Elektrochemie

Předmět elektrochemie:

- disociace (roztoky elektrolytů)
- elektrická vodivost
- jevy na rozhraní s/l, l/l: elektrolýza, články

Vodiče:

- vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky: kovy, grafit, polovodiče (i díry)
- vodivost způsobena pohybem iontů: roztoky elektrolytů, taveniny solí, iontové kapaliny
- vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů: plazma

Roztoky elektrolytů

silný elektrolyt: úplně disociovaný (v ⊙ pouze ve formě iontů)
H_2SO_4, KOH, $Ca(OH)_2$, NaCl, $BaSO_4$, ...
ne nutně do všech stupňů, např.:

$$H_2SO_4 \xrightarrow{100\,\%} H^+ + HSO_4^- \xrightarrow{\text{částečně}} 2\,H^+ + SO_4^{2-}$$

slabý elektrolyt: i nedisociované molekuly
organické kyseliny a zásady, NH_3, H_2O, ...

standardní stavy: rozpouštědlo (voda): •; ve zředěných ⊙ $a_{H_2O} = 1$
ionty: $^{[c]}$ ($a_i = \gamma_i c_i / c^{st}$)

Arrhenius:
kyselina: $HA \to A^- + H^+$
zásada: $BOH \to B^+ + OH^-$

Brønsted–Lowry:
kyselina: $HA \to A^- + H^+$
zásada: $BOH + H^+ \to B^+ + H_2O$
$NH_3 + H^+ \to NH_4^+$

Lewis:
kyselina: akceptuje el. pár (H^+)
zásada: má el. pár (:NH_3)

disociační konstanta = rovnovážná konstanta disociační (ionizační) reakce

$$\begin{aligned} CH_3COOH &\to CH_3COO^- + H^+ \\ NH_3 + H_2O &\to NH_4^+ + OH^- \\ (COOH)_2 &\to HOOC\text{-}COO^- + H^+ \end{aligned}$$

pH (definice IUPACu používá molalitu H^+ místo koncentrace) $\quad p = -\log_{10}$

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \overset{\gamma_{H^+}=1}{=} -\log_{10}\frac{c_{H^+}}{c^{st}} = -\log_{10}\frac{c_{H^+}}{mol\,dm^{-3}} \overset{?}{=} -\log_{10}[H^+] \overset{?}{=} -\log_{10}\{H^+\}$$

$a_{H_3O^+} \approx a_{H^+}$ přesněji: $a_{H_3O^+} = a_{H^+} a_{H_2O}$ $\quad H_3O^+$ = (hydr)(ox)onium

Disociace vody

Disociace vody:

$$H_2O \to H^+ + OH^-$$

Iontový součin vody K_w: (*ionic product, autoionization constant*)

$$K_w = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \approx \frac{c_{H^+} c_{OH^-}}{(c^{st})^2} \equiv [H^+][OH^-] \doteq 1.00 \times 10^{-14}\ (25\,°C)$$

Neboli (při 25 °C):

$$pH + pOH = pK_w = 14 \quad \text{přesněji } 13.997$$

- závisí na teplotě: $pK_w(100\,°C) = 12.29$
- těžká voda: $pK_w(25\,°C) = 14.87$
  (izotopový efekt: deuterium je pevněji vázáno)

pH silných kyselin a zásad

v aproximaci nekonečného zředění

Příklad. Jaké je pH roztoku HCl o koncentraci $0.01\,mol\,dm^{-3}$?
Do 1. stupně disociuje ze 100 %:

$$c_{H^+} = c_{HCl} \Rightarrow pH = -\log_{10} a_{H^+} \approx -\log_{10} c_{H^+} = 2$$

Příklad. Jaké je pH roztoku H_2SO_4 o koncentraci $0.001\,mol\,dm^{-3}$?
Do 1. stupně disociuje ze 100 %, do 2. stupně částečně, ale protože $c \ll K_2 = 1.3 \times 10^{-2}$, lze přibližně považovat kyselinu za 100 % disociovanou.

$$c_{H^+} = 2c_{H_2SO_4} \Rightarrow pH = -\log_{10} a_{H^+} \approx -\log_{10}(2c_{H^+}) = 2.7$$

přesněji 2.75 (částečná disociace a Debye–Hückel)

Příklad. Jaké je pH roztoku NaOH o koncentraci $0.01\,mol\,dm^{-3}$ za teploty 25 °C?

