

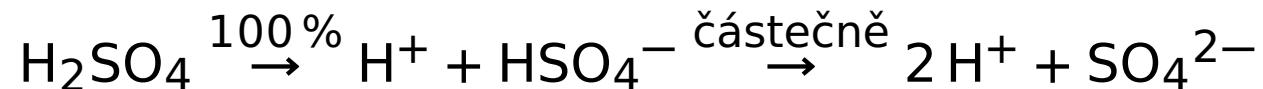
## Předmět elektrochemie:

- 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

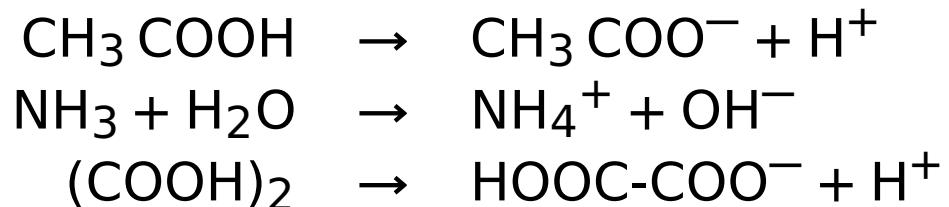
**silný elektrolyt:** úplně disociovaný (v ☉ pouze ve formě iontů)  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ , ...  
ne nutně do všech stupňů, např.:



**slabý elektrolyt:** i nedisociované molekuly  
organické kyseliny a zásady,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...

**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** (IUPAC definice)

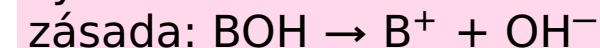
$$p = -\log_{10}$$

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

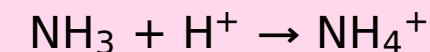
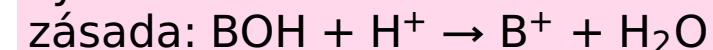
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx a_{\text{H}^+} \quad \text{přesněji: } a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}$$

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

**Arrhenius:**



**Brønsted-Lowry:**



**Lewis:**



v aproximaci nekonečného zředění

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

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  za teploty  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

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

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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

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

## 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):

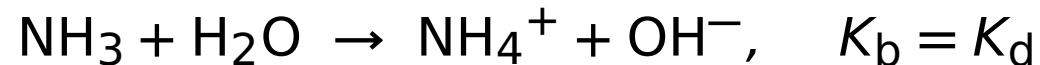
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14 \quad \text{přesněji } 13.997$$

- 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)

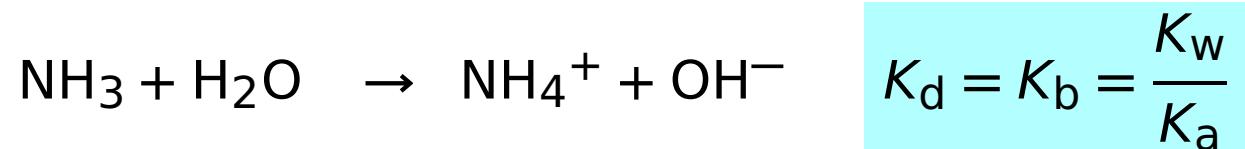
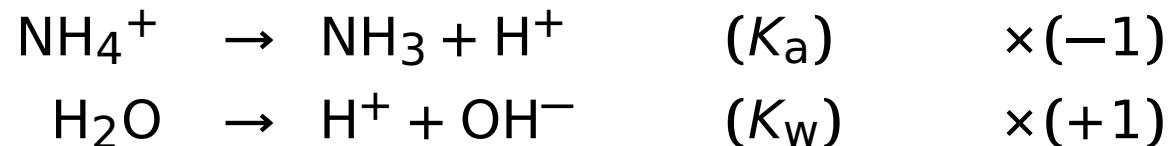
**Konstanta acidity** (kyselosti) = rovnovážná konstanta odštěpení  $\text{H}^+$  = disociační konstanta kyseliny



**Konstanta basicity** (zásaditosti) = rovnovážná konstanta odštěpení  $\text{OH}^-$  (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  $\infty$  zředěného  $\odot$ )

### Bilance:

| látka        | zač.  | rovn.     |
|--------------|-------|-----------|
| HA           | $c_0$ | $c_0 - x$ |
| $\text{A}^-$ | 0     | $x$       |
| $\text{H}^+$ | 0     | $x$       |

### Rovnice:

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

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

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  $\infty$  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           | $c_0$          | $c_0 - x$      |
| $\text{A}^-$ | 0              | $x$            |
| $\text{H}^+$ | $[\text{H}^+]$ | $[\text{H}^+]$ |

