

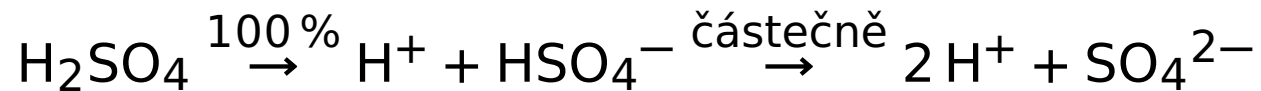
Předmět elektrochemie:

- 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

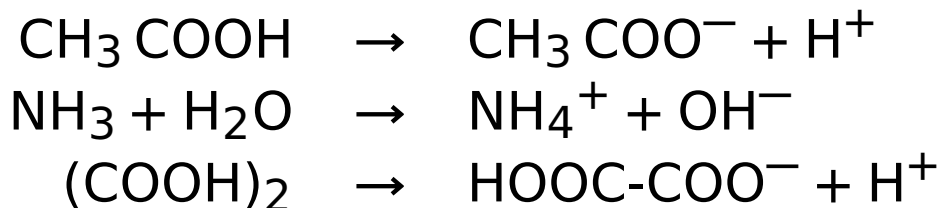
silný elektrolyt: úplně disociovaný (v ☉ pouze ve formě iontů)
 H_2SO_4 , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , BaSO_4 , ...
ne nutně do všech stupňů, např.:



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

standardní stavy: rozpouštědlo (voda): •; ve zředěných ☉ $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$
ionty: $[^c]$ ($a_i = \gamma_i c_i / c^{\text{st}}$)

disociační konstanta = rovnovážná konstanta disociační (ionizační) reakce



pH (definice IUPACu používá molalitu H^+ místo koncentrace)

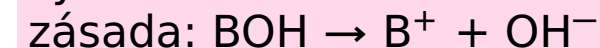
$$p = -\log_{10}$$

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

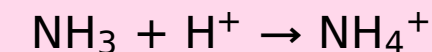
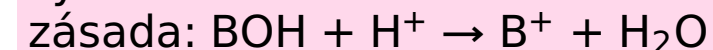
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx a_{\text{H}^+} \quad \text{přesněji: } a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ = (\text{hydr})(\text{ox})\text{onium}$$

Arrhenius:



Brønsted-Lowry:



Lewis:



Disociace vody:



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

$$K_w = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{(c^{\text{st}})^2} \equiv [\text{H}^+][\text{OH}^-] \doteq 1.00 \times 10^{-14} \text{ (25 }^\circ\text{C)}$$

Neboli (při 25 °C):

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

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

v aproximaci nekonečného zředění

Příklad. Jaké je pH roztoku HCl o koncentraci 0.01 mol dm^{-3} ?

Do 1. stupně disociuje ze 100 %:

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

Příklad. Jaké je pH roztoku H_2SO_4 o koncentraci $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$?

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.

$$c_{\text{H}^+} = 2c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow \text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \approx -\log_{10}(2c_{\text{H}^+}) = 2.7$$

přesněji 2.75 (částečná disociace a Debye–Hückel)

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

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

$$\text{nebo } \text{pOH} = 2, \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12$$

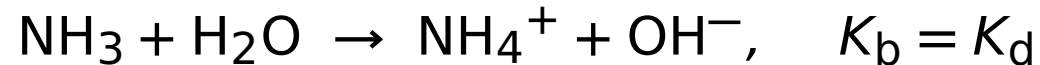
Příklad. Jaké je pH roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o koncentraci $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ za teploty $25 \text{ }^\circ\text{C}$?

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

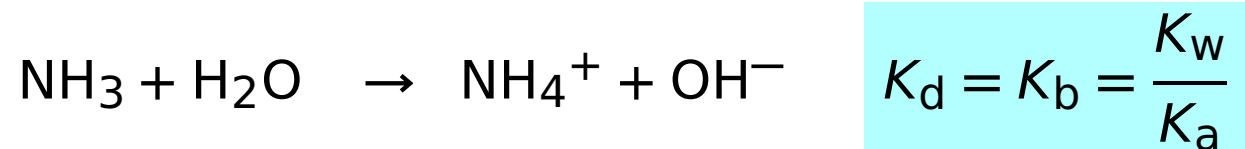
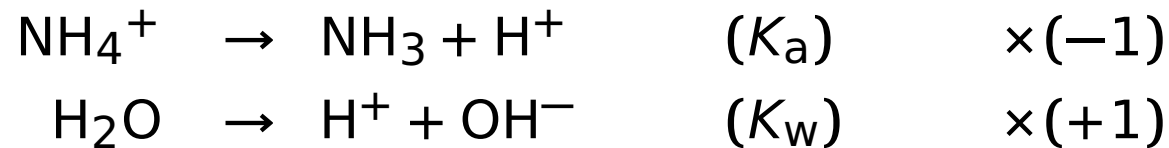
Konstanta acidity (kyselosti) = rovnovážná konstanta odštěpení H^+ = disociační konstanta kyseliny



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



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





Kolik je pH roztoku slabé kyseliny HA o dané koncentraci?

(analytická) koncentrace: c_0

konstanta acidity: K_a

Předpoklady:

● $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$

● $\gamma_i = 1$ (aproximace ∞ zředěného \odot)

Bilance:

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

Rovnice:

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c^{\text{st}}}}{\frac{[\text{HA}]}{c^{\text{st}}}} \quad \text{,,=“} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{c_0 - x} = K_a$$

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

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

Řešení:

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

$$\begin{array}{l} x \ll c_0 \\ \sqrt{K_a c_0} \ll c_0 \\ K_a c_0 \ll c_0^2 \\ K_a \ll c_0 \end{array}$$

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:

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

Stupeň disociace:

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



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^+	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]$