$c_{OH^-} = 0.01\,mol\,dm^{-3}$, $c_{H^+} = 10^{-14}/0.01 = 10^{-12}\,mol\,dm^{-3}$, pH = 12
nebo pOH = 2, pH = 14 − pOH = 12

Příklad. Jaké je pH roztoku $Ca(OH)_2$ o koncentraci $0.001\,mol\,dm^{-3}$ za teploty 25 °C?

$c_{OH^-} = 0.002\,mol\,dm^{-3}$, pOH = 2.7, pH = 14 − 2.7 = 11.3

Konstanta acidity a konstanta bazicity

Konstanta acidity (kyselosti) = rovnovážná konstanta odštěpení H^+ = disociační konstanta kyseliny

$$CH_3COOH \to CH_3COO^- + H^+, \quad K_a = K_d$$

Konstanta basicity (zásaditosti) = rovnovážná konstanta odštěpení OH^- (po hydrolýze) = disociační konstanta zásady

$$NH_3 + H_2O \to NH_4^+ + OH^-, \quad K_b = K_d$$

Místo konstant basicity zásad se v tabulkách často vyskytuje konstanta acidity kyseliny **konjugované** k dané zásadě, např.:

$$\begin{aligned} NH_4^+ &\to NH_3 + H^+ && (K_a) && \times(-1) \\ H_2O &\to H^+ + OH^- && (K_w) && \times(+1) \\ \hline NH_3 + H_2O &\to NH_4^+ + OH^- && K_d = K_b = \frac{K_w}{K_a} \end{aligned}$$

Disociace slabé kyseliny I

$$HA \to H^+ + A^-$$

Kolik je pH roztoku slabé kyseliny HA o dané koncentraci?
(analytická) koncentrace: c_0
konstanta acidity: K_a

Předpoklady:

- $[OH^-] \ll [H^+]$
- $\gamma_i = 1$ (aproximace ∞ zředěného ⊙)

Bilance:

látka	zač.	rovn.
HA	c_0	$c_0 - x$
A^-	0	x
H^+	0	x

Rovnice: $\dfrac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \dfrac{\frac{[H^+]}{c^{st}}\frac{[A^-]}{c^{st}}}{\frac{[HA]}{c^{st}}}$ „=" $\dfrac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \dfrac{x^2}{c_0 - x} = K_a$

Hnidopišská poznámka: správně $\frac{x^2}{(c_0-x)c^{st}} = K_a$. Standardní koncentraci c^{st} budeme v podobných případech vynechávat – koncentrace nutno „dosazovat v $c^{st} = mol\,dm^{-3}$".

Disociace slabé kyseliny II

Rovnice: $\dfrac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \dfrac{x^2}{c_0 - x} = K_a \overset{x \ll c_0}{\Rightarrow} \dfrac{x^2}{c_0} \approx K_a$

$$\begin{aligned} x &\ll c_0 \\ \sqrt{K_a c_0} &\ll c_0 \\ K_a c_0 &\ll c_0^2 \\ K_a &\ll c_0 \end{aligned}$$

Řešení:

$$c_{H^+} \equiv x = \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a c_0} - \frac{K_a}{2} \overset{c_0 \gg K_a}{\approx} \sqrt{K_a c_0}$$

Shrnutí předpokladů poslední aproximace:

- kyselina je silnější než voda ($K_a \gg K_w$), pak $[OH^-] \ll [H^+]$
- koncentrace c_0 je dost vysoká ($c_0 \gg K_a$), pak je většina kyseliny nedisociovaná
- koncentrace není zase příliš vysoká, aby platila aproximace ∞ zředění ($\gamma_i = 1$)

Jiné vyjádření:

$$pH = -\log_{10}\sqrt{K_a c_0} = \tfrac{1}{2}(pK_a + pc_A)$$

Stupeň disociace:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

Disociace slabé kyseliny III

$$HA \to H^+ + A^-$$

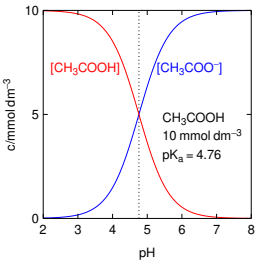
Kolik je deprotonované formy v roztoku o daném pH? (např. v pufru)

látka	zač.	rovn.
HA	c_0	$c_0 - x$
A^-	0	x
H^+	$[H^+]$	$[H^+]$ ← nebilancujeme

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

$$\frac{x[H^+]}{c_0 - x} = K_a \Rightarrow x = [A^-] = \frac{c_0 K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$[A^-] = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} c_0, \quad [HA] = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} c_0$$



Použili jsme předpoklad:

- $\gamma_i = 1$ (aproximace ∞ zředěného ⊙)