← nebilancujeme

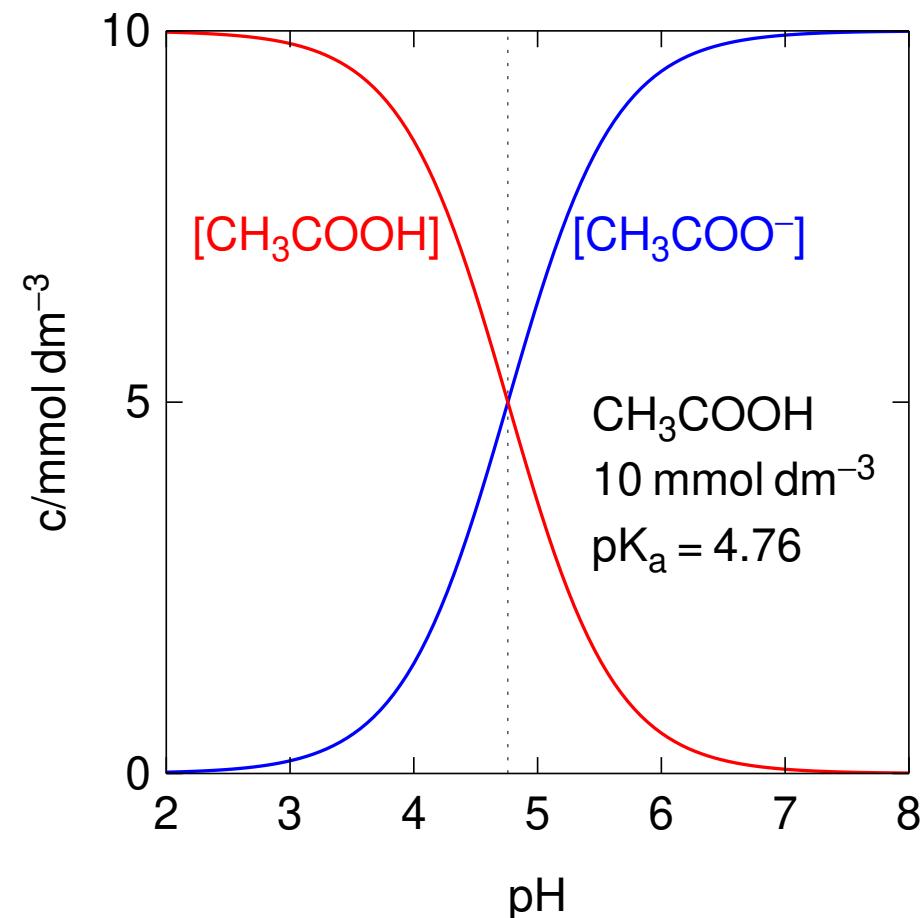
$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = K_a$$

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

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

**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 CO<sub>2</sub> (25 °C):  $K_h = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$

● Konstanta acidity CO<sub>2</sub>:  $pK_{a1} = 6.37$ . To je sumární pro:



● CO<sub>2</sub> v suchém vzduchu (2/2023 Mauna Loa):  $y = 420 \text{ ppm}$

● CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> lze za těchto podmínek zanedbat ( $pK_{a2} = 10.32$ )

● Koncentraci OH<sup>-</sup> lze zanedbat

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

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2] &= K_h y_{\text{CO}_2} p = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1} \cdot 0.000420 \cdot 1 \text{ bar} \\ &= 1.386 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

**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 CO<sub>2</sub> a neměli bychom atmosféru.)

**Rovnice:**

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

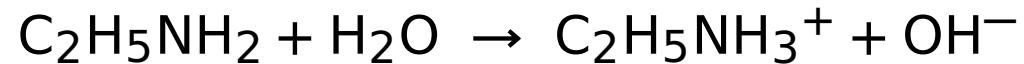
$$\swarrow \frac{-\log_{10} 1.386 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}[\text{CO}_2]}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + p[\text{CO}_2]) = \frac{1}{2}(6.37 + 4.86) = 5.61$$

pozn: skutečné pH bývá nižší (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

(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

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

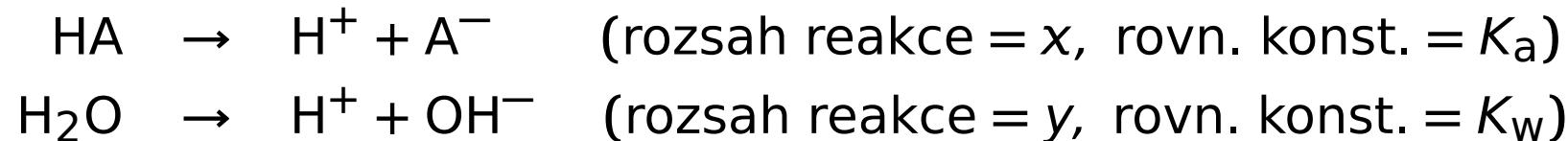
$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.002207} = 4.531 \times 10^{-12} \Rightarrow \underline{\text{pH} = 11.34}$$

| 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     | $x$       |
| $\text{OH}^-$                       | 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 ☉ nutno uvažovat disociaci vody.