← nebilancujeme

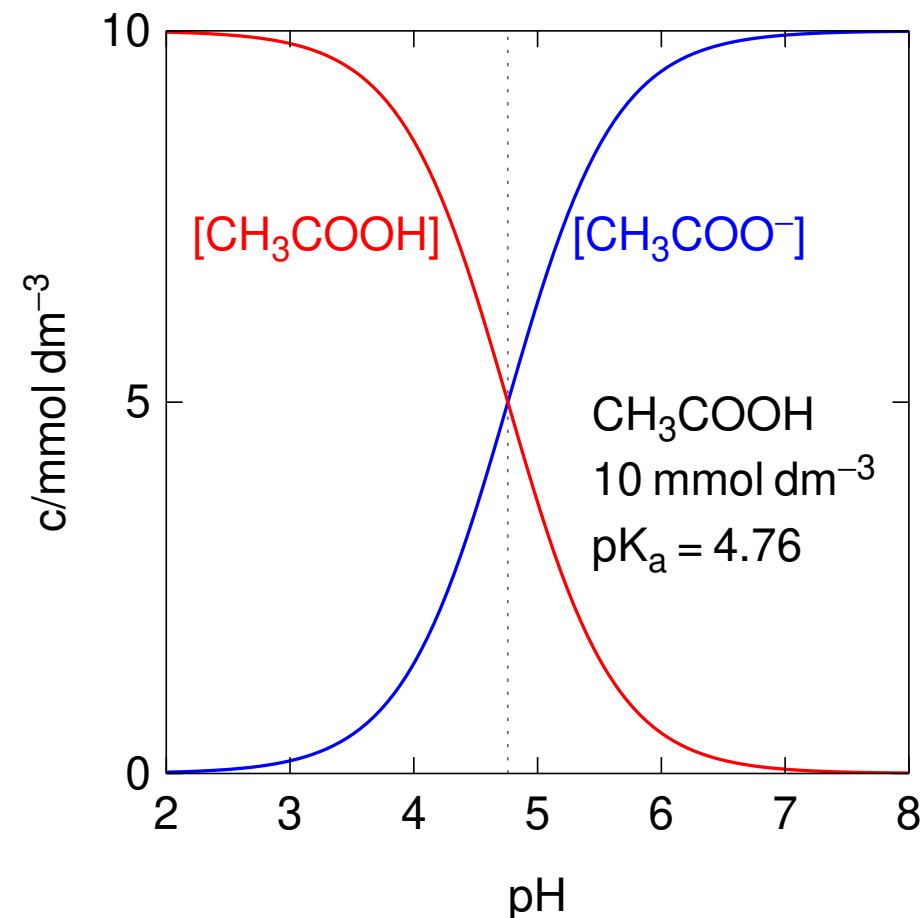
$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = K_a$$

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

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

Použili jsme předpoklad:

● $\gamma_i = 1$ (aproximace ∞ zředěného ◉)



$$[\text{HA}] = [\text{H}^+] \quad (\alpha = \frac{1}{2}) \quad \text{pro } \text{pH} = \text{p}K_a$$

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

● Henryho konstanta pro rozpouštění CO₂ (25 °C): $K_h = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$

● Konstanta acidity CO₂: $pK_{a1} = 6.37$. To je sumární pro:



● CO₂ v suchém vzduchu (01/2025 Mauna Loa): $y = 427 \text{ ppm}$

● CO₃²⁻ 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

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2] &= K_h y_{\text{CO}_2} p = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1} \cdot 0.000427 \cdot 1 \text{ bar} \\ &= 1.409 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Bilance: $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ (**Nikoliv** $[\text{CO}_2] \stackrel{?}{=} [\text{CO}_2]_0 - [\text{H}^+]$, jak by bylo v případě, kdyby byla zadaná počáteční koncentrace CO₂ a neměli bychom atmosféru.)

Rovnice:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_{a1}$$

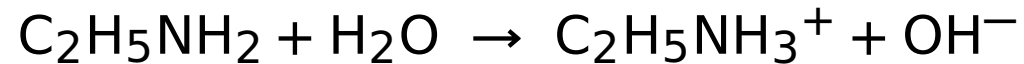
$$\swarrow \frac{-\log_{10} 1.409 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}[\text{CO}_2]}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + p[\text{CO}_2]) = \frac{1}{2}(6.37 + 4.85) = 5.61$$

pozn: skutečné pH bývá nižší (HNO₃, H₂SO₄)

(18. stol.: pH = 5.70)

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



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

$$K_d = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-11}} = 0.000625 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Pro $[\text{OH}^-]$ máme stejnou rovnici jako pro $[\text{H}^+]$ pro kyseliny

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

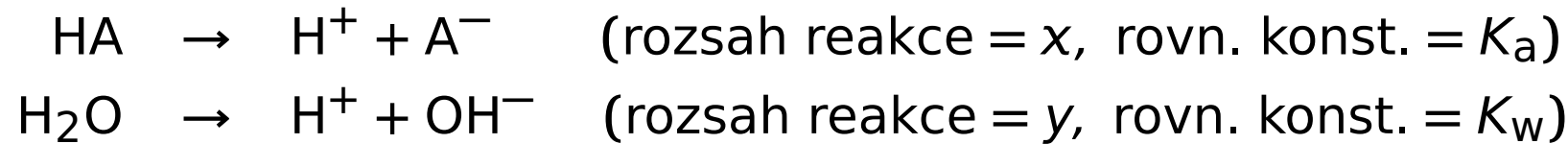
$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.002207} = 4.531 \times 10^{-12} \Rightarrow \underline{\text{pH} = 11.34}$$

látka	zač.	rovn.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	c_0	$c_0 - x$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	0	x
OH^-	0	x

Další aproximace: $c_0 \gg K_d$:

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_d c_0}, \text{ pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_w - \text{p}c_0) = 11.40$$

Pro velmi slabé kyseliny a/nebo zředěné \odot 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

$$\begin{aligned} \frac{(x + y)x}{c_0 - x} &= K_a \\ (x + y)y &= K_w \end{aligned}$$

\odot 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

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} &= K_a \\ [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= K_w \end{aligned}$$

