

Elektrochemie

1/31
k04

Předmět elektrochemie:

- disociace (roztoky elektrolytů, taveniny solí)
- vodivost
- jevy na rozhraní s/l, l/l: elektrolyza, články

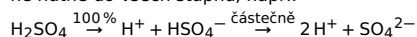
Vodiče:

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

Roztoky elektrolytů

2/31
k04

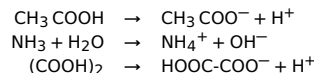
silný elektrolyt: úplně disociovaný (v \ominus pouze ve formě iontů)
 H_2SO_4 , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , BaSO_4 , ...
 ne nutně do všech stupňů, např.:



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

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

disociační konstanta = rovnovážná konstanta disociační reakce



pH

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

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

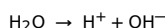
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx a_{\text{H}^+} \quad \text{přesněji: } a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}$$

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

Disociace vody

3/31
k04

Disociace vody:



iontový součin vody K_w : (ionic product, autoionization constant)

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

Neboli (při 25°C):

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

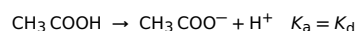
- závisí na teplotě: $\text{p}K_w(100^\circ\text{C}) = 12.29$
- těžká voda: $\text{p}K_w(25^\circ\text{C}) = 14.87$ (izotopový efekt: deuterium je pevněji vázáno)

Disociace vody a konstanta kyselosti

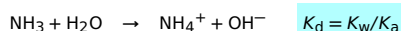
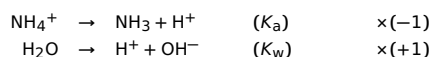
4/31
k04

V tabulkách se vyskytuje **konstanta kyselosti** (acidity constant, ionization constant) = rovnovážná konstanta deprotonizace, zn. K_a

● kyseliny: K_a = disociační konstanta kyseliny



● zásady: disociační konstanta kyseliny konjugované k dané zásadě



Příklad. Konstanta kyselosti amonia je $\text{p}K_a = 9.25$ (při 25°C). Vypočítejte disociační konstantu hydroxidu amonného (amoniaku) ve vodě.

$$5 \cdot 10^{-10} \times 8 \cdot 10^{-8}$$

pH silných kyselin a zásad

5/31
k04

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

Do 1. stupně disociuje ze 100%:

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

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.

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

přesněji 2.75 (částečná disociace a Debye-Hückel)

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

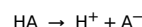
$$c_{\text{OH}^-} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}, c_{\text{H}^+} = 10^{-14} / 0.01 = 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH} = 12$$

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

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

Disociace slabé kyseliny I

6/31
k04



Kolik je pH roztoku slabé kyseliny HA o dané koncentraci?

(analytická) koncentrace: c_0

konstanta acidity: K_a

Předpoklady:

- $c_{\text{OH}^-} \ll c_{\text{H}^+}$
- $\gamma_i = 1$ (aproximace ∞ zředěného \ominus)

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

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

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 mol dm^{-3} “.

Disociace slabé kyseliny II

7/31
k04

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

Řešení:

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

Shrnutí předpokladů této aproximace:

- kyselina je silnější než voda ($K_a \gg K_w$)
 - 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:

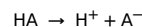
$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a c_0} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c_0)$$

Stupeň disociace:

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

Disociace slabé kyseliny III

8/31
k04



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

látko	zač.	rovn.
HA	c_0	$c_0 - x$
A^-	0	x
H^+	c_{H^+}	$c_{\text{H}^+} + x$ ← nebilancujeme

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

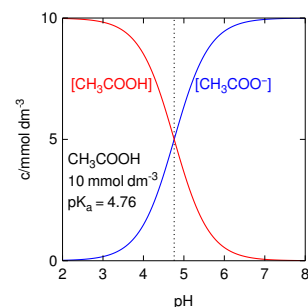
$$x = c_{\text{A}^-} = \frac{c_0 K_a}{c_{\text{H}^+} + K_a}$$