$[HA] = [H^+]$ ($\alpha = \frac{1}{2}$) pro pH=pK_a

pH silných kyselin a zásad

Kolik je pH dešťové vody při 25 °C za tlaku 1 bar?

mz https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/

- Henryho konstanta pro rozpouštění CO_2 (25 °C): $K_h = 0.033\,mol\,dm^{-3}\,bar^{-1}$
- Konstanta acidity CO_2: $pK_{a1} = 6.37$. To je sumární pro:

$$CO_2 + H_2O \to [H_2CO_3] \to H^+ + HCO_3^-$$

- CO_2 v suchém vzduchu (01/2025 Mauna Loa): $y = 427$ ppm
- CO_3^{2-} lze za těchto podmínek zanedbat ($pK_{a2} = 10.32$)
- Koncentraci OH^- lze zanedbat

18. stol.: 280 ppm
Temelín: −0.1 ppm
kryptoměny: +0.2 ppm

$$\begin{aligned} [CO_2] = K_h y_{CO_2} p &= 0.033\,mol\,dm^{-3}\,bar^{-1} \cdot 0.000427 \cdot 1\,bar \\ &= 1.409 \times 10^{-5}\,mol\,dm^{-3} \end{aligned}$$

Bilance: $[H^+] = [HCO_3^-]$ (**Nikoliv** $[CO_2] \overset{?}{=} [CO_2]_0 - [H^+]$, jak by bylo v případě, kdyby byla zadaná počáteční koncentrace CO_2 a neměli bychom atmosféru.)

Rovnice:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = K_{a1}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}[CO_2]}, \quad pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} + p[CO_2]) = \tfrac{1}{2}(6.37 + \underbrace{4.85}_{-\log_{10} 1.409 \times 10^{-5}}) = 5.61$$

pozn: skutečné pH bývá nižší (HNO_3, H_2SO_4) (18. stol.: pH = 5.70)

pH slabé zásady

Příklad. Spočtěte pH vodního roztoku ethylaminu při vstupní koncentraci $c_0 = 0.01\,mol\,dm^{-3}$ a pokojové teplotě. Konstanta kyselosti ethylamonia je rovna $K_a = 1.6 \times 10^{-11}$.

$$C_2H_5NH_2 + H_2O \to C_2H_5NH_3^+ + OH^-$$

Předpoklady: $[H^+] \ll [OH^-]$, $\gamma_i = 1$

$$K_d = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-11}} = 0.000\,625 = \frac{[C_2H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Pro $[OH^-]$ máme stejnou rovnici jako pro $[H^+]$ pro kyseliny

látka	zač.	rovn.
$C_2H_5NH_2$	c_0	$c_0 - x$
$C_2H_5NH_3^+$	0	x
OH^-	0	x

$$[OH^-] = \sqrt{\left(\frac{K_d}{2}\right)^2 + K_d c_0} - \frac{K_d}{2} = 0.002207\ [mol/L]$$

$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.002207} = 4.531 \times 10^{-12} \Rightarrow \underline{pH = 11.34}$$

Další aproximace: $c_0 \gg K_d$:

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_d c_0}, \quad pH = \tfrac{1}{2}(pK_a + pK_w - pc_0) = 11.40$$

Simultánní rovnováhy: velmi zředěné roztoky

Pro velmi slabé kyseliny a/nebo zředěné ⊙ nutno uvažovat disociaci vody.

$$\begin{array}{lcll} HA & \rightarrow & H^+ + A^- & (\text{rozsah reakce} = x,\ \text{rovn. konst.} = K_a) \\ H_2O & \rightarrow & H^+ + OH^- & (\text{rozsah reakce} = y,\ \text{rovn. konst.} = K_w) \end{array}$$

stechiometrická metoda

látka	zač.	rovn.
HA	c_0	$c_0 - x$
A^-	0	x
H^+	0	$x + y$
OH^-	0	y

Rovnice

$$\frac{(x+y)x}{c_0 - x} = K_a$$
$$(x+y)y = K_w$$

- 2 rovnice o 2 neznámých: x, y

nestechiometrická metoda

látka	zachování
A	$[A^-] + [HA] = c_0$
náboj	$[H^+] - ([A^-] + [OH^-]) = 0$

Rovnice

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$
$$[H^+][OH^-] = K_w$$

- celkem 4 rovnice o 4 neznámých: $[H^+], [HA], [A^-], [OH^-]$

Ukázka: výpočet v systému Maple

cd ../maple; xmaple HCN.mw

Jaké je pH roztoku kyanovodíku (Ka=4.8e-10) o koncentraci 0.1 mmol/L ve vodě (25 °C)?

```
> restart;
```

