

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 ∞ zředěného \ominus)

látk	zač.	rovn.
HA	c_0	$c_0 - x$
A ⁻	0	x
H ⁺	0	x

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

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 mol dm⁻³“.

Roztoky elektrolytů 2/29
AB16,μ04

silný elektrolyt: úplně disociovaný (v \ominus pouze ve formě iontů)
H₂SO₄, KOH, Ca(OH)₂, NaCl, BaSO₄, ...
ne nutně do všech stupňů, např.:
H₂SO₄ $\xrightarrow{100\%}$ H⁺ + HSO₄⁻ $\xrightarrow{\text{částečně}}$ 2 H⁺ + SO₄²⁻

slabý elektrolyt: i nedisociované molekuly organické kyseliny a zásady, NH₃, H₂O, ...

standardní stavy: rozpouštědlo (voda): *; ve zředěných \ominus a_{H₂O} = 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 = -log₁₀

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

a_{H₃O⁺} ≈ a_{H⁺} přesněji: a_{H₃O⁺} = a_{H⁺} a_{H₂O} H₃O⁺ = (hydr)(ox)onium

Disociace slabé kyseliny II 7/29
AB16,μ04

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

Řešení:

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

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:

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

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 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 H₂SO₄ 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

Disociace slabé kyseliny III 8/29
AB16,μ04

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

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

látk	zač.	rovn.
HA	c_0	$c_0 - x$
A ⁻	0	x
H ⁺	[H ⁺]	[H ⁺]

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

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

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

Použili jsme předpoklad:

- $\gamma_i = 1$ (aproximace ∞ 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)

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

Neboli (při 25 °C):

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

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

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

- Henryho konstanta pro rozpouštění CO₂ (25 °C): $K_H = 0.033\ mol\ dm^{-3}\ bar^{-1}$
- Konstanta acidity CO₂: pK_{a1} = 6.37. To je sumární pro:
 $CO_2 + H_2O \rightarrow [H_2CO_3] \rightarrow H^+ + HCO_3^-$
- CO₂ v suchém vzduchu (2/2023 Mauna Loa): $y = 420\ ppm$
- CO₃²⁻ lze za těchto podmínek zanedbat (pK_{a2} = 10.32)
- Koncentraci OH⁻ lze zanedbat

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

Bilance: $[H^+] = [HCO_3^-]$ (Nikoliv $[CO_2] \stackrel{?}{=} [CO_2]_0 - [H^+]$, jak by bylo v případě, kdyby byla zadána počáteční koncentrace CO₂ a neměli bychom atmosféru.)

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

$[H^+] = \sqrt{K_{a1}[CO_2]}$, $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + p[CO_2]) = \frac{1}{2}(6.37 + 4.86) = 5.61$

pozn: skutečné pH bývá nižší (HNO₃, H₂SO₄) (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 ⁺	→	NH ₃ + H ⁺	(K _a)	x(-1)
H ₂ O	→	H ⁺ + OH ⁻	(K _w)	x(+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 $c_0 = 0.01\ mol\ dm^{-3}$ 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: $[H^+] \ll [OH^-]$, $\gamma_i = 1$

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

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

látk	zač.	rovn.
C ₂ H ₅ NH ₂	c_0	$c_0 - x$
C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	0	x
OH ⁻	0	x

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

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

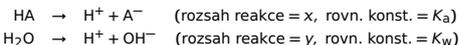
Další aproximace: $c_0 \gg K_d$:

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

Simultánní rovnováhy: velmi zředěné roztoky

11/29
AB16,μ04

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



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	$[\text{A}^-] + [\text{HA}] = c_0$
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:

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

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

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

⇒ koncentrace HA a A^- lze zanedbat. Zjednodušená bilance:

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

Výsledek:

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

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:=c[CN]+c[OH]=c0;
```

$$\text{eq1} := c[\text{HCN}] + c[\text{CN}^-] = c_0$$

```
> bilance náboje
> eq2:=c[H]+c[OH]=c[CN];
```

$$\text{eq2} := c[\text{H}^+] = c[\text{OH}^-] + c[\text{CN}^-]$$

```
> rovnováha HCN - H+ + CH-
```

```
> eq3:=c[H]*c[CN]/c[HCN]=Ka;
```

$$\text{eq3} := \frac{c[\text{H}^+]c[\text{CN}^-]}{c[\text{HCN}]} = K_a$$

```
> rovnováha H2O - H+ + OH-
```

```
> eq4:=c[H]*c[OH]=Kw;
```

$$\text{eq4} := c[\text{H}^+]c[\text{OH}^-] = K_w$$

```
> Kw:=1e-14; Ka:=4.8e-10; c0:=1e-4;
```

```
> solve([eq1,eq2,eq3,eq4,c[OH]=0,c[CN]=0],[c[H],c[OH],c[HCN]]);
```

```
[c[CN]=1.990764338 10^-7, c[H]=2.406334210 10^-7, c[HCN]=0.00009980092357, c[OH]=4.155698721 10^-8]
```

```
> assign(S);
```

```
> pH:=-log10(c[H]);
```

$$\text{pH} := 6.618644055,$$

```
> c[OH]/c[H];
```

$$0.1726983186$$

```
> přibližný vzorec
```

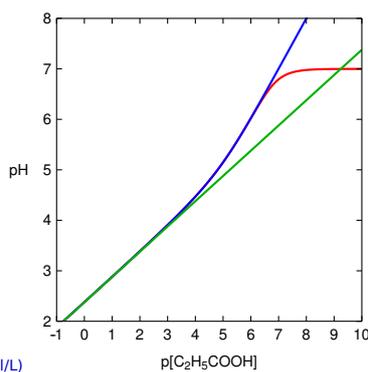
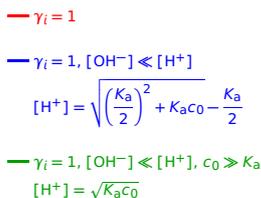
```
> -log10(Ka*c0/2);
```

$$6.659379380$$

Ukázka: velmi zředěné roztoky

13/29
AB16,μ04

CH_3COOH , $\text{p}K_a = 4.76$



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

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

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

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

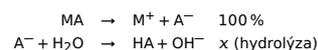


credit: Wikipedia

Sůl slabé kyseliny a silné zásady

18/29
AB16,μ04

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



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

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

Řešení:

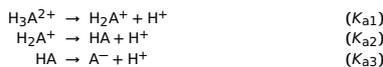
$$x = \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a} + \left(\frac{K_w}{2K_a}\right)^2} - \frac{K_w}{2K_a} \approx \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a}} \Rightarrow \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}c_0)$$

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:



H^+ se nejsnáze odštěpuje z H_3A^{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:

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

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

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

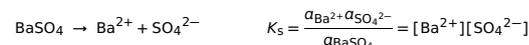
Málo rozpustné soli

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

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

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

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

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

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

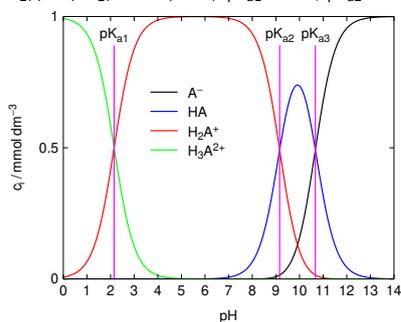
Ne vždy je výpočet takto jednoduchý (hydrolyza, komplexace, ...)

Speciace iontů lysinu

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

Předpoklady: $\gamma_i = 1$, 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

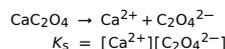
20/29
AB16,μ04

Součin rozpustnosti štavelanu vápenatého (CaC_2O_4) je 3.9×10^{-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) $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s} \approx 62 \text{ μmol dm}^{-3}$

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 μmol dm^{-3})

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

● Po přidání jednoho z iontů (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)

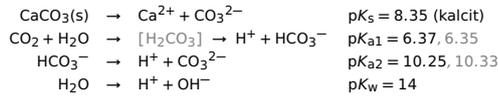
● Obecně pozor na speciace (vliv pH) a komplexaci (např. AgCl , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , ...)



Case study: systém CaCO₃(s,aq) + CO₂(g,aq)

21/29
AB16,μ04

Krasové jevy, mořská voda ...



Henryho konstanta pro rozpouštění CO₂: $K_h = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$

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

Bilance

- CO₂ je dáno parciálním tlakem $p_{\text{CO}_2} \Rightarrow$ **nebilancujeme H_xCO₃**
- CaCO₃(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. NH₃, a její soli od silné kyseliny, např. NH₄Cl
acid = NH₄Cl = NH₄⁺ + Cl⁻
base = NH₃ = volná slabá zásada, NH₃ + H₂O \rightleftharpoons NH₄⁺ + OH⁻
- maximální pufrací kapacita pro $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$
- pro $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$ platí pH = pK_a

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 CaCO₃(s,aq) + CO₂(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

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

Hydrogenuhlíčitánový pufr

27/29
AB16,μ04

bicarbonate buffer, hlavní část pufrací schopnosti krve

- Henryho konstanta pro rozpouštění CO₂ za teploty těla: $K_h = 0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$
- Konstanta acidity CO₂ 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 hydrogenuhlíčanů (hlavně NaHCO₃): $[\text{HCO}_3^-] = 24 \text{ mmol dm}^{-3} = c_{\text{base}}$

- pH = 7.35 až 7.45

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

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

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

Mimo rozsah \Rightarrow respirační acidóza/alkalóza

- Dýchání slouží nejen výměně O₂/CO₂, ale i ke kontrole pH krve

Case study: systém CaCO₃(s,aq) + CO₂(g,aq)

23/29
AB16,μ04

- Rozpustnost vápence ve vodě ve styku se vzduchem (přepočteno na Ca²⁺)

20.0 mg dm⁻³ 2022 (420 ppm CO₂), pH=8.21
17.5 mg dm⁻³ kdysi (280 ppm CO₂), pH=8.33

- Pro srovnání:

4.8 mg dm⁻³ v čisté vodě (bez styku se vzduchem, pH=9.9)
2.7 mg dm⁻³ bez uvažování hydrolyzy (tj. jako cST, $\sqrt{K_s}$, pH=7)

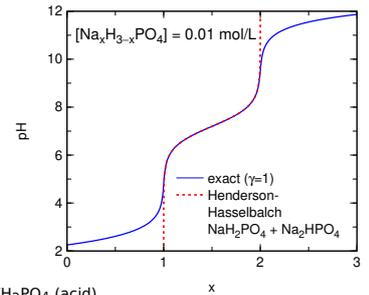
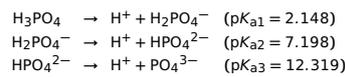
- Obsah Ca²⁺ a pH pro srovnání (je tam i spousta jiných iontů):

Krev: 100 mg dm⁻³, pH = 7.35–7.45
Moře: 400 mg dm⁻³, pH = 7.5–8.4

Fosfátový pufr Na_xH_{3-x}PO₄

28/29
AB16,μ04

H₃PO₄:

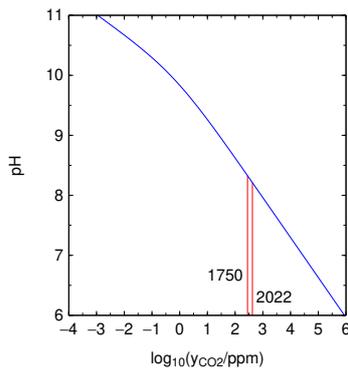
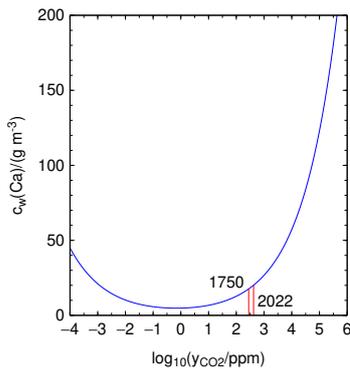


izotonický, pH=7.4: NaCl, KCl, Na₂HPO₄ (base), KH₂PO₄ (acid)
(Phosphate buffered saline)

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 CaCO₃(s,aq) + CO₂(g,aq)

24/29
AB16,μ04



Příklad

29/29
AB16,μ04

- a) V jakém poměru máme navázit NaH₂PO₄·2H₂O a Na₂HPO₄, abychom dostali roztok o pH = 7.4? Použijte aproximaci nekonečného zředění.

Protože pK_{a2} = 7.198 je nejbližší cílové hodnotě 7.4, použijeme:
acid = NaH₂PO₄ resp. H₂PO₄⁻ base = Na₂HPO₄ resp. HPO₄²⁻

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 H₃PO₄ 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.

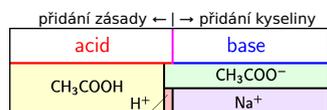
1 mmol HCl + 1 L vody: pH 7 \rightarrow 3

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):

CH₃COOH = acid = volná slabá kyselina, CH₃COOH \rightleftharpoons CH₃COO⁻ + H⁺, rozsah = x
CH₃COONa = base = CH₃COO⁻ + Na⁺

látko	zač.	rovn.
Na ⁺	c _{base}	c _{base}
CH ₃ COO ⁻	c _{base}	c _{base} + x
H ⁺	0	x
CH ₃ COOH	c _{acid}	c _{acid} - 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:

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