## stechiometrická metoda

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

### Rovnice

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

☉ 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

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

☉ 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

CH<sub>3</sub>COOH, pK<sub>a</sub> = 4.76

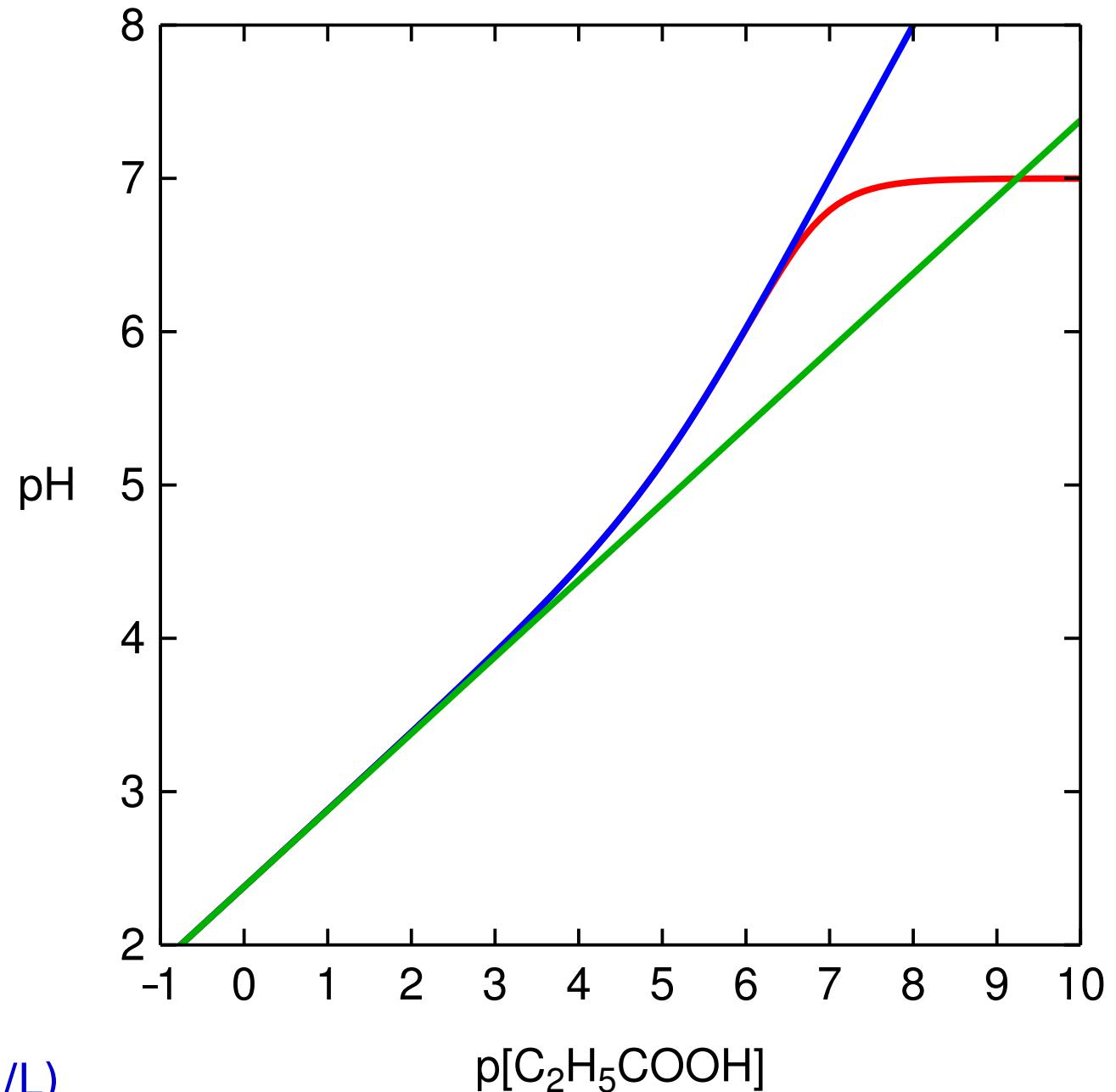
—  $\gamma_i = 1$

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

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

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

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



Pozn.: p[CH<sub>3</sub>COOH] = -log<sub>10</sub>[CH<sub>3</sub>COOH] (v mol/L)