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

Ukázka: výpočet v systému Maple

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

> **restart;**

balance CN

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

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

balance náboje

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

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

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

> **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});**

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

> **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

13/30
AB16,μ04

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

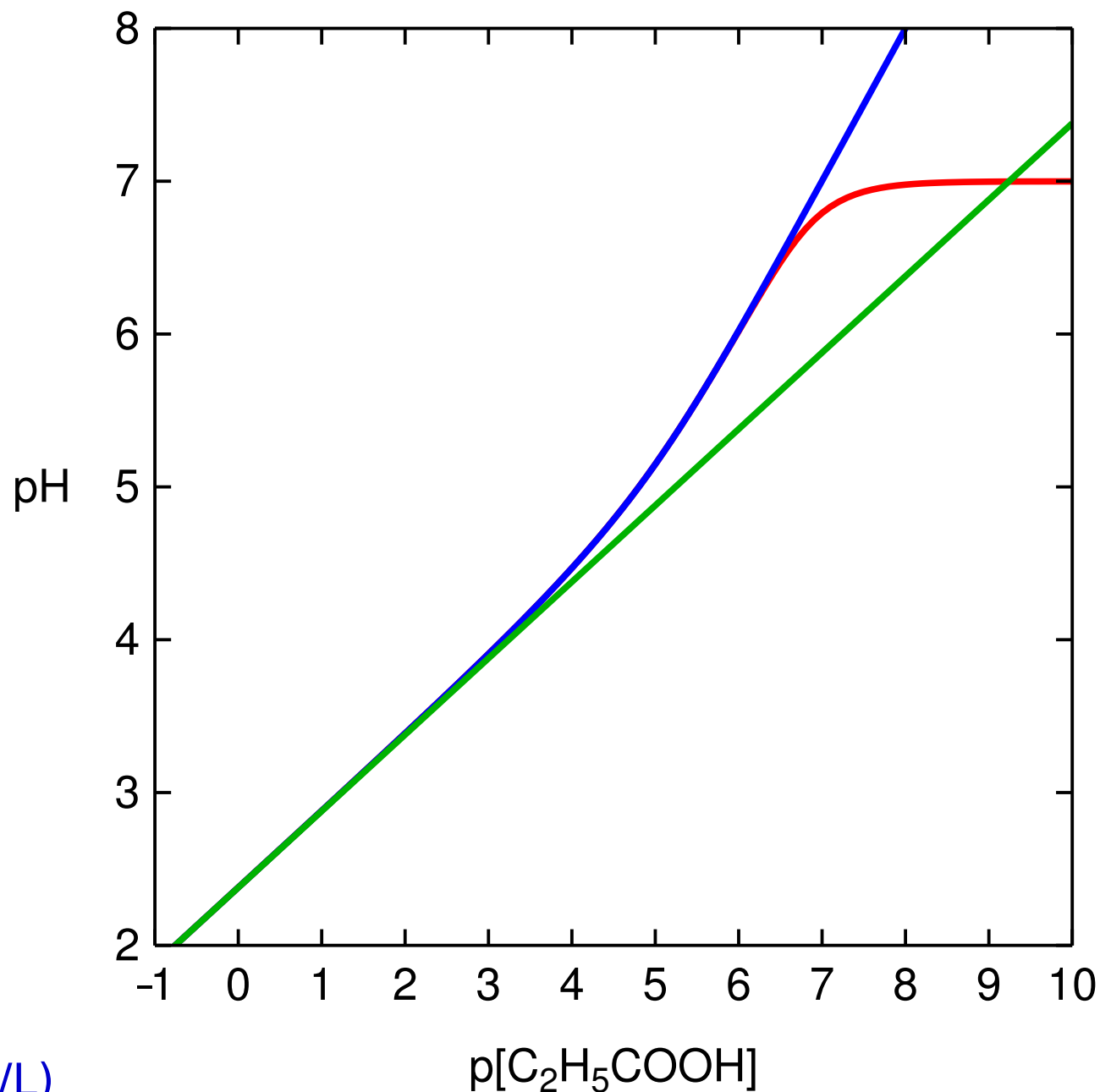
— $\gamma_i = 1$

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

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

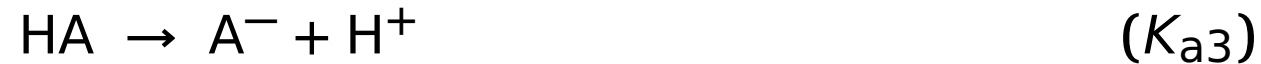
— $\gamma_i = 1, [\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+], c_0 \gg K_a$

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



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

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:

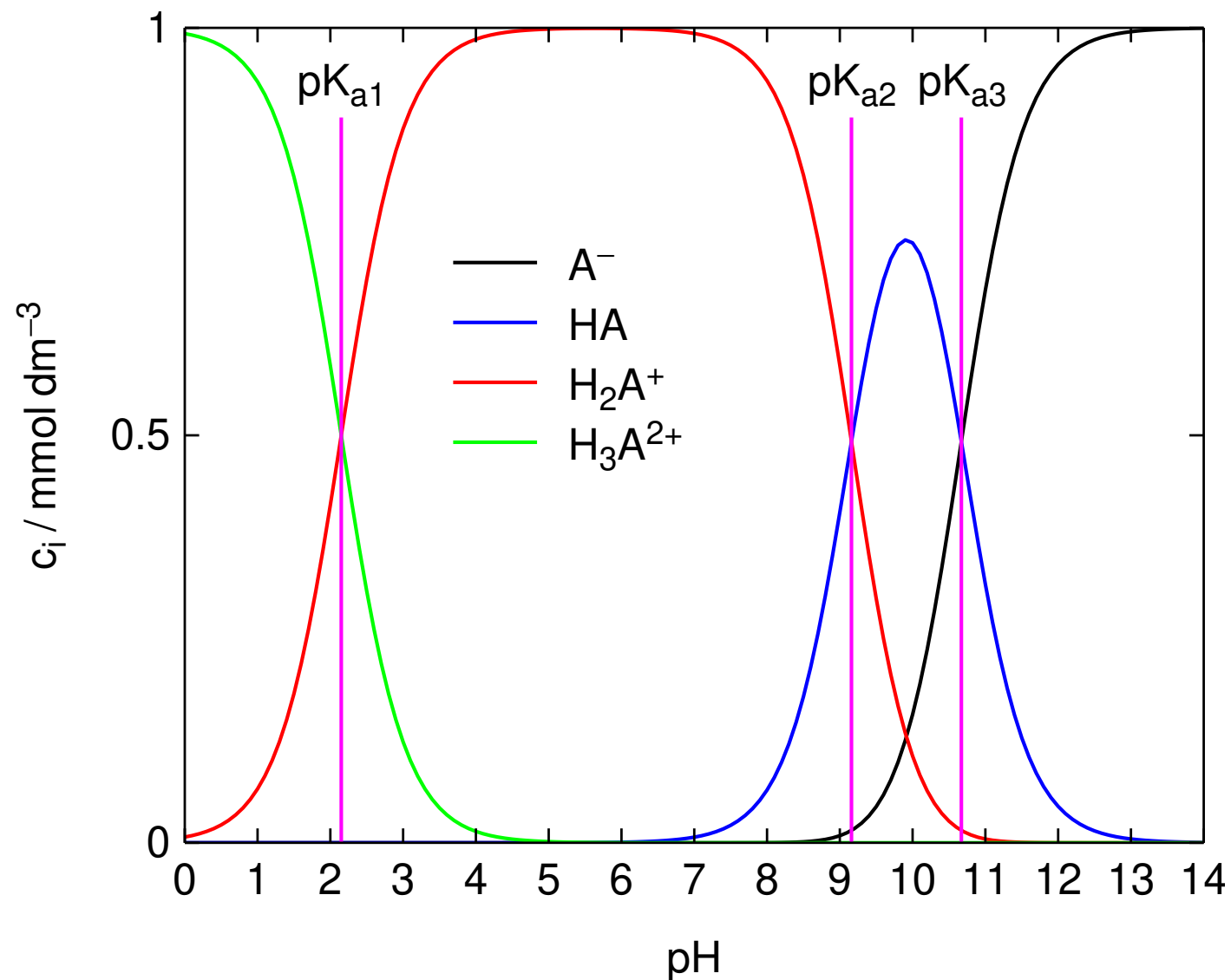
$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} = K_{a1}$$

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

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

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): $pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 9.16$, $pK_{a3} = 10.67$



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:

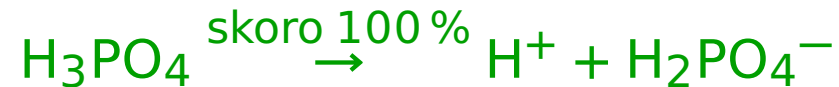
$$[\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{H}_3\text{A}^{2+}] = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Výsledek:

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

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:



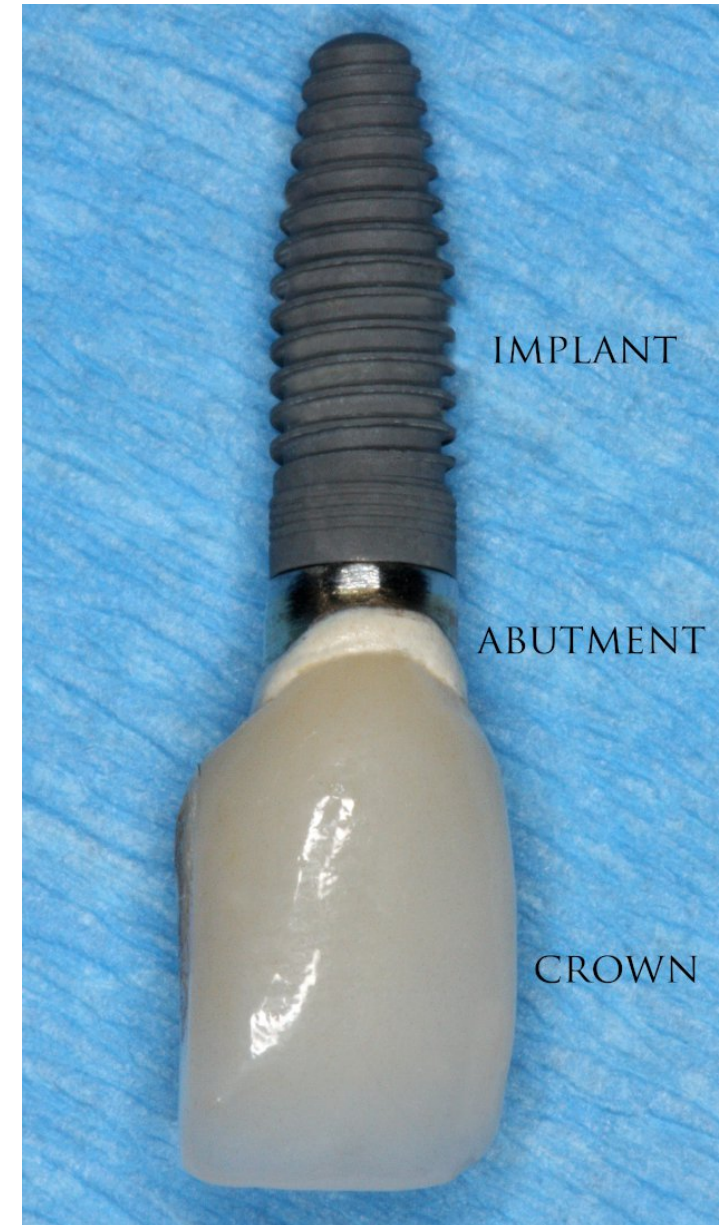
$$c_0 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.42} = 0.00038 \text{ [mol/L]}$$

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

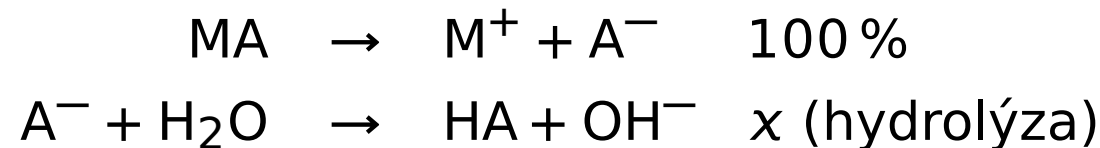
$$x = [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$$

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

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



Např. M=Na, A=CH₃COO.