bilance CN

```
> eq1:=cHCN+cCN=c0;
```

$$eq1 := cHCN + cCN = c0$$

bilance náboje

```
> eq2:=cH=cOH+cCN;
```

$$eq2 := cH = cOH + cCN$$

rovnováha $HCN \rightarrow H^+ + CH^-$

```
> eq3:=cH*cCN/cHCN=Ka;
```

$$eq3 := \frac{cH\ cCN}{cHCN} = Ka$$

rovnováha $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

```
> eq4:=cH*cOH=Kw;
```

$$eq4 := cH\ cOH = Kw$$

```
> Kw:=1e-14: Ka:=4.8e-10: c0:=1e-4:
> solve({eq1,eq2,eq3,eq4,cH>0,cCN>0},{cH,cOH,cCN,cHCN});
```

$$\{cCN = 1.990764338\ 10^{-7},\ cH = 2.406334210\ 10^{-7},\ cHCN = 0.00009980092357,\ cOH = 4.155698721\ 10^{-8}\}$$

```
> assign(%);
> pH:=-log10(cH);
```

$$pH := 6.618644055$$

```
> cOH/cH;
```

$$0.1726983186$$

přibližný vzorec

```
> -log10(Ka*c0)/2;
```

$$6.659379380$$

Ve zředěném roztoku jsou i slabé kyseliny prakticky 100% disociované – s výjimkou velmi slabých ($pK_a > 6$).

Ukázka: velmi zředěné roztoky

CH_3COOH, $pK_a = 4.76$

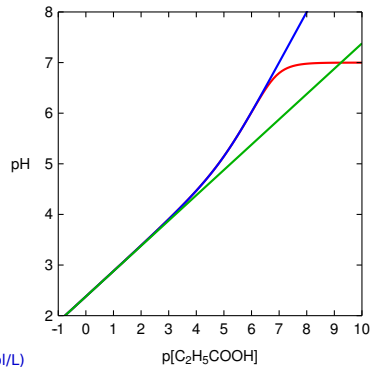
— $\gamma_i = 1$

— $\gamma_i = 1$, $[OH^-] \ll [H^+]$

$$[H^+] = \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a c_0} - \frac{K_a}{2}$$

— $\gamma_i = 1$, $[OH^-] \ll [H^+]$, $c_0 \gg K_a$

$$[H^+] = \sqrt{K_a c_0}$$



Pozn.: $p[CH_3COOH] = -\log_{10}[CH_3COOH]$ (v mol/L)

Simultánní rovnováhy: více nábojových stavů

cd show; blend -g -l3 lysine

Aminokyseliny: speciace iontů podle pH. Např. HIS, LYS:

$$\begin{array}{lcll} H_3A^{2+} & \rightarrow & H_2A^+ + H^+ & (K_{a1}) \\ H_2A^+ & \rightarrow & HA + H^+ & (K_{a2}) \\ HA & \rightarrow & A^- + H^+ & (K_{a3}) \end{array}$$

H^+ se nejsnáze odštěpuje z H_3A^{2+}, nejobtížněji z HA
$\Rightarrow K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ neboli $pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$.

Bilance:

$$[A^-] + [HA] + [H_2A^+] + [H_3A^{2+}] = c_0$$

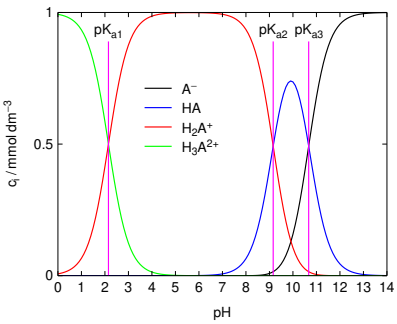
Rovnice:

$$\frac{[H_2A^+][H^+]}{[H_3A^{2+}]} = K_{a1}$$
$$\frac{[HA][H^+]}{[H_2A^+]} = K_{a2}$$
$$\frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = K_{a3}$$

Speciace iontů lysinu

cd ../maple; xmaple lysine.mw

Předpoklady: $\gamma_i = 1$, H^+ dáno (pufr – nebilancujeme), $c_0 \gg \sqrt{K_w}$
Data pro HA = NH_2-$(CH_2)_4$-$CH(NH_2)$-COOH (25 °C): $pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 9.16$, $pK_{a3} = 10.67$



Nábojové stavy lysinu přibližně

Kolik je kterého stavu při pH = 3, $c_0 = 1\,\text{mmol dm}^{-3}$ (neboli $pc_0 = 3$)?