Stupeň disociace:

$$\alpha = \frac{1}{c_{\text{H}^+} / K_a + 1}$$

Použili jsme předpoklad:

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



$$\alpha = \frac{1}{2} \text{ pro } \text{pH} = \text{p}K_a$$

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

[jkv pic/co2.png] 9/31
k04

- Henryho konstanta pro rozpouštění CO₂: $K_H = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$
- Konst. acidity CO₂: $pK_{a1} = 6.37$. To je sumární pro:



- CO₂ v suchém vzduchu (2/2020 Mauna Loa): $y = 414 \text{ ppm}$ (18. stol.: 280 ppm)
- CO₃²⁻ lze za těchto podmínek zanedbat ($pK_{a2} = 10.32$)
- Koncentraci OH⁻ lze zanedbat

$$c_{\text{CO}_2} = K_H y_{\text{CO}_2} p = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1} \times 0.000414 \times 1 \text{ bar} = 1.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Bilance: $c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCO}_3^-}$ (Nikoliv $c_{\text{CO}_2} \stackrel{?}{=} c_{\text{CO}_2,0} - c_{\text{H}^+}$, jak by bylo v případě, kdyby byla zadána počáteční koncentrace CO₂.)

Rovnice:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_{a1} \quad \xrightarrow{-\log 1.37 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}[\text{CO}_2]}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + p[\text{CO}_2]) = \frac{1}{2}(6.37 + 4.86) = 5.62$$

pozn: skutečné pH bývá nižší (HNO₃, H₂SO₄) (18. stol.: pH = 5.70)

pH slabé zásady

10/31
k04

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

$$K_d = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-11}} = 0.000625$$

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

Dále stejně jako pro kyseliny:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\left(\frac{K_d}{2}\right)^2 + K_d c_0} - \frac{K_d}{2} \quad c_0 \gg K_d \quad \sqrt{K_d c_0}$$

neboli:

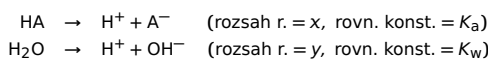
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a + pK_w - p c_0)$$

22.0 = α = 11.40; pH = 11.34, přibližně

Simultánní rovnováhy: velmi zředěné roztoky

11/31
k04

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



„Explicitní“ bilance

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

Rovnice

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

$$(x+y)y = K_w$$

„Implicitní“ bilance

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: $[\text{H}^+]$, $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{OH}^-]$

- 2 rovnice o 2 neznámých: x, y

Ukázka: výpočet v systému Maple

[cd ../maple; xmaple HCN.mw] 12/31
k04

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,cOH,cCN,cHCN});
{cCN=1.990764338 10^-7, cH=2.406334210 10^-7, cHCN=0.00009980092357, cOH=4.155698721 10^-8}
> assign(%);
> pH:=-log10(cH);
pH:=6.618644055.
> cOH/cH;
0.1726983186
přibližný vzorec
> -log10(Ka*c0)/2;
6.659379380
```

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

Ukázka: velmi zředěné roztoky

13/31
k04

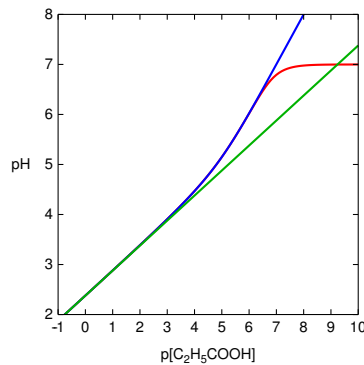
CH₃COOH, $pK_a = 4.76$

— „přesně“

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

(to umíte!)

— $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_0}$
(přibližný vzorec – většinou zcela vyhovuje)

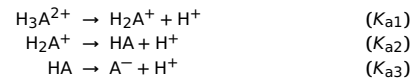


Pozn.: $p[\text{kyselina}] = -\log[\text{kyselina}] = -\log\left(\frac{c_{\text{kyselina}}}{c_{\text{st}}}\right)$

Simultánní rovnováhy: více nábojových stavů

[cd show; blend-g lysine] 14/31
k04

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



H⁺ se nejnáze odštěpuje z H₃A²⁺, nejobtížněji z HA
⇒ $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ neboli $pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$.

Bilance:

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

Rovnice:

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

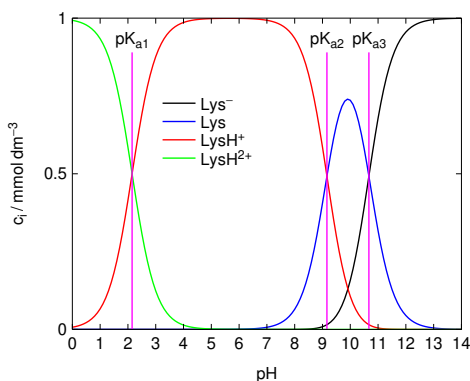
$$\frac{[\text{HA}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = K_{a2}$$

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

Speciace iontů lysinu

[cd ../maple; xmaple lysine.mws] 15/31
k04

NH₂-(CH₂)₄-CH(NH₂)-COOH, $pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 9.16$, $pK_{a3} = 10.67$



Nábojové stavy lysinu přibližně

16/31
k04

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

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:

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

Příklad z praxe

17/31
k04

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

(ουβαρδουεζ τΟδΕΗ) γ/Ιοωω 8ξ'0
(...τΟδΖΗ+τΟδΕΗ) γ/Ιοωω 0τ'0

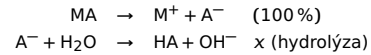


credit: Wikipedia

Sůl slabé kyseliny a silné zásady

18/31
k04

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:

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

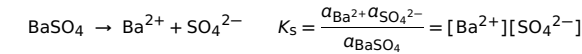
kde poslední aproximace je pro $c_0 \gg \frac{K_w}{K_a}$ & $x \gg \sqrt{K_w}$, tj. $c_0 \gg K_a$

Málo rozpustné soli

19/31
k04

Součin rozpustnosti = rovnovážná konstanta disociační reakce.

- aktivita solí (s) jsou $a_{s(i)} = 1$
- předpokládáme jednotkové aktivitní koeficienty $\gamma_i = 1$



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

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

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

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

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

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

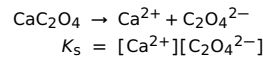
Ne vždy je výpočet takto jednoduchý (hydrolyza, komplexace, ...)

Málo rozpustné soli: přítomnost dalších iontů

20/31
k04

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

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



Řešení:

- $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_S} \doteq 62 \mu\text{mol dm}^{-3}$
vliv hydrolyzy $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ je nepatrný (62.49 vs. 62.45 $\mu\text{mol dm}^{-3}$)

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

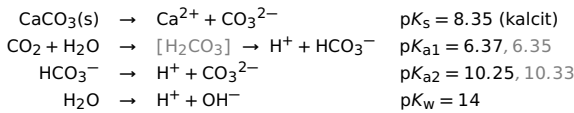
- Po přidání jednoho z iontů (CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) rozpustnost klesne
- Ale: po přidání $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ rozpustnost mírně stoupne, protože klesne pH a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se protonuje
- Přítomnost neinteragujících iontů (např. NaCl) způsobí mírné zvýšení rozpustnosti (více později ...)



Case study: systém $\text{CaCO}_3(\text{s}, \text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}, \text{aq})$

21/31
k04

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_{CO_2}
 \Rightarrow **nebilancujeme H_xCO_3**

- $\text{CaCO}_3(\text{s})$ je přebytek \Rightarrow **nebilancujeme Ca**

- nábojová bilance:

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



credit: www.explorecrete.com

Case study: systém $\text{CaCO}_3(\text{s}, \text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}, \text{aq})$

[cd ../maple; xmaple vapenec+co2.mws] 22/31
k04

Rovnice:

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

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

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

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

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

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

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

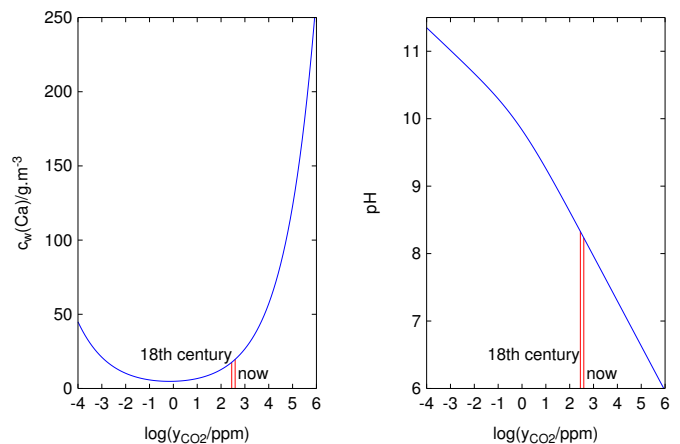
Case study: systém $\text{CaCO}_3(\text{s}, \text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}, \text{aq})$

23/31
k04

- Rozpustnost vápence ve vodě ve styku se vzduchem (přepočteno na Ca^{2+})
19.7 mg dm^{-3} 2015 (400 ppm CO_2), $\text{pH}=8.23$
17.6 mg dm^{-3} kdysi (280 ppm CO_2), $\text{pH}=8.33$
- Pro srovnání:
4.8 mg dm^{-3} v čisté vodě (bez styku se vzduchem, $\text{pH}=9.9$)
2.7 mg dm^{-3} bez uvažování hydrolyzy (tj. jako $c^{\text{st}} \sqrt{K_S}$, $\text{pH}=7$)
- Obsah Ca^{2+} a pH pro srovnání (je tam i spousta jiných iontů):
Krev: 100 mg dm^{-3} , $\text{pH} = 7.35-7.45$
Moře: 400 mg dm^{-3} , $\text{pH} = 7.5-8.4$

Case study: systém $\text{CaCO}_3(\text{s}, \text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}, \text{aq})$

24/31
k04



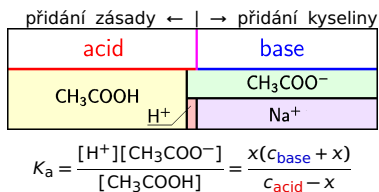
Pufry 25/31
k04

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⁺

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



Přibližné řešení:

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

Kapacita pufru 27/31
k04

Přidáme malé množství dc silné zásady MOH, která zneutralizuje HA na MA (= „base“).
Přidání silné kyseliny = ubrání silné zásady

$$\begin{aligned} c_{acid} &\rightarrow c_{acid} - dc \\ c_{base} &\rightarrow c_{base} + dc \end{aligned}$$

Kapacita pufru = $\beta = \frac{dc}{d(pH)} = -\ln 10 [H^+] \frac{dc}{d[H^+]}$ kolik zásady pufr snese, aby se pH zvětšilo o 1

Za stejných předpokladů jako Henderson–Hasselbalch:

$$\begin{aligned} [H^+](c) &= K_a \frac{c_{acid}}{c_{base}} \\ [H^+](c + dc) &= K_a \frac{c_{acid} - dc}{c_{base} + dc} = K_a \frac{c_{acid}}{c_{base}} \left[1 - dc \left(\frac{1}{c_{acid}} + \frac{1}{c_{base}} \right) \right] \\ \frac{d[H^+]}{dc} &= -K_a \frac{c_{acid}}{c_{base}} \left(\frac{1}{c_{acid}} + \frac{1}{c_{base}} \right) = -\frac{c_{acid} + c_{base}}{c_{acid}c_{base}} [H^+] \\ \beta &= \ln 10 \frac{c_{acid}c_{base}}{c_{acid} + c_{base}} \quad \ln 10 \approx 2.3026 \end{aligned}$$

Hydrogenuhličitanový pufr 29/31
k04

bicarbonate buffer, hlavní část pufrací schopnosti krve

● Henryho konstanta pro rozpouštění CO₂ za teploty těla:
 K_h = 0.025 mol dm⁻³ bar⁻¹

● Konstanta acidity CO₂ za teploty těla: pK_{a1} = 6.1 pro



● obsah hydrogenuhličitanů (hlavně NaHCO₃):

$$[HCO_3^-] = 24 \text{ mmol dm}^{-3} = c_{base}$$

● pH = 7.35 až 7.45

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

$$c_{acid} = \frac{[H^+]c_{base}}{K_a}, \quad pCO_2 = \frac{c_{acid}}{K_h} = \frac{[H^+]c_{base}}{K_a K_h}$$

⇒ pCO₂ = 5.4 až 4.3 kPa (~ okolo 5 obj.% v alveolárním vzduchu)

Mimo rozsah ⇒ respirační acidóza/alkalóza

Příklad 31/31
k04

a) V jakém poměru máme navázat 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 HH rovnice:

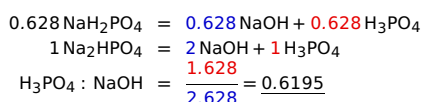
$$[H^+] = K_a \frac{c_{acid}}{c_{base}} \equiv K_{a2} \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-7.4}}{10^{-7.198}} = 0.628$$

Hmotnostní poměr:

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

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:



Hendersonova–Hasselbalchova rovnice 26/31
k04

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

Předpoklady a rozšíření:

- [OH⁻], [H⁺] ≪ c_{acid} · c_{base} (tj. i c_{acid} ^{zhruba} ≈ c_{base} · c_{acid} · c_{base} ≫ K_ac^{5T}); γ_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 ⇌ NH₄⁺ + OH⁻
- maximální pufrací kapacita pro c_{acid} = c_{base}
- pro c_{acid} = c_{base} platí pH = pK_a

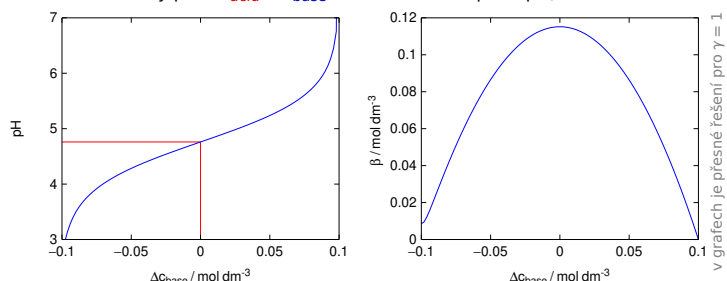
Maximální pufrací schopnost 28/31
k04

$$\beta = \ln 10 \frac{c_{acid}c_{base}}{c_{acid} + c_{base}}$$

Pro dané množství A (c_{A,celkem} = c_{acid} + c_{base}) je maximální pro c_{acid} = c_{base}

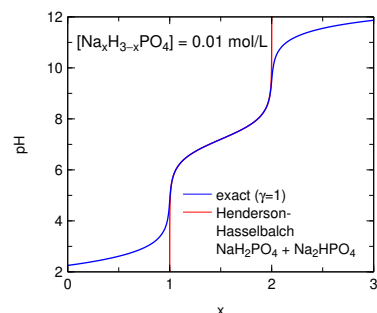
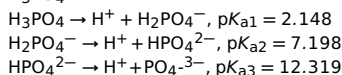
Maximální pufrací kapacita je dosažena pro ekvimolární směs

Příklad: octanový pufr, c_{acid} = c_{base} = 0.1 mol dm⁻³, pH = pK_a = 4.76



Fosfátový pufr Na_xH_{3-x}PO₄ 30/31
k04

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.