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 ⁻] ≫ [H ⁺]

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

[H⁺] ≈ 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. $c_0 \gg K_a$

Součin rozpustnosti = rovnovážná konstanta disociační reakce.

● aktivity solí (s) jsou $a_{\text{sůl}} = 1$

● předpokládáme jednotkové aktivní koeficienty $\gamma_i = 1$



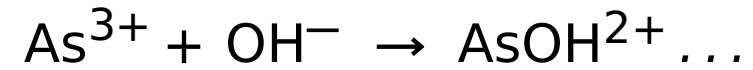
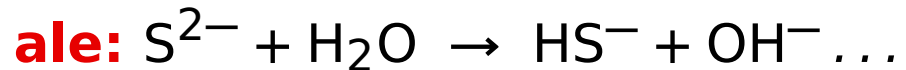
$$K_S = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$



$$K_S = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$



$$K_S = [\text{As}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3$$



Příklad. Kolik mg Mg(OH)_2 se rozpustí v litru čisté vody?

Data: $K_S = 2.6 \times 10^{-11}$, $M(\text{Mg(OH)}_2) = 58.3 \text{ g mol}^{-1}$ (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: $c = [\text{Mg(OH)}_2] = (K_S/4)^{1/3} = 0.0001866 \text{ mol dm}^{-3}$,

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

$$[\text{OH}^-] = 2c = 0.00037 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 2.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

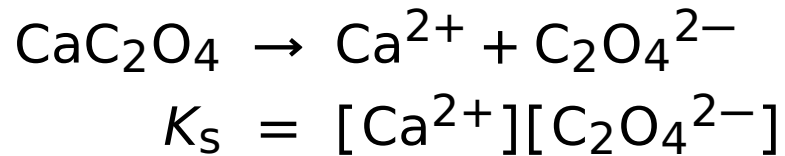
Zanedbatelné, disociaci vody nemusíme uvažovat

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

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



Řešení:

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

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

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

● 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 speciaci (vliv pH) a komplexaci (např. AgCl , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , ...)

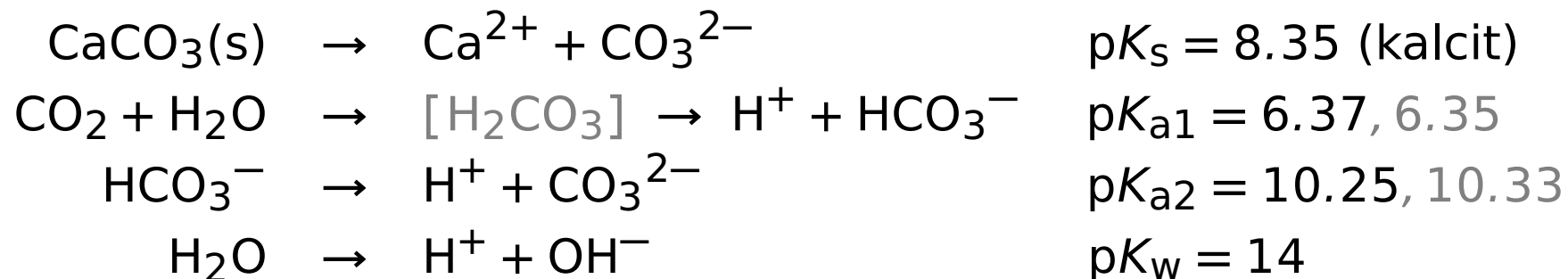


ledvinový kámen

credit: GrammarFascist, CC BY-SA 4.0



Krasové jevy, mořská voda ...



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

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

Bilance

- CO_2 je dáno parciálním tlakem $p_{\text{CO}_2} \Rightarrow$ **nebilancujeme H_xCO_3**
- $\text{CaCO}_3(\text{s})$ je přebytek \Rightarrow **nebilancujeme Ca**
- nábojová bilance:

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



Rovnice:

$$[\text{CO}_2] = y_{\text{CO}_2} p K_h \quad (\text{zadání})$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s \quad (1)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_{a1} \quad (2)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a2} \quad (3)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (4)$$