Rovnice:

$$\frac{[H_2A^+]}{[H_3A^{2+}]} = \frac{K_{a1}}{[H^+]} = 7.08$$
$$\frac{[HA]}{[H_2A^+]} = \frac{K_{a2}}{[H^+]} = 6.9 \times 10^{-7}$$
$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_{a3}}{[H^+]} = 2.1 \times 10^{-8}$$

$\Rightarrow$ koncentrace HA a A^- lze zanedbat. Zjednodušená bilance:

$$[H_2A^+] + [H_3A^{2+}] = 1\,\text{mmol dm}^{-3}$$

Výsledek:

$$[H_2A^+] = 0.88\,\text{mmol dm}^{-3},\quad [H_3A^{2+}] = 0.12\,\text{mmol dm}^{-3}$$

Příklad z praxe

Titanové zubní náhrady se povrchově upravují (mj.) máčením v roztoku kyseliny fosforečné. Jakou koncentraci c_0 má mít roztok, je-li požadováno pH = 3.42? Data pro kyselinu fosforečnou: $pK_{a1} = 2.18$, $pK_{a2} = 7.198$, $pK_{a3} = 12.319$.

credit: Wikipedia

Přibližně: protože $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$, bude kyselina disociovaná převážně do 1. stupně:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{\text{skoro } 100\,\%} H^+ + H_2PO_4^-$$

$$c_0 = 10^{-pH} = 10^{-3.42} = 0.00038\ [\text{mol/L}]$$

Přesněji: pK_{a1} je blízko pH, budeme uvažovat směs H_3PO_4+$H_2PO_4^-$. Disociaci do 2. stupně ale zanedbat můžeme. Platí

$$x = [H^+] = [H_2PO_4^-] = 10^{-pH}\,\text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{x^2}{c_0 - x} = K_a \quad \Rightarrow \quad c_0 = x + \frac{x^2}{K_a} = 0.00040\ [\text{mol/L}]$$

$$\underline{c_0 = 0.40\,\text{mmol L}^{-1}}$$

Sůl slabé kyseliny a silné zásady

Např. M=Na, A=CH_3COO.

$$\begin{array}{lcll} MA & \rightarrow & M^+ + A^- & 100\,\% \\ A^- + H_2O & \rightarrow & HA + OH^- & x\ (\text{hydrolýza}) \end{array}$$

látka	zač.	rovn.	podmínky
M^+	c_0	c_0	
A^-	c_0	$c_0 - x$	
OH^-	0	x	
HA	0	x	
H^+	0	K_w/x	pro $[OH^-] \gg [H^+]$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \approx \frac{\frac{K_w}{x}(c_0 - x)}{x}$$

$[H^+] \approx 0$ v bilanci

Řešení:

$$x = \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a} + \left(\frac{K_w}{2K_a}\right)^2} - \frac{K_w}{2K_a} \approx \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a}},\quad [H^+] = \frac{K_w}{x} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c_0}} \quad \Rightarrow \quad pH \approx \tfrac{1}{2}(pK_w + pK_a - pc_0)$$

kde poslední aproximace je pro $c_0 \gg \frac{K_w}{K_a}$ & $x \gg \sqrt{K_w}$, tj. $c_0 \gg K_a$

Málo rozpustné soli

Součin rozpustnosti = rovnovážná konstanta disociační reakce.

- aktivity solí (s) jsou $a_{s\check{u}l} = 1$
- předpokládáme jednotkové aktivitní koeficienty $\gamma_i = 1$

$$BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_s = \frac{a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{BaSO_4}} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,OH^- \qquad K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$As_2S_3 \rightarrow 2\,As^{3+} + 3\,S^{2-} \qquad K_s = [As^{3+}]^2[S^{2-}]^3$$

ale: $S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^- \ldots$ $\qquad As^{3+} + OH^- \rightarrow AsOH^{2+} \ldots$

Příklad. Kolik mg $Mg(OH)_2$ se rozpustí v litru čisté vody?
Data: $K_s = 2.6 \times 10^{-11}$, $M(Mg(OH)_2) = 58.3\,\text{g mol}^{-1}$ (novější zdroje udávají $K_s = 5.61 \times 10^{-12}$)

Bilance: $[OH^-] = 2[Mg^{2+}] = 2c$
Rovnice: $K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = c(2c)^2 = 4c^3$
Řešení: $c = [Mg(OH)_2] = (K_s/4)^{1/3} = 0.0001866\,\text{mol dm}^{-3}$,
$c_w = cM_{Mg(OH)_2} = 11\,\text{mg dm}^{-3}$

$[OH^-] = 2c = 0.00037\,\text{mol dm}^{-3}$
$\Rightarrow [H^+] = 2.7 \times 10^{-11}\,\text{mol dm}^{-3}$.
Zanedbatelné, disociaci vody nemusíme uvažovat

Ne vždy je výpočet takto jednoduchý (hydrolýza, komplexace, . . .)

