

**Elektrochemie** 1/29  
AB16,μ04

**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

**Disociace slabé kyseliny I** 6/29  
AB16,μ04

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

**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  $\infty$  zředěného  $\ominus$ )

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

**Bilance:** 
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_0 - x} \approx \frac{x^2}{c_0} = K_a$$

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  $c^{st} = \text{mol dm}^{-3}$ “.

**Roztoky elektrolytů** 2/29  
AB16,μ04

**silný elektrolyt:** úplně disociovaný (v  $\ominus$  pouze ve formě iontů)  
 $H_2SO_4, KOH, Ca(OH)_2, NaCl, BaSO_4, \dots$   
ne nutně do všech stupňů, např.:  
 $H_2SO_4 \xrightarrow{100\%} H^+ + HSO_4^- \xrightarrow{\text{částečně}} 2H^+ + SO_4^{2-}$

**slabý elektrolyt:** i nedisociované molekuly organické kyseliny a zásady,  $NH_3, H_2O, \dots$

**standardní stav:** rozpouštědlo (voda); \*; ve zředěných  $\ominus$   $a_{H_2O} = 1$  ionty:  $[C] (a_i = \gamma_i c_i / c^{st})$

**disociační konstanta** = rovnovážná konstanta disociační (ionizační) reakce

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$(COOH)_2 \rightarrow HOOCCOO^- + H^+$$

**pH** (IUPAC definice) p = -log<sub>10</sub>

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \approx -\log_{10} \frac{c_{H^+}}{c^{st}} = -\log_{10} \frac{c_{H^+}}{\text{mol dm}^{-3}} \approx -\log_{10} [H^+] \approx -\log_{10} (H^+)$$

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

**Disociace slabé kyseliny II** 7/29  
AB16,μ04

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

**Řešení:**

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

**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  $\infty$  zředění ( $\gamma_i = 1$ )

Jiné vyjádření:

$$pH = -\log_{10} \sqrt{K_a c_0} = \frac{1}{2}(pK_a + pC_0)$$

Stupeň disociace:

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

**pH silných kyselin a zásad** 3/29  
AB16,μ04

v aproximaci nekonečného zředění

**Příklad.** Jaké je pH roztoku HCl o koncentraci 0.01 mol  $\text{dm}^{-3}$ ?  
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  $\text{dm}^{-3}$ ?  
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  $\text{dm}^{-3}$  za teploty 25 °C?  
 $c_{OH^-} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{H^+} = 10^{-14}/0.01 = 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $pH = 12$   
nebo  $pOH = 2$ ,  $pH = 14 - pOH = 12$

**Příklad.** Jaké je pH roztoku  $Ca(OH)_2$  o koncentraci 0.001 mol  $\text{dm}^{-3}$  za teploty 25 °C?  
 $c_{OH^-} = 0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $pOH = 2.7$ ,  $pH = 14 - 2.7 = 11.3$

**Disociace slabé kyseliny III** 8/29  
AB16,μ04

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

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

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

**nebilancujeme**

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

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

**Použili jsme předpoklad:**

- $\gamma_i = 1$  (aproximace  $\infty$  zředěného  $\ominus$ )

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

**Disociace vody** 4/29  
AB16,μ04

**Disociace vody:**

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

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

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

Neboli (při 25 °C):

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

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

**Kolik je pH dešťové vody při 25 °C za tlaku 1 bar?** 9/29  
AB16,μ04

- Henryho konstanta pro rozpouštění  $CO_2$  (25 °C):  $K_H = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$
- Konstanta acidity  $CO_2$ :  $pK_{a1} = 6.37$ . To je sumární pro:  
 $CO_2 + H_2O \rightarrow [H_2CO_3] \rightarrow H^+ + HCO_3^-$
- $CO_2$  v suchém vzduchu (2/2023 Mauna Loa):  $y = 420 \text{ ppm}$
- $CO_3^{2-}$  lze za těchto podmínek zanedbat ( $pK_{a2} = 10.32$ )
- Koncentraci  $OH^-$  lze zanedbat

$$[CO_2] = K_H y p = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1} \cdot 0.000420 \cdot 1 \text{ bar} = 1.386 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

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

**Rovnice:**

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = K_{a1} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_{a1}[CO_2]} = \sqrt{10^{-6.37} \cdot 1.386 \times 10^{-5}} = 1.386 \times 10^{-5}$$

