykova univerzita. 160. s. ISBN80-86258-37-8
37. Zeman, J. (2007): Interakce vody s atmosférou a minerály. Modelování stability přírodních anorganických systémů. – MS ÚGV, MU PřF Brno, 89 s.
38. Zeman, J., Černík, M., Šupíková, I. (2009): Dynamic model of long term geochemical evolution of mine water after mine closure and flooding. Water Institute of Southern Africa & International Mine Water Association: Proceedings. International Mine Water Conference. Pretoria (Document Transformation Technologies), 828-836.
39. Zhu, C., Anderson, G. (2002): *Environmental Applications of Geochemical Modeling*. Cambridge University Press, 300 p. ISBN 0 521 80907 X; 0 521 00577 9 (pb)

Internetové zdroje:

40. Bethke, C., Yeakel, S. (2016): The Geochemist's Workbench® Release 11 - GWB Essentials Guide. [Online] Dostupné na: <https://www.gwb.com/pdf/GWB11/GWBessentials.pdf> [Citováno 13.1.2018]
41. Lower, S.K. (1999): *Solids in contact with natural waters*. Electronic digital text. Dept of Chemistry, Simon Fraser university. Burnaby B. C. V5A 1S6 Canada. [Online] Dostupné na: <http://www.sfu.ca/chemcai/pdf/c3solids.pdf>. [Citováno 14.5.2006]
42. Pačes, T. (2011): *Úvod do hydrogeochemie*. Technická univerzita v Liberci, 79 s. [Online] Dostupné na: <http://docplayer.cz/21250489-Uvod-do-hydrogeochemie.html> [Citováno 20.1.2018]
43. Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J (1999): User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, batch – reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U. S. Geol. Surv., Denver, Colorado, USA. [Online] Dostupné na: <http://water.usgs.gov/software>. [Citováno 26.1.2018]
44. Zeman, J. (2017): Význam geochemického modelování. Geochemické modelování jako nástroj pro pochopení procesů. [Online] Dostupné na: http://www.teseus.org/images/akce_TUL/Zeman_prezentace.pdf [Citováno 21.1.2018]



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Toto dílo podléhá licenci [Creative Commons Uveďte původ-Zachovejte licenci 4.0 Mezinárodní License](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/).