Málo rozpustné soli: přítomnost dalších iontů

Součin rozpustnosti šťavelanu vápenatého (CaC_2O_4) je 3.9×10^{-9}.

a) kolik se rozpustí v čisté vodě?
b) kolik se rozpustí v krevní plazmě
($[Ca^{2+}] = 2.4\,\text{mmol dm}^{-3}$)

$$CaC_2O_4 \rightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
$$K_s = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

ledvinový kámen

credit: GrammarFascist, CC BY-SA 4.0

Řešení:

a) $[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] = \sqrt{K_s} \doteq 62\,\mu\text{mol dm}^{-3}$
vliv hydrolýzy $C_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow HC_2O_4^- + OH^-$ je nepatrný (62.49 vs. 62.45 μmol dm^{-3})

b) $[C_2O_4^{2-}] = K_s/[Ca^{2+}] \doteq 1.6\,\mu\text{mol dm}^{-3}$

- Po přidání jednoho z iontů ($CaCl_2$, $Na_2C_2O_4$) rozpustnost klesne
- Ale: po přidání $H_2C_2O_4$ rozpustnost mírně stoupne, protože klesne pH a $C_2O_4^{2-}$ se protonuje
- Přítomnost neinteragujících iontů (např. NaCl) způsobí mírné zvýšení rozpustnosti (více později)
- Obecně pozor na speciaci (vliv pH) a komplexaci (např. AgCl, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$,. . .)

Case study: systém $CaCO_3$(s,aq) + CO_2(g,aq)

Krasové jevy, mořská voda . . .

$$CaCO_3(s) \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad pK_s = 8.35 \text{ (kalcit)}$$
$$CO_2 + H_2O \rightarrow [H_2CO_3] \rightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad pK_{a1} = 6.37, 6.35$$
$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-} \qquad pK_{a2} = 10.25, 10.33$$
$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \qquad pK_w = 14$$

Henryho konstanta pro rozpouštění CO_2: $K_h = 0.033\,\mathrm{mol\,dm^{-3}\,bar^{-1}}$

Známe parciální tlak $p_{CO_2} = y_{CO_2}p$

credit: https://montanismo.org/2009/historia_de_una_gota/ →

Bilance

- CO_2 je dáno parciálním tlakem p_{CO_2} ⇒ nebilancujeme H_xCO_3
- $CaCO_3$(s) je přebytek ⇒ nebilancujeme Ca
- nábojová bilance:

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] - 2[CO_3^{2-}] - [HCO_3^-] - [OH^-] = 0$$

Case study: systém $CaCO_3$(s,aq) + CO_2(g,aq)

cd ../maple; xmaple kalcit+CO2.mw

Rovnice:

$$[CO_2] = y_{CO_2}pK_h \quad \text{(zadání)}$$
$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_s \qquad (1)$$
$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = K_{a1} \qquad (2)$$
$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_{a2} \qquad (3)$$
$$[H^+][OH^-] = K_w \qquad (4)$$

S nábojovou bilancí

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] - 2[CO_3^{2-}] - [HCO_3^-] - [OH^-] = 0 \qquad (5)$$

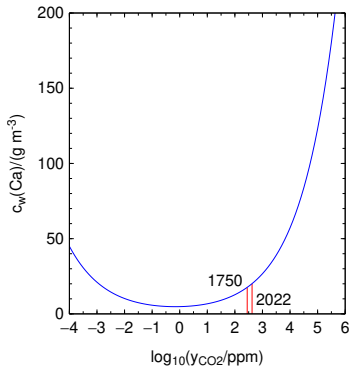
to je 5 rovnic (bez zadání) pro 5 neznámých

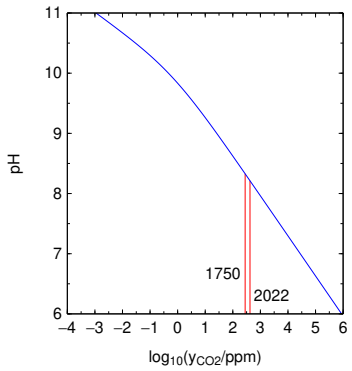
$$[Ca^{2+}], [CO_3^{2-}], [H^+], [HCO_3^-], [OH^-]$$

Case study: systém $CaCO_3$(s,aq) + CO_2(g,aq)