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

**Konstanta acidity a konstanta bazicity** 5/29  
AB16,μ04

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

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

**Konstanta bazicity** (zásaditosti) = rovnovážná konstanta odštěpení  $OH^-$  (po hydrolyze) = disociační konstanta zásady

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

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

$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$	$(K_a)$	$\times(-1)$
$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$(K_w)$	$\times(+1)$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad K_d = K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

**pH slabé zásady** 10/29  
AB16,μ04

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

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

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

$$K_b = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-11}} = 0.000625 = \frac{[C_2H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

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

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

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

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

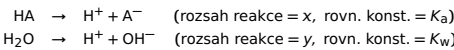
Další aproximace:  $c_0 \gg K_d$ :

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_b c_0}, \quad pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_w - pC_0) = 11.40$$

### Simultánní rovnováhy: velmi zředěné roztoky

11/29  
AB16,μ04

Pro velmi slabé kyseliny a/nebo zředěné  $\Rightarrow$  nutno uvažovat disociaci vody.



#### stechiometrická metoda

látká	zač.	rovn.
HA	$c_0$	$c_0 - x$
$\text{A}^-$	0	$x$
$\text{H}^+$	0	$x + y$
$\text{OH}^-$	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

látká	zachování
A	$[\text{A}^-] + [\text{HA}] = c_0$
náboj	$[\text{H}^+] - ([\text{A}^-] + [\text{OH}^-]) = 0$

#### Rovnice

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

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

● celkem 4 rovnice o 4 neznámých:  $[\text{H}^+], [\text{HA}], [\text{A}^-], [\text{OH}^-]$

### Nábojové stavy lysinu přibližně

16/29  
AB16,μ04

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

#### Rovnice:

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} = 7.08$$

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = 6.9 \times 10^{-7}$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_{a3}}{[\text{H}^+]} = 2.1 \times 10^{-8}$$

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

$$[\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{H}_3\text{A}^{2+}] = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$$

#### Výsledek:

$$[\text{H}_2\text{A}^+] = 0.88 \text{ mmol dm}^{-3}, \quad [\text{H}_3\text{A}^{2+}] = 0.12 \text{ mmol dm}^{-3}$$

### Ukázka: výpočet v systému Maple

cd ../maple; xmaple HCN.mw 12/29  
AB16,μ04

Jaké je pH roztoku kyanovodíku ( $K_a = 4.8 \times 10^{-10}$ ) o koncentraci 0.1 mmol/L ve vodě (25 °C)?

```
> restart;
> bilance CN;
> eq1:=cHCN+cCN=c0;
> bilance náboje;
> eq2:=cH+cOH+cCN;
> rovnováha HCN - H+ + CH-;
> eq3:=cH*cCN/cHCN=Ka;
> rovnováha H2O - H+ + OH-;
> 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,HCN]);
> assign(S);
> pH:=-log10(cH);
> cOH/cH;
> přibližný vzorec
> -log10(Ka*c0/2);
```

Ve zředěném roztoku jsou i slabé kyseliny prakticky 100% disociované – s výjimkou velmi slabých ( $\text{p}K_a > 6$ ).

### Ukázka: velmi zředěné roztoky

13/29  
AB16,μ04

$\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{p}K_a = 4.76$

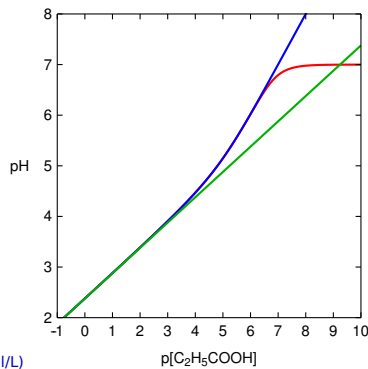
—  $\gamma_i = 1$

—  $\gamma_i = 1, [\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$

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

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

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



Pozn.:  $\text{p}[\text{CH}_3\text{COOH}] = -\log_{10}[\text{CH}_3\text{COOH}]$  (v mol/L)

### Příklad z praxe

17/29  
AB16,μ04

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

**Přibližně:** protože  $\text{p}K_{a1} < \text{pH} < \text{p}K_{a2}$ , bude kyselina disociovaná převážně do 1. stupně:



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

**Přesněji:**  $\text{p}K_{a1}$  je blízko pH, budeme uvažovat směs  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Disociaci do 2. stupně ale zanedbat můžeme. Platí

$$x = [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$$

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

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

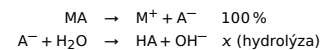


credit: Wikipedia

### Sůl slabé kyseliny a silné zásady

18/29  
AB16,μ04

Např.  $\text{M}=\text{Na}$ ,  $\text{A}=\text{CH}_3\text{COO}$ .



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

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

$[\text{H}^+] \approx 0$  v bilanci

#### Řešení:

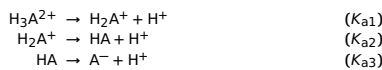
$$x = \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a} + \left(\frac{K_w}{2K_a}\right)^2} - \frac{K_w}{2K_a} \approx \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a}}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{x} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c_0}} \Rightarrow \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}c_0)$$

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

### Simultánní rovnováhy: více nábojových stavů

cd show; blend -g -l3 lysine 14/29  
AB16,μ04

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



$\text{H}^+$  se nejsnáze odštěpuje z  $\text{H}_3\text{A}^{2+}$ , nejobtížněji z HA  
 $\Rightarrow K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$  neboli  $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a3}$ .

#### Bilance:

$$[\text{A}^-] + [\text{HA}] + [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{H}_3\text{A}^{2+}] = c_0$$

#### Rovnice:

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} = K_{a1}$$

$$\frac{[\text{HA}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = K_{a2}$$

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = K_{a3}$$

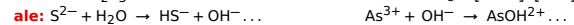
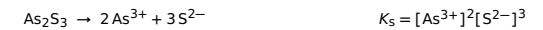
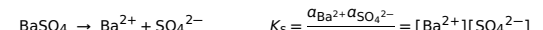
### Málo rozpustné soli

19/29  
AB16,μ04

Součin rozpustnosti = rovnovážná konstanta disociační reakce.

● aktivity solí (s) jsou  $a_{s0} = 1$

● předpokládáme jednotkové aktivitní koeficienty  $\gamma_i = 1$



**Příklad.** Kolik mg  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se rozpustí v litru čisté vody?

Data:  $K_s = 2.6 \times 10^{-11}$ ,  $M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 58.3 \text{ g mol}^{-1}$  (novější zdroje udávají  $K_s = 5.61 \times 10^{-12}$ )

Bilance:  $[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] = 2c$

Rovnice:  $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = c(2c)^2 = 4c^3$

Řešení:  $c = [\text{Mg}(\text{OH})_2] = (K_s/4)^{1/3} = 0.0001866 \text{ mol dm}^{-3}$ ,

$$c_w = c M_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 11 \text{ mg dm}^{-3}$$

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

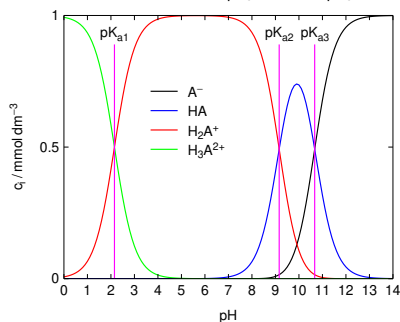
Ne vždy je výpočet takto jednoduchý (hydrolyza, komplexace, ...)

### Speciace iontů lysinu

cd ../maple; xmaple lysine.mw 15/29  
AB16,μ04

**Předpoklady:**  $\gamma_i = 1$ ,  $\text{H}^+$  dáno (pufr – nebilancujeme),  $c_0 \gg \sqrt{K_w}$

**Data** pro  $\text{HA} = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  (25 °C):  $\text{p}K_{a1} = 2.15$ ,  $\text{p}K_{a2} = 9.16$ ,  $\text{p}K_{a3} = 10.67$



### Málo rozpustné soli: přítomnost dalších iontů

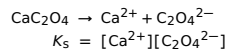
20/29  
AB16,μ04

Součin rozpustnosti štavelanu vápenatého ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) je  $3.9 \times 10^{-9}$ .

a) kolik se rozpustí v čisté vodě?

b) kolik se rozpustí v krevní plazmě

$$([\text{Ca}^{2+}] = 2.4 \text{ mmol dm}^{-3})$$



#### Řešení:

a)  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s} \approx 62 \mu\text{mol dm}^{-3}$

vliv hydrolyzy  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$  je nepatrný (62.49 vs. 62.45  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )

b)  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_s / [\text{Ca}^{2+}] \approx 1.6 \mu\text{mol dm}^{-3}$

● Po přidání jednoho z iontů ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) rozpustnost klesne

● Ale: po přidání  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  rozpustnost mírně stoupne, protože klesne pH a  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  se protonuje

● Přítomnost neinteragujících iontů (např. NaCl) způsobí mírné zvýšení rozpustnosti (více později)

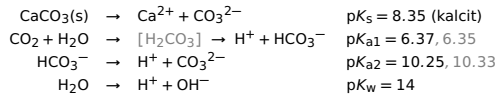
● Obecně pozor na speciaci (vliv pH) a komplexaci (např.  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ , ...)



### Case study: systém CaCO<sub>3</sub>(s,aq) + CO<sub>2</sub>(g,aq)

21/29  
AB16,μ04

Krasové jevy, mořská voda ...



Henryho konstanta pro rozpouštění CO<sub>2</sub>:  $K_h = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$

Známe parciální tlak  $p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} p$

#### Bilance

- CO<sub>2</sub> je dáno parciálním tlakem  $p_{\text{CO}_2} \Rightarrow$  **nebilancujeme H<sub>x</sub>CO<sub>3</sub>**
- CaCO<sub>3</sub>(s) je přebytek  $\Rightarrow$  **nebilancujeme Ca**
- nábojová bilance:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] = 0$$



### Hendersonova-Hasselbalchova rovnice

26/29  
AB16,μ04

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{acid}}}$$

#### Předpoklady a rozšíření:

- $[\text{OH}^-], [\text{H}^+] \ll c_{\text{acid}}, c_{\text{base}}$  (tj.  $i c_{\text{acid}} \approx c_{\text{base}}, c_{\text{acid}}, c_{\text{base}} \gg K_a c_{\text{acid}}^{\text{ST}}$ );  $\gamma_i = 1$
- platí i pro směs slabé zásady, např. NH<sub>3</sub>, a její soli od silné kyseliny, např. NH<sub>4</sub>Cl  
acid = NH<sub>4</sub>Cl = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>  
base = NH<sub>3</sub> = volná slabá zásada, NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>
- maximální pufrací kapacita pro  $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$
- pro  $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$  platí pH = pK<sub>a</sub>

Pro úplnost (nemusíte umět): pufrací kapacita = přírůstek zásady, který způsobí zvýšení pH o 1 (v diferenciálním smyslu):

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

### Case study: systém CaCO<sub>3</sub>(s,aq) + CO<sub>2</sub>(g,aq)

cd.../maple; xmaple kalcit+CO2.mw 22/29  
AB16,μ04

#### Rovnice:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2] &= y_{\text{CO}_2} p K_h \text{ (zadání)} \\ [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] &= K_s & (1) \\ \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} &= K_{a1} & (2) \\ \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= K_{a2} & (3) \\ [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= K_w & (4) \end{aligned}$$

S nábojovou bilancí

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (5)$$

to je 5 rovnic (bez zadání) pro 5 neznámých

$$[\text{Ca}^{2+}], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{H}^+], [\text{HCO}_3^-], [\text{OH}^-]$$

### Hydrogenuhličitanový pufr

27/29  
AB16,μ04

bicarbonate buffer, hlavní část pufrací schopnosti krve

- Henryho konstanta pro rozpouštění CO<sub>2</sub> za teploty těla:  $K_h = 0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$
- Konstanta acidity CO<sub>2</sub> za teploty těla:  $pK_{a1} = 6.1$  pro  
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
- obsah hydrogenuhličitanů (hlavně NaHCO<sub>3</sub>):  
[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 24 mmol dm<sup>-3</sup> = c<sub>base</sub>
- pH = 7.35 až 7.45

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \equiv K_a \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{NaHCO}_3]}$$

$$c_{\text{acid}} = \frac{[\text{H}^+] c_{\text{base}}}{K_a}, \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{acid}}}{K_h} = \frac{[\text{H}^+] c_{\text{base}}}{K_a K_h}$$

$\Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 5.4$  až  $4.3$  kPa (~ okolo 5 obj.% v alveolárním vzduchu)

Mimo rozsah  $\Rightarrow$  respirační acidóza/alkalóza

- Dýchání slouží nejen výměně O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, ale i ke kontrole pH krve

### Case study: systém CaCO<sub>3</sub>(s,aq) + CO<sub>2</sub>(g,aq)

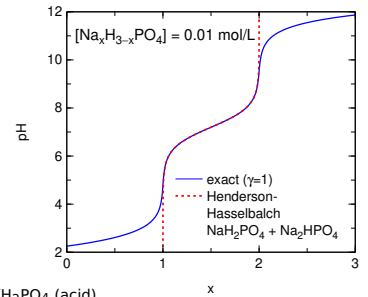
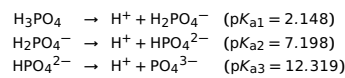
23/29  
AB16,μ04

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

### Fosfátový pufr Na<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PO<sub>4</sub>

28/29  
AB16,μ04

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

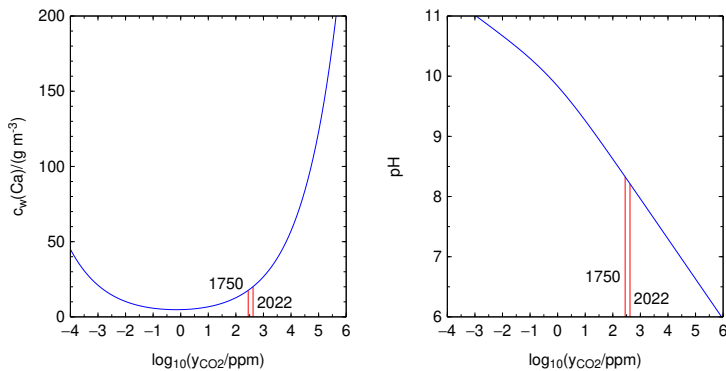


izotonický, pH=7.4: NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (base), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (acid)  
(Phosphate buffered saline)

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

### Case study: systém CaCO<sub>3</sub>(s,aq) + CO<sub>2</sub>(g,aq)

24/29  
AB16,μ04



### Příklad

29/29  
AB16,μ04

a) V jakém poměru máme navázit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, abychom dostali roztok o pH = 7.4? Použijte aproximaci nekonečného zředění.

Protože pK<sub>a2</sub> = 7.198 je nejbližší cílové hodnotě 7.4, použijeme:  
acid = NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> resp. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> base = Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> resp. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Z Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice:

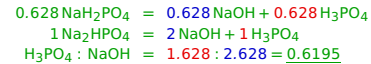
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \equiv K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-7.4}}{10^{-7.198}} = 0.628$$

Hmotnostní poměr:

$$\frac{m(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \times \frac{M(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} = 0.628 \times \frac{156}{142} = 0.690$$

b) V jakém poměru máme smíchat 0.01 M roztok H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> s 0.01 M roztokem NaOH, abychom dostali roztok s pH = 7.4?

Neutralizace:



### Pufry

25/29  
AB16,μ04

Pufr (buffer) = roztok schopný udržovat pH při přidání kyseliny/zásady.

1 mmol HCl + 1 L vody: pH 7  $\rightarrow$  3

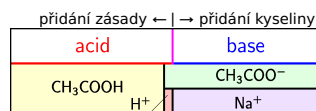
1 mmol HCl + 1 L acetátového pufru (0.1 M + 0.1 M): pH 4.76  $\rightarrow$  4.751

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

CH<sub>3</sub>COOH = acid = volná slabá kyselina, CH<sub>3</sub>COOH  $\rightleftharpoons$  CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>, rozsah = x

CH<sub>3</sub>COONa = base = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + Na<sup>+</sup>

látk	zač.	rovn.
Na <sup>+</sup>	c <sub>base</sub>	c <sub>base</sub>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	c <sub>base</sub>	c <sub>base</sub> + x
H <sup>+</sup>	0	x
CH <sub>3</sub> COOH	c <sub>acid</sub>	c <sub>acid</sub> - x



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x(c_{\text{base}} + x)}{c_{\text{acid}} - x}$$

#### Přibližné řešení:

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