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:**

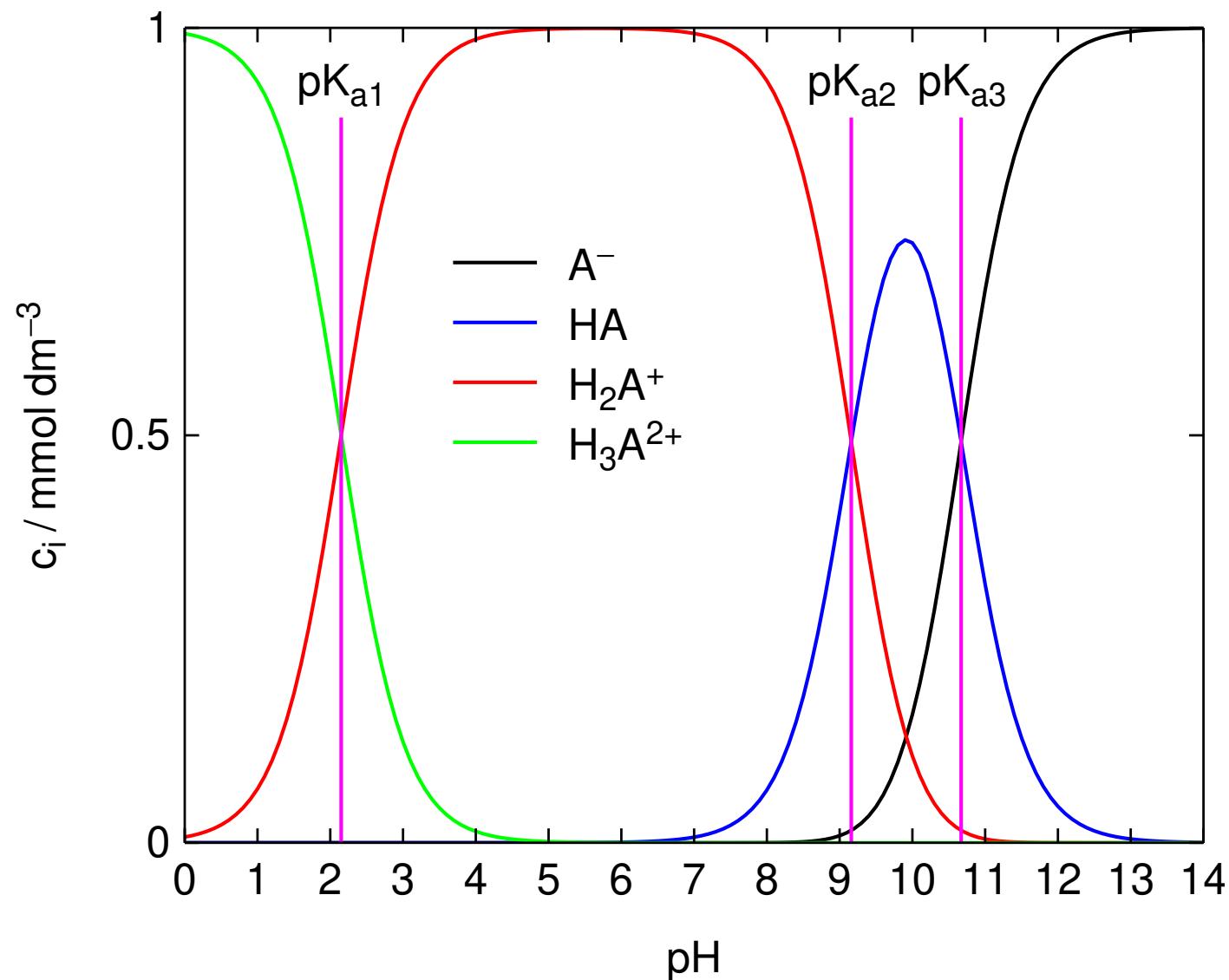
$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} = K_{a1}$$

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

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

**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  $\text{A}^-$  lze zanedbat. Zjednodušená bilance:

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

**Výsledek:**

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

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:



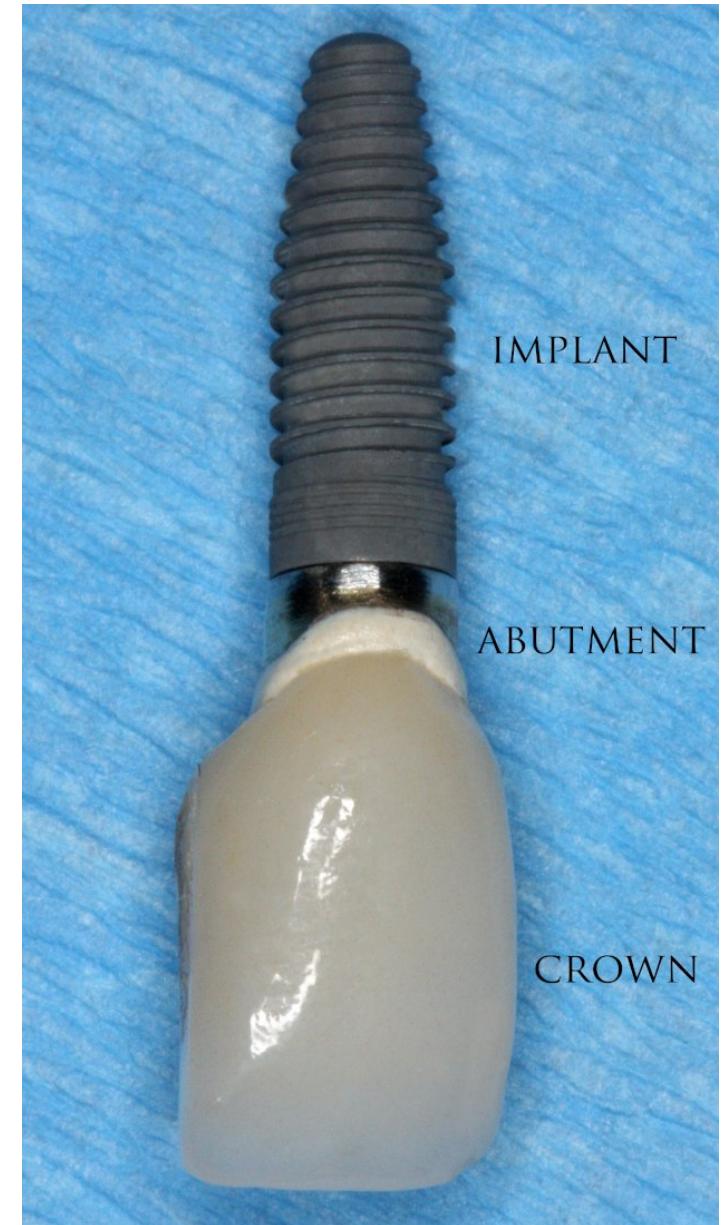
$$c_0 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.42} = 0.00038 \text{ [mol/L]}$$