- Rozpustnost vápence ve vodě ve styku se vzduchem (přepočteno na Ca^{2+})
  $20.0\,\mathrm{mg\,dm^{-3}}$ 2022 (420 ppm CO_2), pH=8.21
  $17.5\,\mathrm{mg\,dm^{-3}}$ kdysi (280 ppm CO_2), pH=8.33
- Pro srovnání:
  $4.8\,\mathrm{mg\,dm^{-3}}$ v čisté vodě (bez styku se vzduchem, pH=9.9)
  $2.7\,\mathrm{mg\,dm^{-3}}$ bez uvažování hydrolýzy (tj. jako $c^{st}\sqrt{K_s}$, pH=7)
- Obsah Ca^{2+} a pH pro srovnání (je tam i spousta jiných iontů):
  Krev: $100\,\mathrm{mg\,dm^{-3}}$, pH = 7.35–7.45
  Moře: $400\,\mathrm{mg\,dm^{-3}}$, pH = 7.5–8.4

Case study: systém $CaCO_3$(s,aq) + CO_2(g,aq)





Pufry

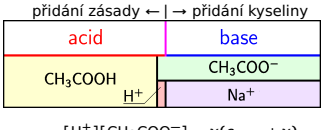
Pufr (*buffer*) = roztok schopný udržovat pH při přidání kyseliny/zásady.
1 mmol HCl + 1 L vody: pH 7 → 3
1 mmol HCl + 1 L acetátového pufru (0.1 M + 0.1 M): pH 4.76 → 4.751

Typický příklad: roztok slabé kyseliny a její soli (od silné zásady):

CH_3COOH = acid = volná slabá kyselina, $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$, rozsah = x
CH_3COONa = base = $CH_3COO^- + Na^+$

látka	zač.	rovn.
Na^+	c_{base}	c_{base}
CH_3COO^-	c_{base}	$c_{base} + x$
H^+	0	x
CH_3COH	c_{acid}	$c_{acid} - x$

přidání zásady ← | → přidání kyseliny



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x(c_{base} + x)}{c_{acid} - x}$$

Přibližné řešení:

$$x = K_a\frac{c_{acid} - x}{c_{base} + x} \approx K_a\frac{c_{acid}}{c_{base}} \qquad [H^+] = K_a\frac{c_{acid}}{c_{base}} \qquad pH = pK_a + \log_{10}\frac{c_{base}}{c_{acid}}$$

Hendersonova–Hasselbalchova rovnice

$$[H^+] = K_a\frac{c_{acid}}{c_{base}} \qquad pH = pK_a + \log_{10}\frac{c_{base}}{c_{acid}}$$

Předpoklady a rozšíření:

- $[OH^-], [H^+] \ll c_{acid}, c_{base}$ (tj. i $c_{acid} \overset{\text{zhruba}}{\approx} c_{base}, c_{acid}, c_{base} \gg K_a c^{st}$); $\gamma_i = 1$
- platí i pro směs slabé zásady, např. NH_3, a její soli od silné kyseliny, např. NH_4Cl
  acid = $NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$
  base = NH_3 = volná slabá zásada, $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
- maximální pufrační kapacita pro $c_{acid} = c_{base}$
- pro $c_{acid} = c_{base}$ platí pH = pK_a

Pro úplnost: pufrační kapacita = přídavek zásady, který způsobí zvýšení pH o 1 (v diferenciálním smyslu):

$$\beta = \frac{dc}{d(pH)}$$

Hydrogenuhličitanový pufr

bicarbonate buffer, hlavní část pufrační schopnosti krve

- Henryho konstanta pro rozpouštění CO_2 za teploty těla:
  $K_h = 0.025\,\mathrm{mol\,dm^{-3}\,bar^{-1}}$
- Konstanta acidity CO_2 za teploty těla: $pK_{a1} = 6.1$ pro

$$CO_2 + H_2O \rightarrow [H_2CO_3] \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$

- obsah hydrogenuhličitanů (hlavně $NaHCO_3$):
  $[HCO_3^-] = 24\,\mathrm{mmol\,dm^{-3}} = c_{base}$
- pH = 7.35 až 7.45

$$[H^+] = K_a\frac{c_{acid}}{c_{base}} \equiv K_a\frac{[CO_2]}{[NaHCO_3]}$$

$$c_{acid} = \frac{[H^+]c_{base}}{K_a}, \quad p_{CO_2} = \frac{c_{acid}}{K_h} = \frac{[H^+]c_{base}}{K_aK_h}$$