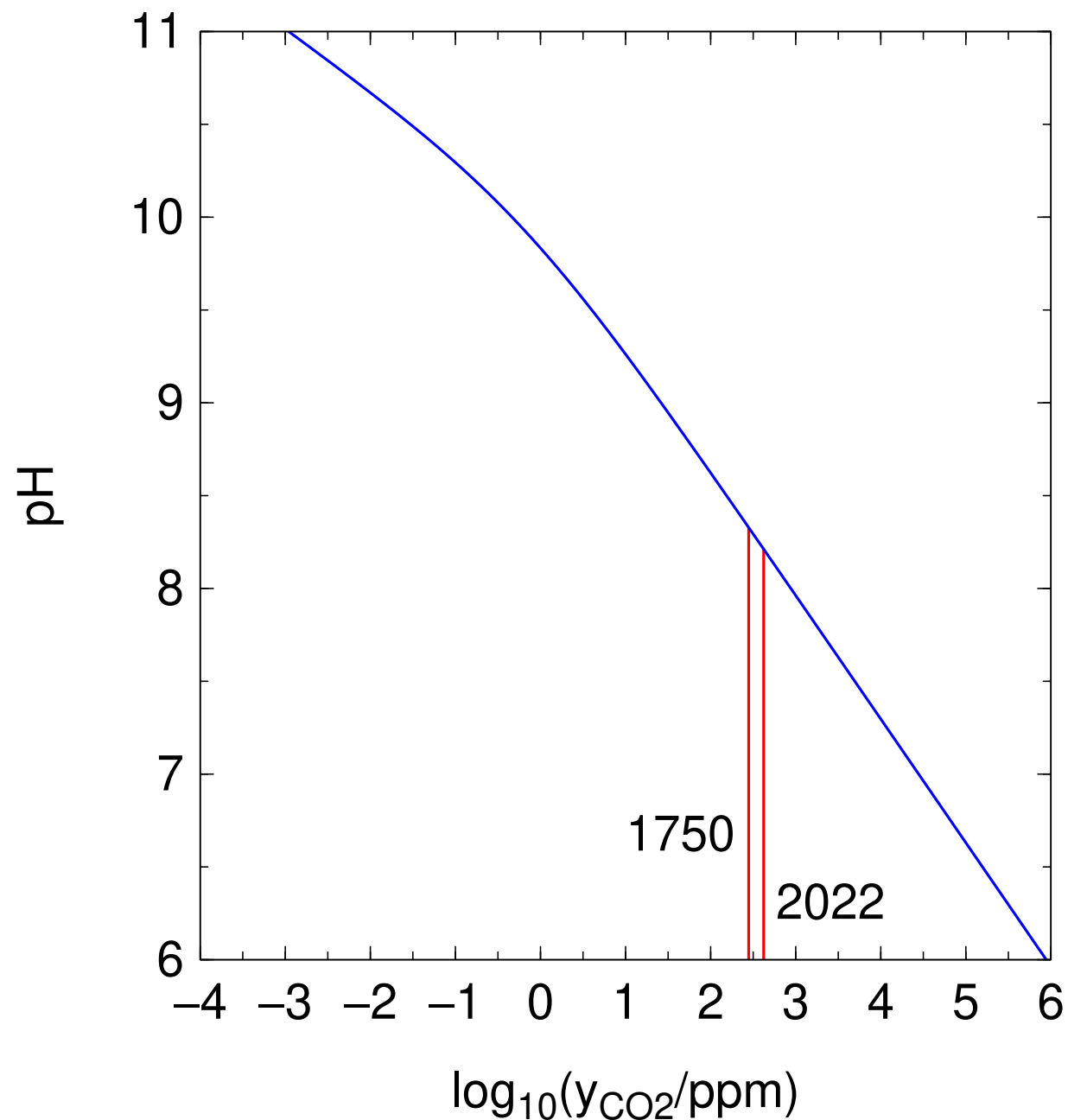
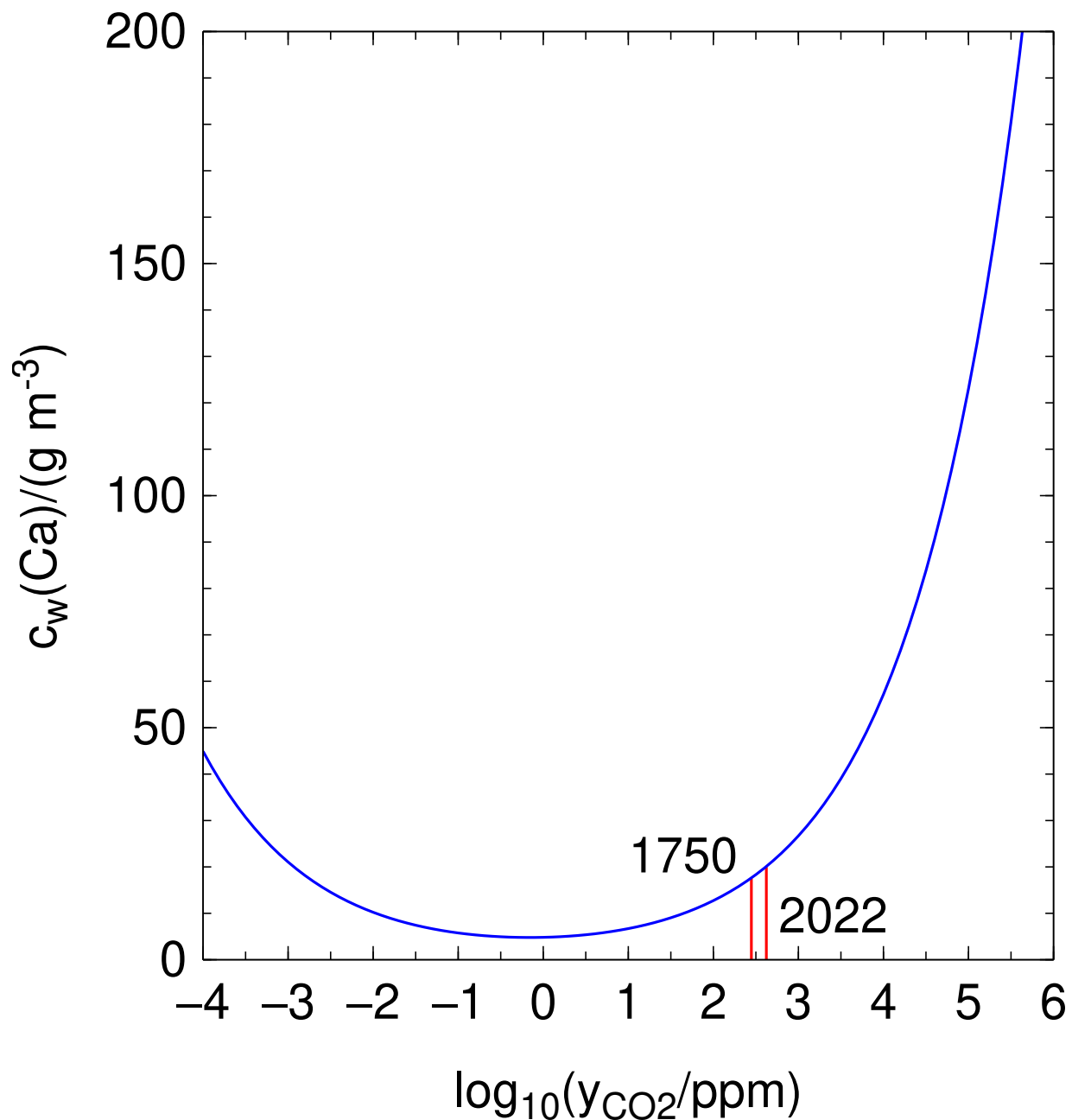
S nábojovou bilancí