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

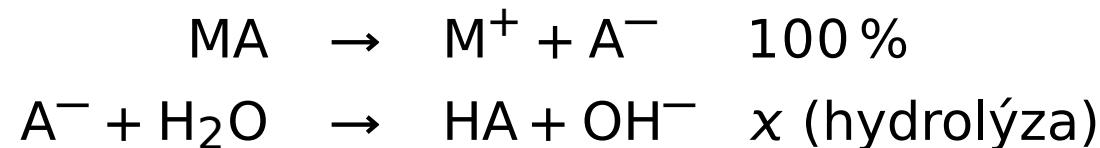
$$x = [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$$

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

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



Např.  $M=Na$ ,  $A=CH_3COO$ .



| 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 $[OH^-] \gg [H^+]$ |

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

**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.  $c_0 \gg K_a$

Součin rozpustnosti = rovnovážná konstanta disociační reakce.

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

● předpokládáme jednotkové aktivní koeficienty  $\gamma_i = 1$



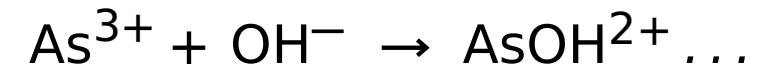
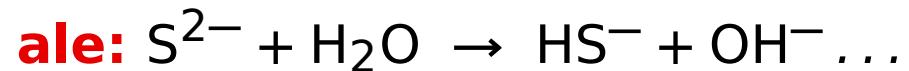
$$K_S = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$



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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

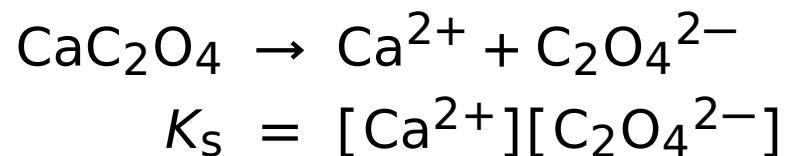
Zanedbatelné, disociaci vody nemusíme uvažovat

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

Součin rozpustnosti šťavelanu vápenatého ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) 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)**  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s} \doteq 62 \mu\text{mol dm}^{-3}$

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 ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) rozpustnost klesne

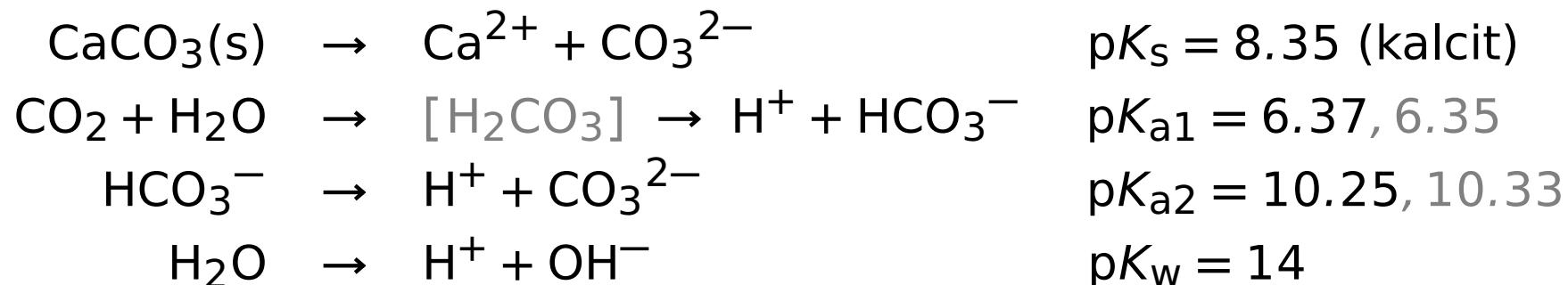
● Ale: po přidání  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  rozpustnost mírně stoupne, protože klesne pH a  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  se protonuje

● Přítomnost neinteragujících iontů (např.  $\text{NaCl}$ ) způsobí mírné zvýšení rozpustnosti (více později)

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



Krasové jevy, mořská voda ...



Henryho konstanta pro rozpouštění  $\text{CO}_2$ :  $K_h = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$

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

## Bilance

- $\text{CO}_2$  je dáno parciálním tlakem  $p_{\text{CO}_2} \Rightarrow$  **nebilancujeme  $\text{H}_x\text{CO}_3$**
- $\text{CaCO}_3(\text{s})$  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:

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

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

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

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

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

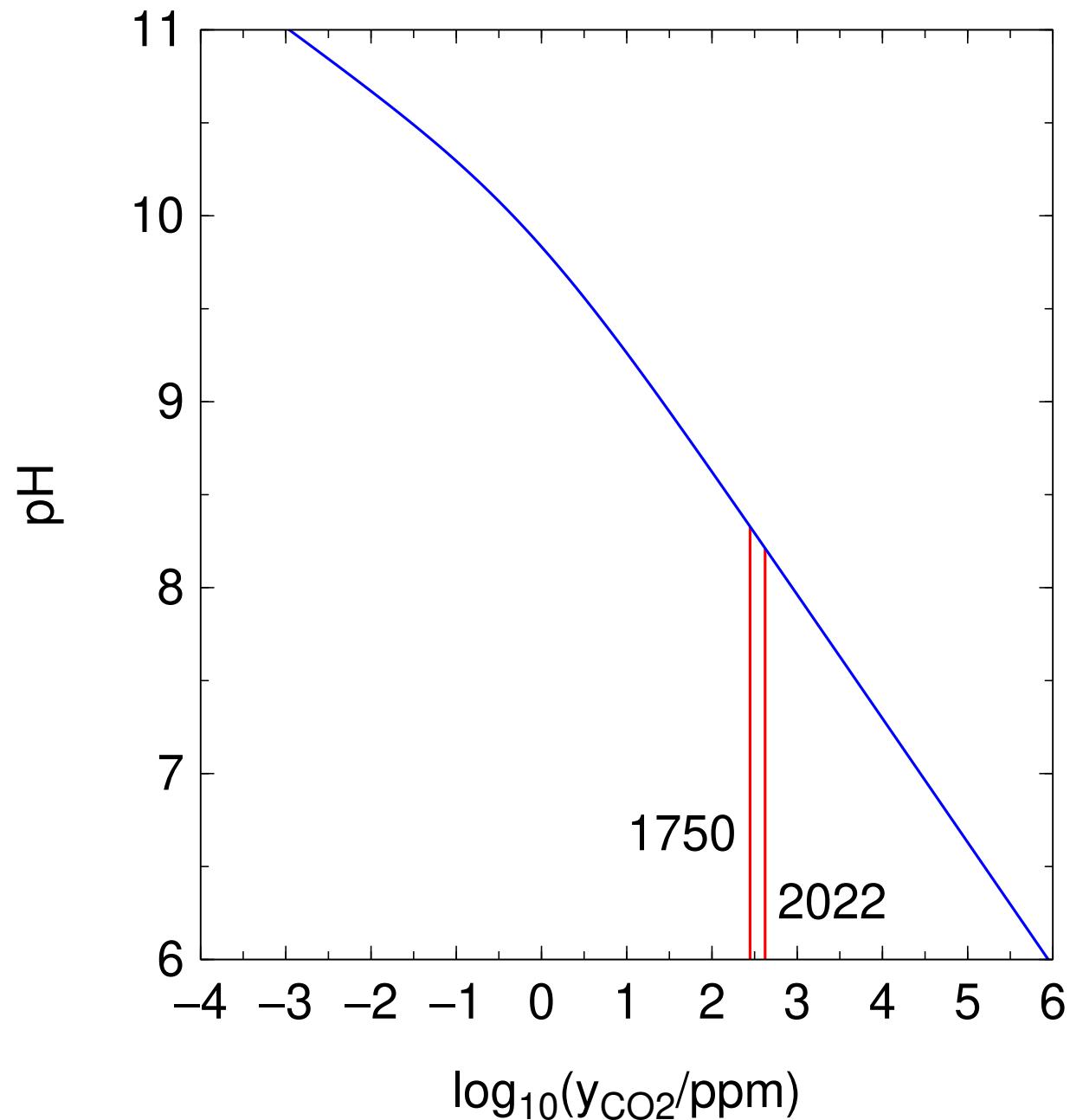
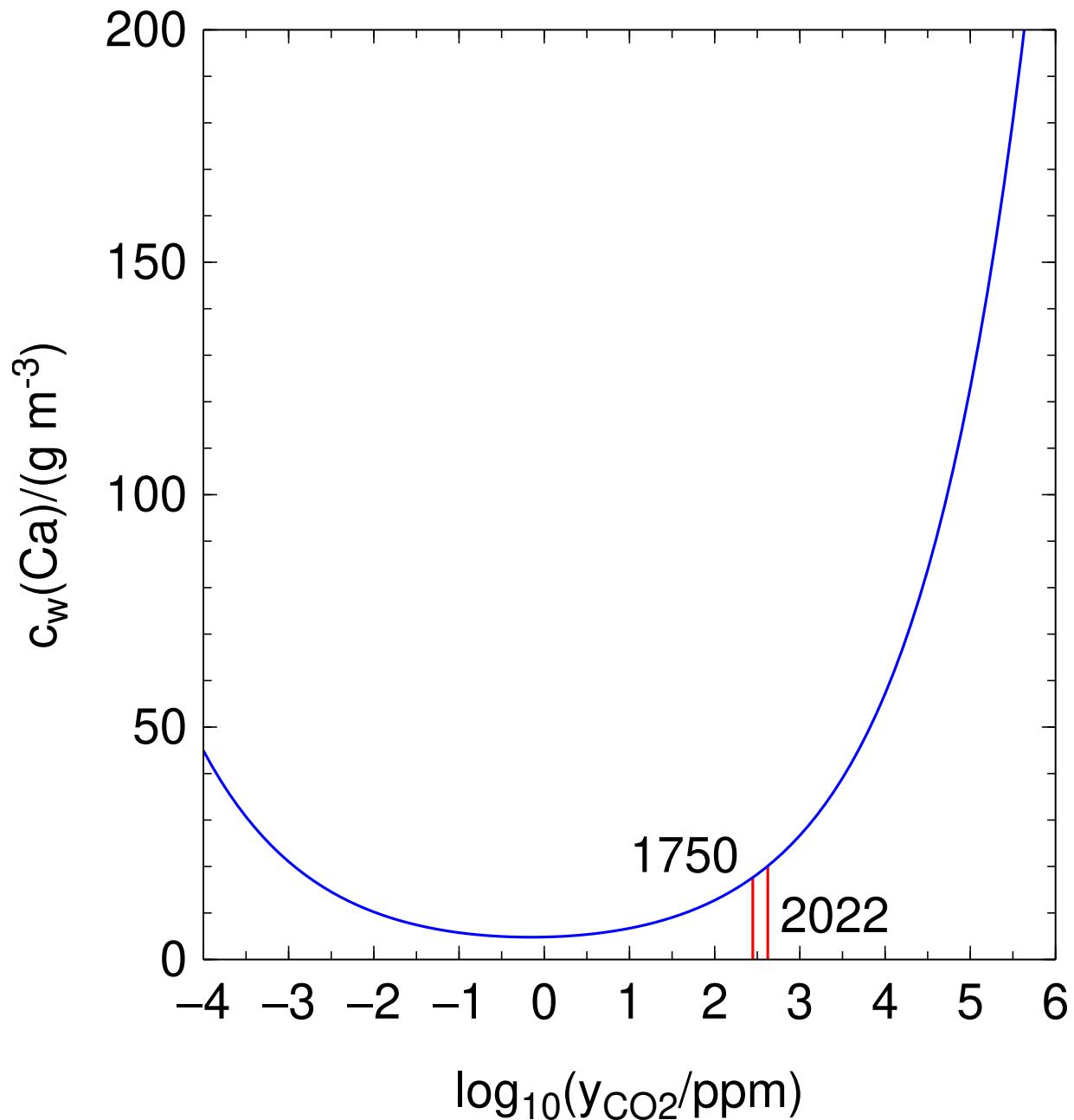
S nábojovou bilancí