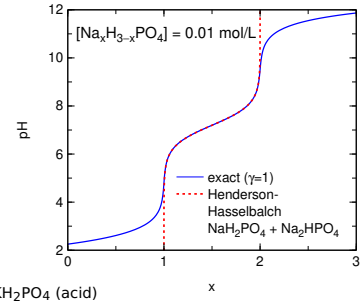
⇒ p_{CO_2} = 5.4 až 4.3 kPa (∼ okolo 5 obj.% v alveolárním vzduchu)
Mimo rozsah ⇒ respirační acidóza/alkalóza

- Dýchání slouží nejen výměně O_2/CO_2, ale i ke kontrole pH krve

Fosfátový pufr $Na_xH_{3-x}PO_4$

H_3PO_4:

$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^- \qquad (pK_{a1} = 2.148)$$
$$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \qquad (pK_{a2} = 7.198)$$
$$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-} \qquad (pK_{a3} = 12.319)$$



izotonický, pH=7.4: NaCl, KCl, Na_2HPO_4 (base), KH_2PO_4 (acid)
(*Phosphate buffered saline*)

Pozor, v koncentrovanějších roztocích je odchylka od aproximace nekonečného zředění značná!
Zde je skutečné pH o cca 0.5 menší než vypočtené, max. pufrační kapacita je pro pH = 6.8.

Příklad

a) V jakém poměru máme navážit $NaH_2PO_4.2H_2O$ a Na_2HPO_4, abychom dostali roztok o pH = 7.4? Použijte aproximaci nekonečného zředění.

Protože $pK_{a2} = 7.198$ je nejblíž cílové hodnotě 7.4, použijeme:
acid = NaH_2PO_4 resp. $H_2PO_4^-$ base = Na_2HPO_4 resp. HPO_4^{2-}
Z Hendersonovy–Hasselbalchovy rovnice:

$$[H^+] = K_a\frac{c_{acid}}{c_{base}} \equiv K_{a2}\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-7.4}}{10^{-7.198}} = \underline{0.628}$$

Hmotnostní poměr:

$$\frac{m(NaH_2PO_4.2H_2O)}{m(Na_2HPO_4)} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \times \frac{M(NaH_2PO_4.2H_2O)}{M(Na_2HPO_4)} = 0.628 \times \frac{156}{142} = \underline{0.690}$$

b) V jakém poměru máme smíchat 0.01 M roztok H_3PO_4 s 0.01 M roztokem NaOH, abychom dostali roztok s pH = 7.4?

Neutralizace:

$$0.628\,NaH_2PO_4 = 0.628\,NaOH + 0.628\,H_3PO_4$$
$$1\,Na_2HPO_4 = 2\,NaOH + 1\,H_3PO_4$$
$$H_3PO_4 : NaOH = 1.628 : 2.628 = \underline{0.6195}$$

Biopříklad: ATP/ADP

Standardní (biochemická, $c^{st\prime}_{H^+} = 10^{-7}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$) reakční Gibbsova energie reakce

$$ATP^{4-} + H_2O \rightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$$

je $\Delta_rG_m^{\ominus\prime} = -31\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (25 °C). Koncentrace ATP v buňce je cca 300× vyšší než ADP, koncentrace hydrogenfosfátu je 0.5 až $5\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$ + organický fosfát (počítejte s $5\,\mathrm{mmol\,L^{-1}}$), pH ≈ 7.

a) Kolik je $\Delta_rG_m^{\ominus}$ (tj. pro $c^{st}_{H^+} = 1\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$)?
b) Kolik je reakční Gibbsova energie Δ_rG_m za podmínek v buňce?

$\Delta_rG_m = -57\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ [Ferguson et al.: Bioenergetics 3, San Diego, CA: Academic]

$$K' = \frac{[ADP]/c^{st}\cdot[HPO_4^{2-}]/c^{st}\cdot[H^+]/c^{st\prime}}{[ATP]/c^{st}}, \quad K = \frac{[ADP]/c^{st}\cdot[HPO_4^{2-}]/c^{st}\cdot[H^+]/c^{st}}{[ATP]/c^{st}}$$

$$K' = 2.7\times10^5, \quad \frac{K}{K'} = \frac{c^{st\prime}}{c^{st}} = 10^{-7}, \quad K = 0.027, \quad \underline{\Delta_rG_m^{\ominus} = 9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}} = \Delta_rG_m^{\ominus\prime} + RT\ln 10^7$$

$$\Delta_rG_m = 9.0\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} + RT\ln\frac{5\times10^{-3}\cdot10^{-7}}{300} = \underline{-58\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}} \quad < 0 \text{ (směr →)}$$

$$\Delta_rG_m = -31\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} + RT\ln\frac{5\times10^{-3}\cdot10^{0}}{300} = -58\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \text{ (stejné)}$$