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

to je 5 rovnic (bez zadání) pro 5 neznámých

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

- Rozpustnost vápence ve vodě ve styku se vzduchem (přepočteno na Ca^{2+})
20.0 mg dm^{-3} 2022 (420 ppm CO_2), pH=8.21
17.5 mg dm^{-3} kdysi (280 ppm CO_2), 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 hydrolýzy (tj. jako $c^{\text{st}}\sqrt{K_s}$, pH=7)
- Obsah Ca^{2+} 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



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

1 mmol HCl + 1 L vody: pH 7 → 3

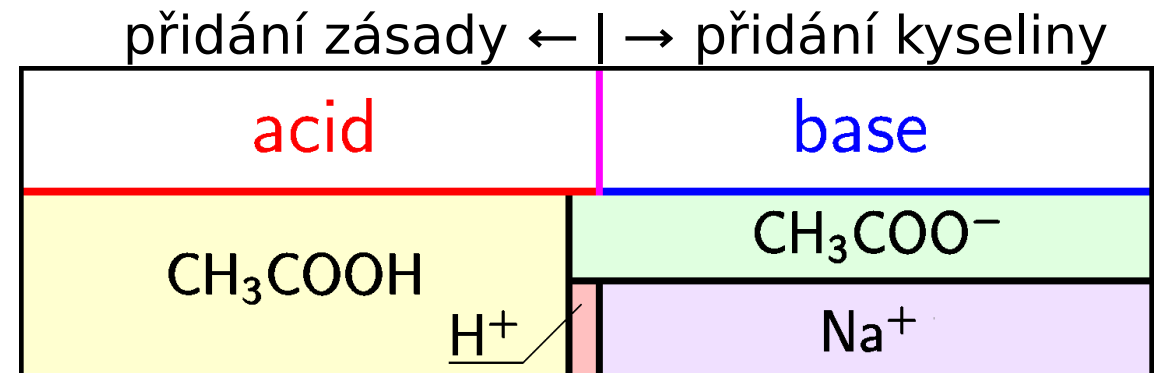
1 mmol HCl + 1 L acetátového pufru (0.1 M + 0.1 M): pH 4.76 → 4.751

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

CH₃COOH = **acid** = volná slabá kyselina, CH₃COOH ⇌ CH₃COO⁻ + H⁺, rozsah = x

CH₃COONa = **base** = CH₃COO⁻ + Na⁺

látka	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



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

Přibližné řešení:

$$x = K_a \frac{c_{acid} - x}{c_{base} + x} \approx K_a \frac{c_{acid}}{c_{base}}$$

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

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{c_{base}}{c_{acid}}$$

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

Předpoklady a rozšíření:

- $[\text{OH}^-], [\text{H}^+] \ll c_{\text{acid}}, c_{\text{base}}$ (tj. i $c_{\text{acid}} \stackrel{\text{zhruba}}{\approx} c_{\text{base}}, c_{\text{acid}}, c_{\text{base}} \gg K_a c^{\text{st}}$); $\gamma_i = 1$
- platí i pro směs slabé zásady, např. NH_3 , a její soli od silné kyseliny, např. NH_4Cl
 $\text{acid} = \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
 $\text{base} = \text{NH}_3 = \text{volná slabá zásada}, \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- maximální pufrační kapacita pro $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$
- pro $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$ platí $\text{pH} = \text{p}K_a$

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

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

bicarbonate buffer, hlavní část pufrární schopnosti krve

- Henryho konstanta pro rozpouštění CO_2 za teploty těla:
 $K_h = 0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$

- Konstanta acidity CO_2 za teploty těla: $\text{p}K_{a1} = 6.1$ pro



- obsah hydrogenuhlíčanů (hlavně NaHCO_3):
 $[\text{HCO}_3^-] = 24 \text{ mmol dm}^{-3} = c_{\text{base}}$

- $\text{pH} = 7.35$ až 7.45

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

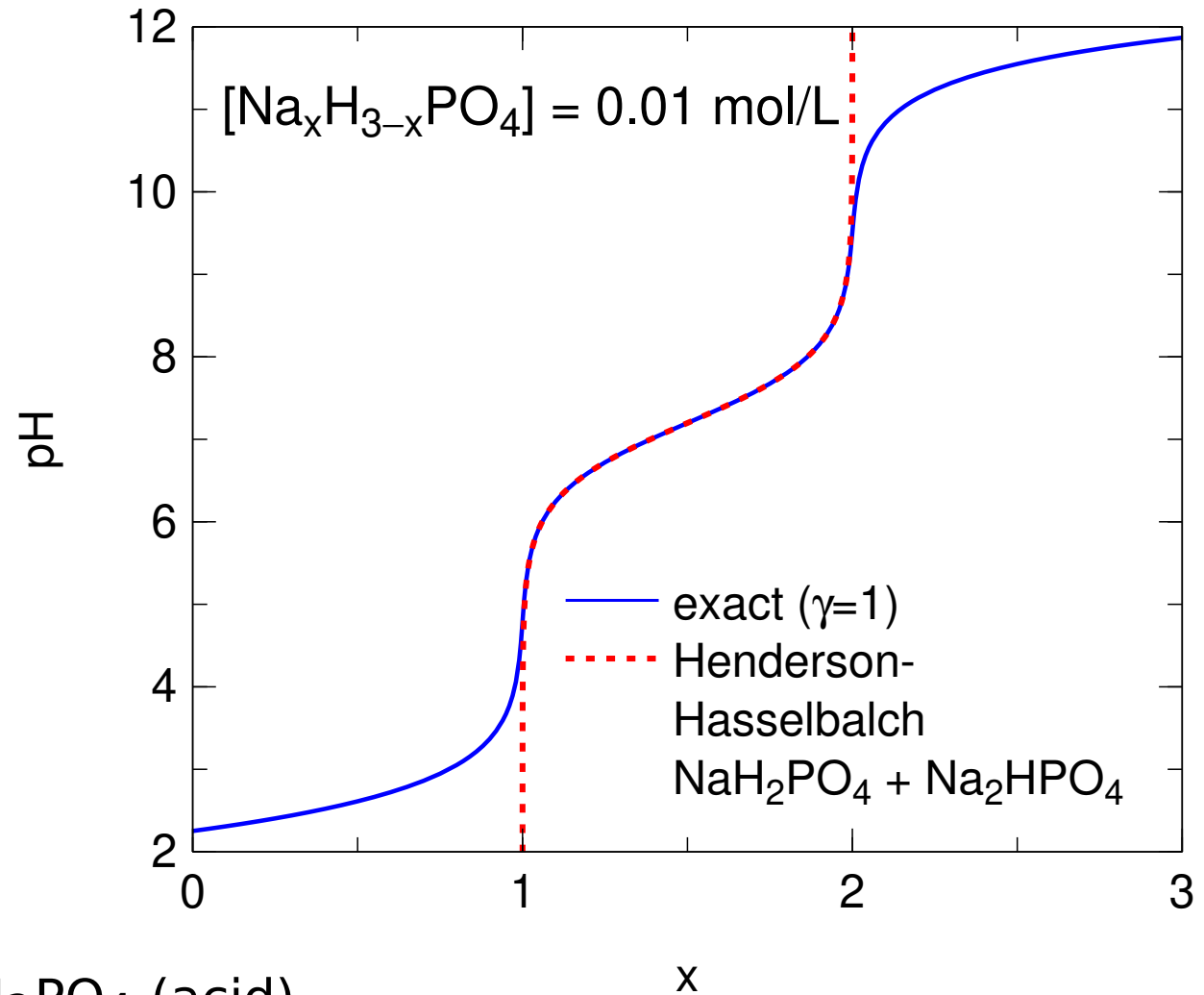
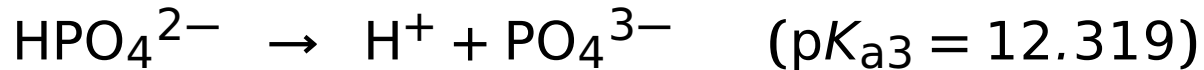
$$c_{\text{acid}} = \frac{[\text{H}^+]c_{\text{base}}}{K_a}, \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{acid}}}{K_h} = \frac{[\text{H}^+]c_{\text{base}}}{K_a K_h}$$

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

Mimo rozsah \Rightarrow respirační acidóza/alkalóza

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

H_3PO_4 :



izotonický, $\text{pH}=7.4$: 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. pufrční kapacita je pro $\text{pH} = 6.8$.

a) V jakém poměru máme navážit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a Na_2HPO_4 , abychom dostali roztok o $\text{pH} = 7.4$?
Použijte aproximaci nekonečného zředění.

Protože $\text{p}K_{a2} = 7.198$ je nejbliž 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:

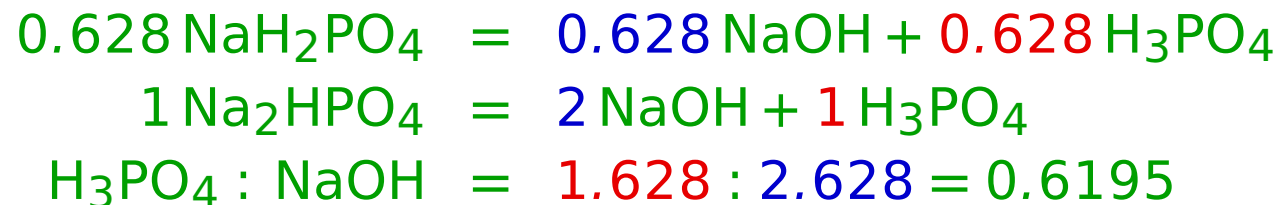
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \equiv K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-7.4}}{10^{-7.198}} = \underline{0.628}$$

Hmotnostní poměr:

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

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

Neutralizace:



Standardní (biochemická, $c_{\text{H}^+}^{\text{st}'} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) reakční Gibbsova energie reakce



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

a) Kolik je $\Delta_r G_m^{\ominus'}$ (tj. pro $c_{\text{H}^+}^{\text{st}} = 1 \text{ mol L}^{-1}$)?

b) Kolik je reakční Gibbsova energie $\Delta_r G_m$ za podmínek v buňce?

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

$$K' = \frac{[\text{ADP}]/c^{\text{st}} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]/c^{\text{st}} \cdot [\text{H}^+]/c^{\text{st}'}}{[\text{ATP}]/c^{\text{st}}}, \quad K = \frac{[\text{ADP}]/c^{\text{st}} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]/c^{\text{st}} \cdot [\text{H}^+]/c^{\text{st}}}{[\text{ATP}]/c^{\text{st}}}$$

$$K' = 2.7 \times 10^5, \quad \frac{K}{K'} = \frac{c^{\text{st}'}}{c^{\text{st}}} = 10^{-7}, \quad K = 0.027, \quad \underline{\Delta_r G_m^{\ominus'} = 9 \text{ kJ mol}^{-1}} = \Delta_r G_m^{\ominus'} + RT \ln 10^7$$

$$\Delta_r G_m = 9.0 \text{ kJ mol}^{-1} + RT \ln \frac{5 \times 10^{-3} \cdot 10^{-7}}{300} = \underline{-58 \text{ kJ mol}^{-1}} < 0 \text{ (směr } \rightarrow \text{)}$$

$$\Delta_r G_m = -31 \text{ kJ mol}^{-1} + RT \ln \frac{5 \times 10^{-3} \cdot 10^0}{300} = -58 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (stejné)}$$