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

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  $\text{Ca}^{2+}$ )  
20.0  $\text{mg dm}^{-3}$  2022 (420 ppm  $\text{CO}_2$ ), pH=8.21  
17.5  $\text{mg dm}^{-3}$  kdysi (280 ppm  $\text{CO}_2$ ), pH=8.33
- Pro srovnání:  
4.8  $\text{mg dm}^{-3}$  v čisté vodě (bez styku se vzduchem, pH=9.9)  
2.7  $\text{mg dm}^{-3}$  bez uvažování hydrolýzy (tj. jako  $c^{\text{st}}\sqrt{K_s}$ , pH=7)
- Obsah  $\text{Ca}^{2+}$  a pH pro srovnání (je tam i spousta jiných iontů):  
Krev: 100  $\text{mg dm}^{-3}$ , pH = 7.35–7.45  
Moře: 400  $\text{mg dm}^{-3}$ , pH = 7.5–8.4



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

1 mmol HCl + 1 L vody: pH 7 → 3

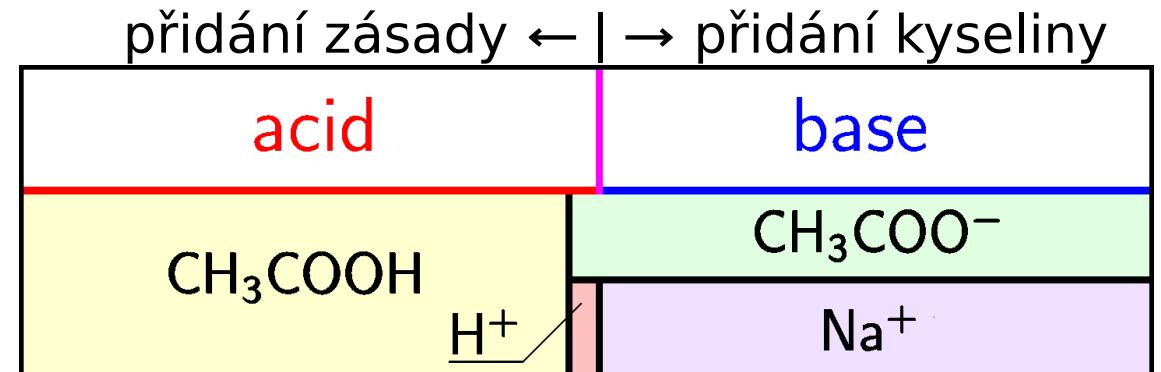
1 mmol HCl + 1 L acetátového pufru (0.1 M + 0.1 M): pH 4.76 → 4.751

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

CH<sub>3</sub>COOH = **acid** = volná slabá kyselina, CH<sub>3</sub>COOH ⇌ 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>

| látka                            | 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 |



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

**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.  $\text{NH}_3$ , a její soli od silné kyseliny, např.  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
 $\text{acid} = \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$   
 $\text{base} = \text{NH}_3 = \text{volná slabá zásada}, \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- 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 (nemusíte umět): pufrační kapacita = přídavek zásady, který způsobí zvýšení pH o 1 (v diferenciálním smyslu):

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

*bicarbonate buffer*, hlavní část pufrční schopnosti krve

- Henryho konstanta pro rozpouštění  $\text{CO}_2$  za teploty těla:  
 $K_h = 0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$

- Konstanta acidity  $\text{CO}_2$  za teploty těla:  $\text{p}K_{a1} = 6.1$  pro



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

- $\text{pH} = 7.35$  až  $7.45$

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

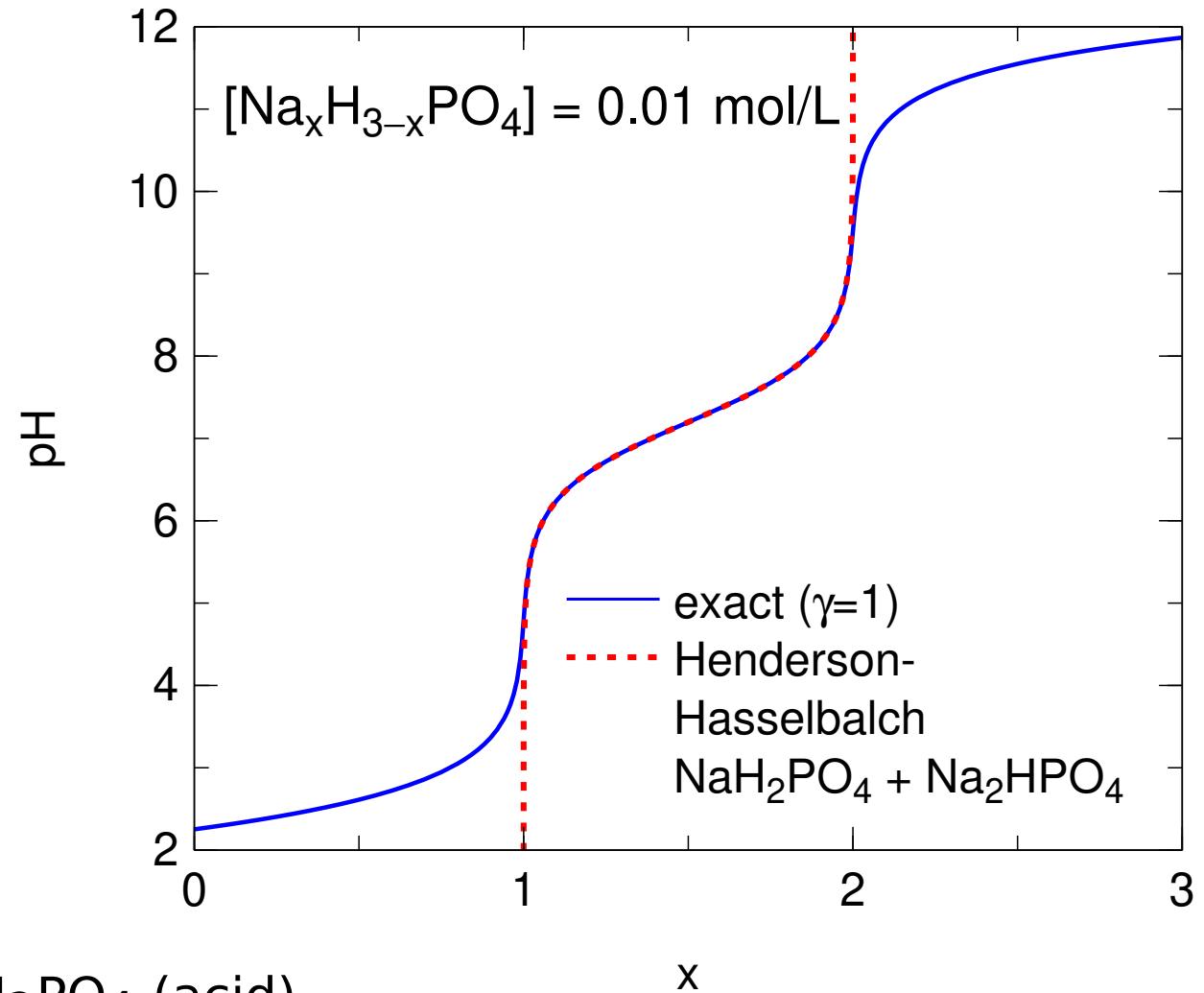
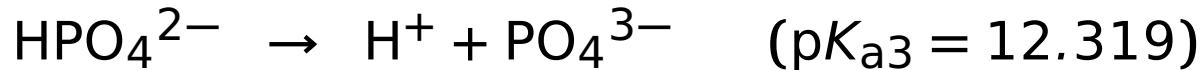
$$c_{\text{acid}} = \frac{[\text{H}^+]c_{\text{base}}}{K_a}, \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{acid}}}{K_h} = \frac{[\text{H}^+]c_{\text{base}}}{K_a K_h}$$

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

Mimo rozsah  $\Rightarrow$  respirační acidóza/alkalóza

- Dýchání slouží nejen výměně  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ , ale i ke kontrole  $\text{pH}$  krve

$\text{H}_3\text{PO}_4$ :



izotonický,  $\text{pH}=7.4$ :  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (base),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (acid)  
(*Phosphate buffered saline*)

**Pozor, v koncentrovanějších roztocích je odchylka od aproximace nekonečného zředění značná!**  
Zde je skutečné  $\text{pH}$  o cca 0.5 menší než vypočtené, max. pufrální 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 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 =  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  resp.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$       base =  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  resp.  $\text{HPO}_4^{2-}$

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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  s 0.01 M roztokem  $\text{NaOH}$ , abychom dostali roztok s  $\text{pH} = 7.4$ ?

Neutralizace:

