

Předmět elektrochemie:

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

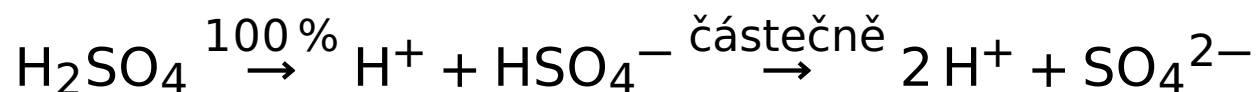
Vodiče:

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



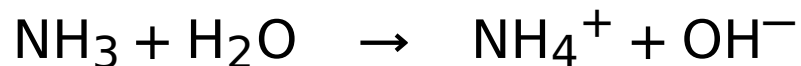
slabý elektrolyt: i nedisociované molekuly

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 reakce



pH

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

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

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

H_3O^+ = hydr(ox)onium

Disociace vody:



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

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

Neboli (při 25 °C):

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

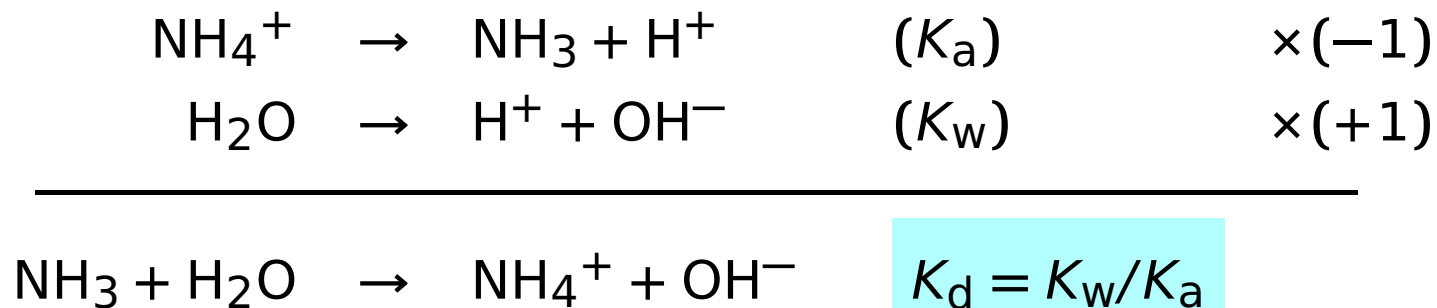
- závisí na teplotě: $\text{p}K_w(100 \text{ °C}) = 12.29$
- těžká voda: $\text{p}K_w(25 \text{ °C}) = 14.87$
(izotopový efekt: deuterium je pevněji vázáno)

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). Vypočtete disociační konstantu hydroxidu amonného (amoniaku) ve vodě.

$$1.78 \times 10^{-5}$$

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 ?

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



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 $\odot$)

Bilance:

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

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} “.

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

Řešení:

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

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:

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

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^+	c_{H^+}	$c_{\text{H}^+} \leftarrow \text{nebilancujeme}$

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

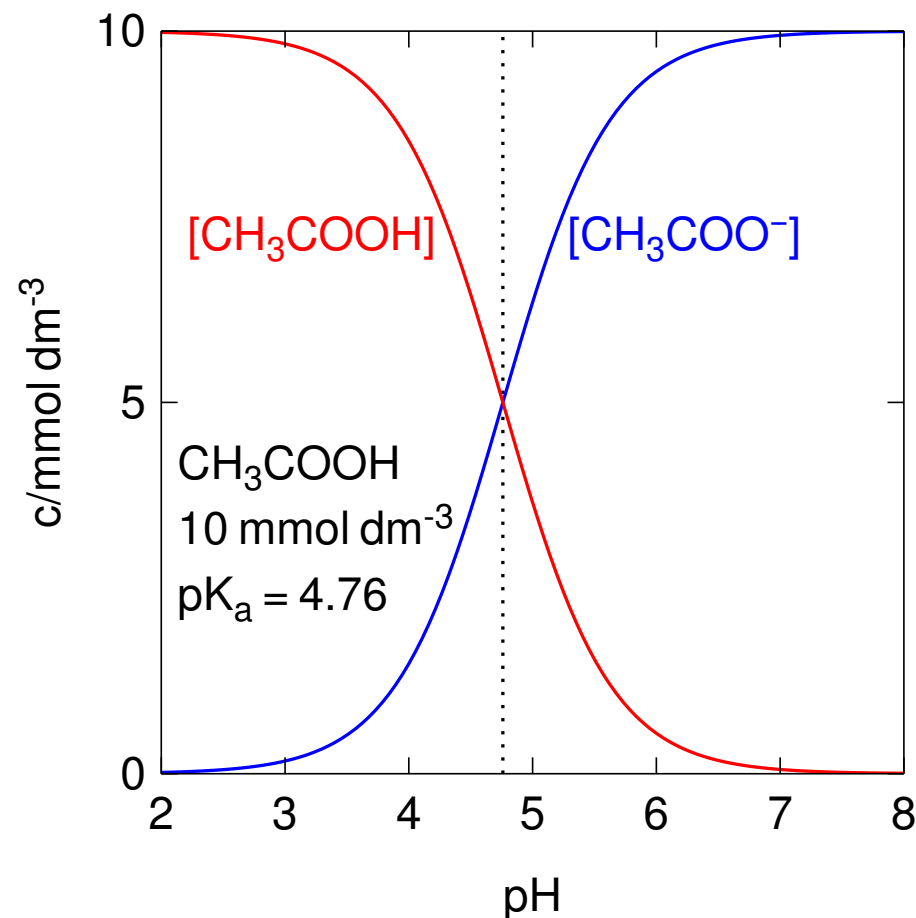
$$x = c_{\text{A}^-} = \frac{c_0 K_a}{c_{\text{H}^+} + K_a}$$

Stupeň disociace:

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

Použili jsme předpoklad:

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



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

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

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

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:

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

$\swarrow \frac{-\log 1.37 \times 10^{-5}}{}$

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

pozn: skutečné pH bývá nižší (HNO₃, H₂SO₄)

(18. stol.: pH = 5.70)

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

Dále stejně jako pro kyseliny:

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

neboli:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_w - pc_0)$$

$$pH = 11.34, \text{ přibližně: } 11.40; \alpha = 0.22$$

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

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

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

☉ 2 rovnice o 2 neznámých: x, y

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

Ukázka: výpočet v systému Maple

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

Jaké je pH roztoku kyanovodíku ($K_a=4.8\text{e-}10$) 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 $\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$

> **eq3:=cH*cCN/cHCN=Ka;**

$$eq3 := \frac{cH \, cCN}{cHCN} = Ka$$

rovnováha $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

> **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

13/31
k04

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

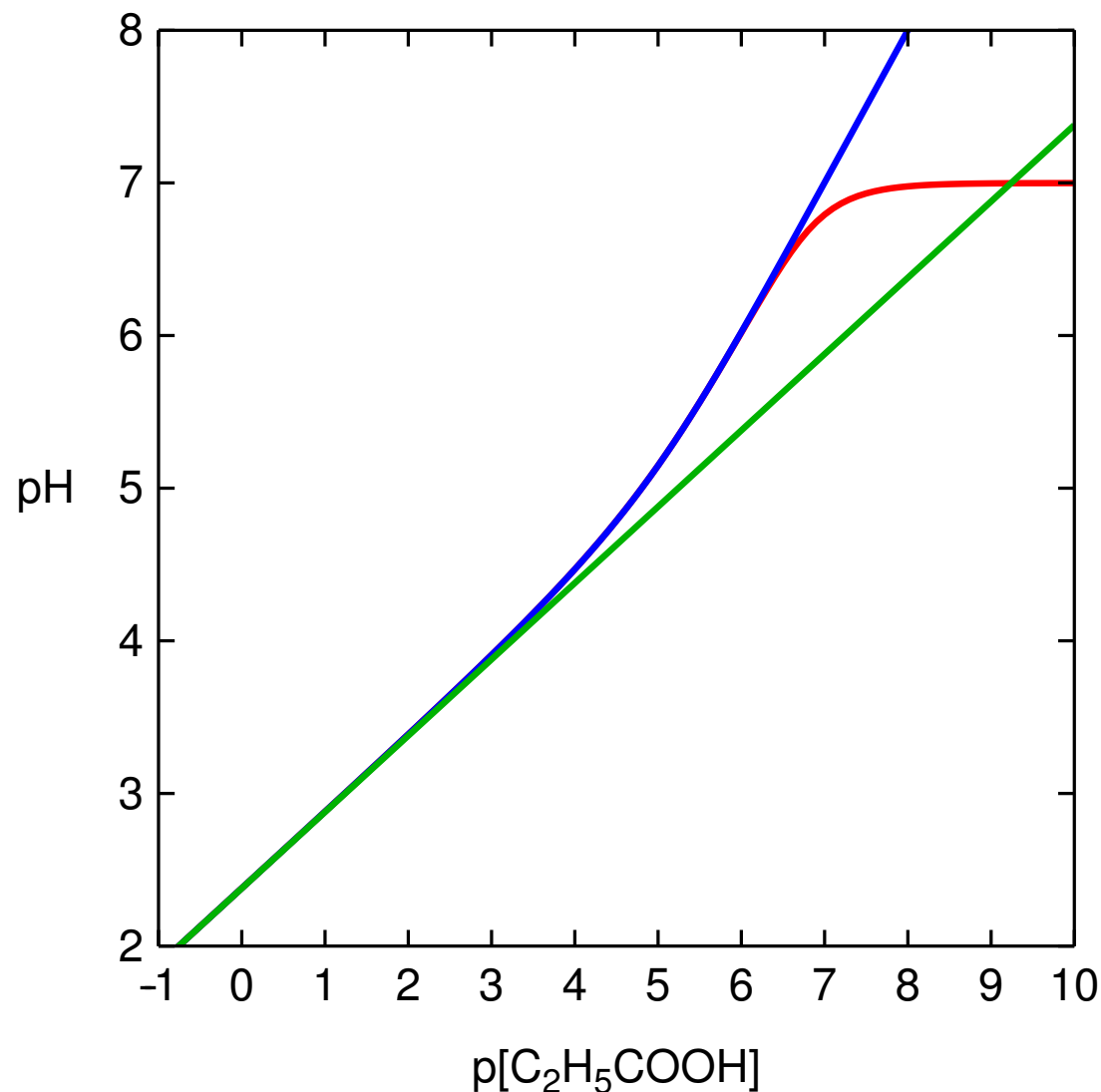
— „přesně“

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

(to umíte!)

— $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_0}$

(přibližný vzorec – většinou zcela vyhovuje)



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

Simultánní rovnováhy: více nábojových stavů

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 $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a3}$.

Balance:

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

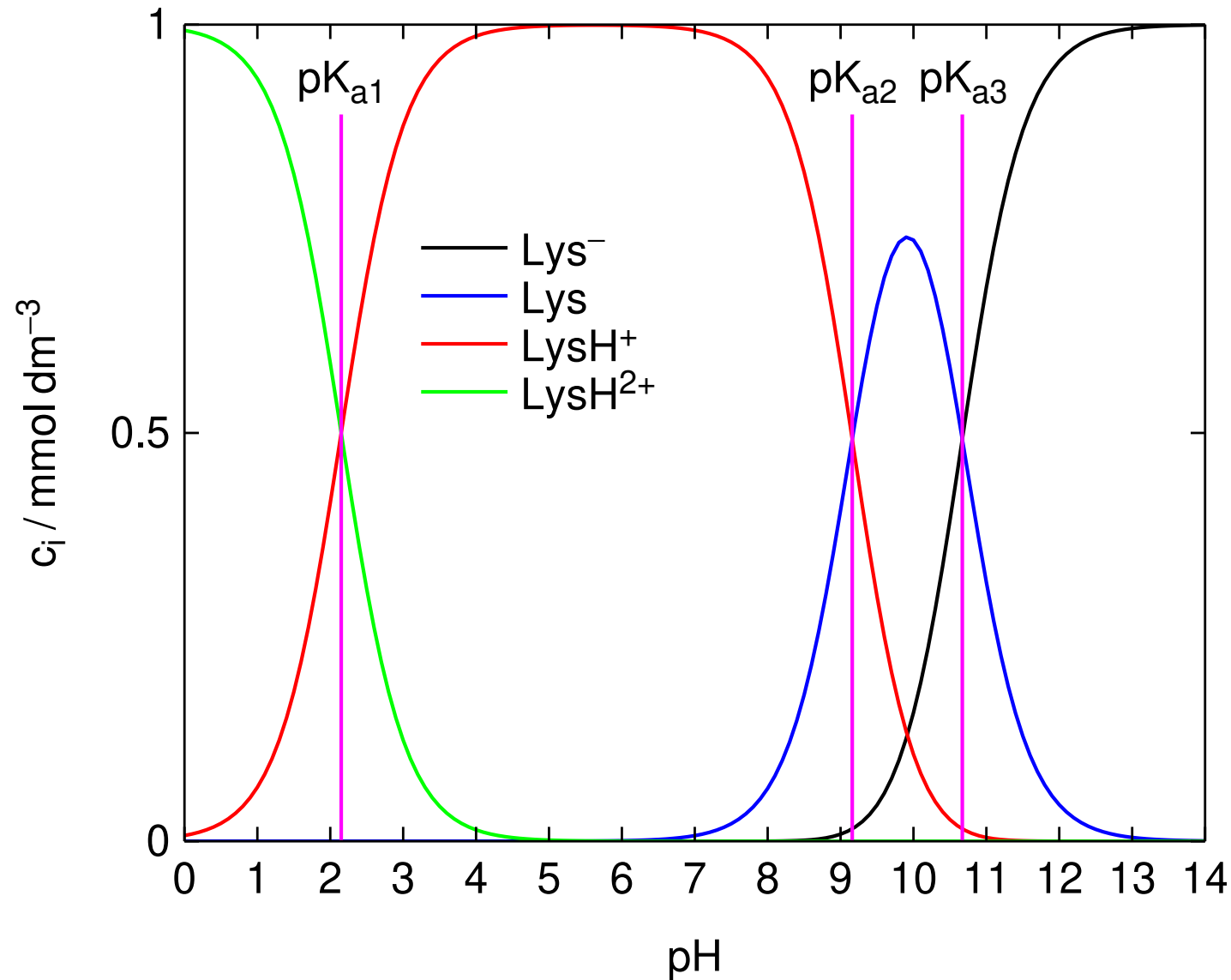
Rovnice:

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

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

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

$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$, $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.15$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 9.16$, $\text{pK}_{\text{a}3} = 10.67$



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

Rovnice:

$$\begin{aligned}\frac{[\text{H}_2\text{A}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} &= \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} = 7.08 \\ \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} &= \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = 6.9 \times 10^{-7} \\ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} &= \frac{K_{a3}}{[\text{H}^+]} = 2.1 \times 10^{-8}\end{aligned}$$

⇒ 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:

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

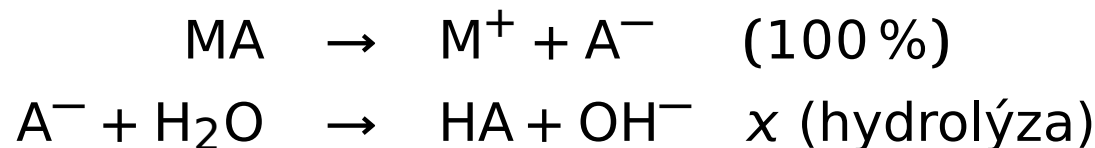
Titanové zubní náhrady se povrchově upravují (mj.) máč-
ním v roztoku kyseliny fosforečné. Jakou koncentraci má
mít roztok, je-li požadováno $\text{pH} = 3.42$? Data pro kyselinu
fosforečnou: $\text{pK}_{a1} = 2.18$, $\text{pK}_{a2} = 7.198$, $\text{pK}_{a3} = 12.319$.

0.40 mmol/L ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$)
0.38 mmol/L (H_3PO_4 zanedbáno)



credit: Wikipedia

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



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

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

Řešení:

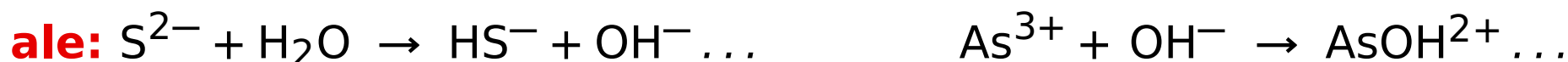
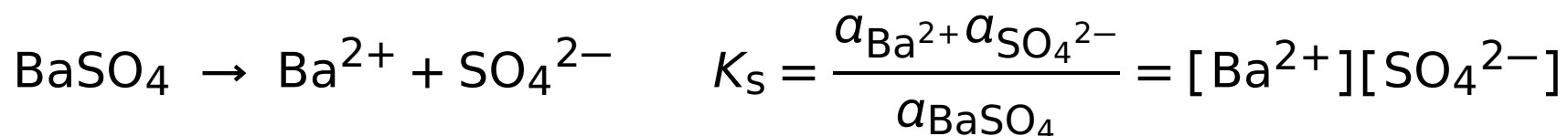
$$x = \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a} + \left(\frac{K_w}{2K_a}\right)^2} - \frac{K_w}{2K_a} \approx \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a}} \Rightarrow \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}c_0)$$

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

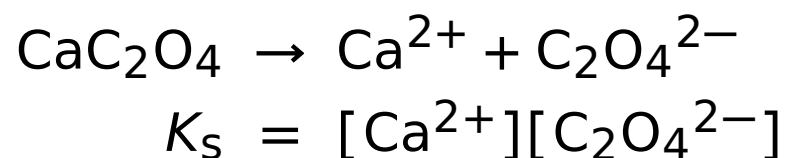
Řešení: $c = [\text{Mg(OH)}_2] = (K_s/4)^{1/3} = 0.0001866 \text{ mol dm}^{-3}$,

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

Ne vždy je výpočet takto jednoduchý (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 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ je nepatrný (62.49 vs. $62.45 \mu\text{mol dm}^{-3}$)

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

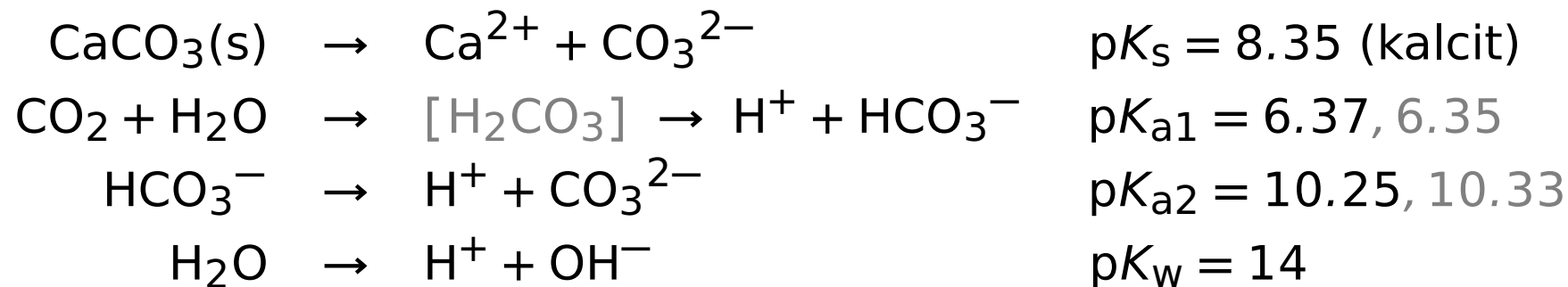
● Po přidání jednoho z iontů (CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) rozpustnost klesne

● 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 ...)



Krasové jevy, mořská voda ...



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

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

Balance

- 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:

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

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

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

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

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

S nábojovou bilancí

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

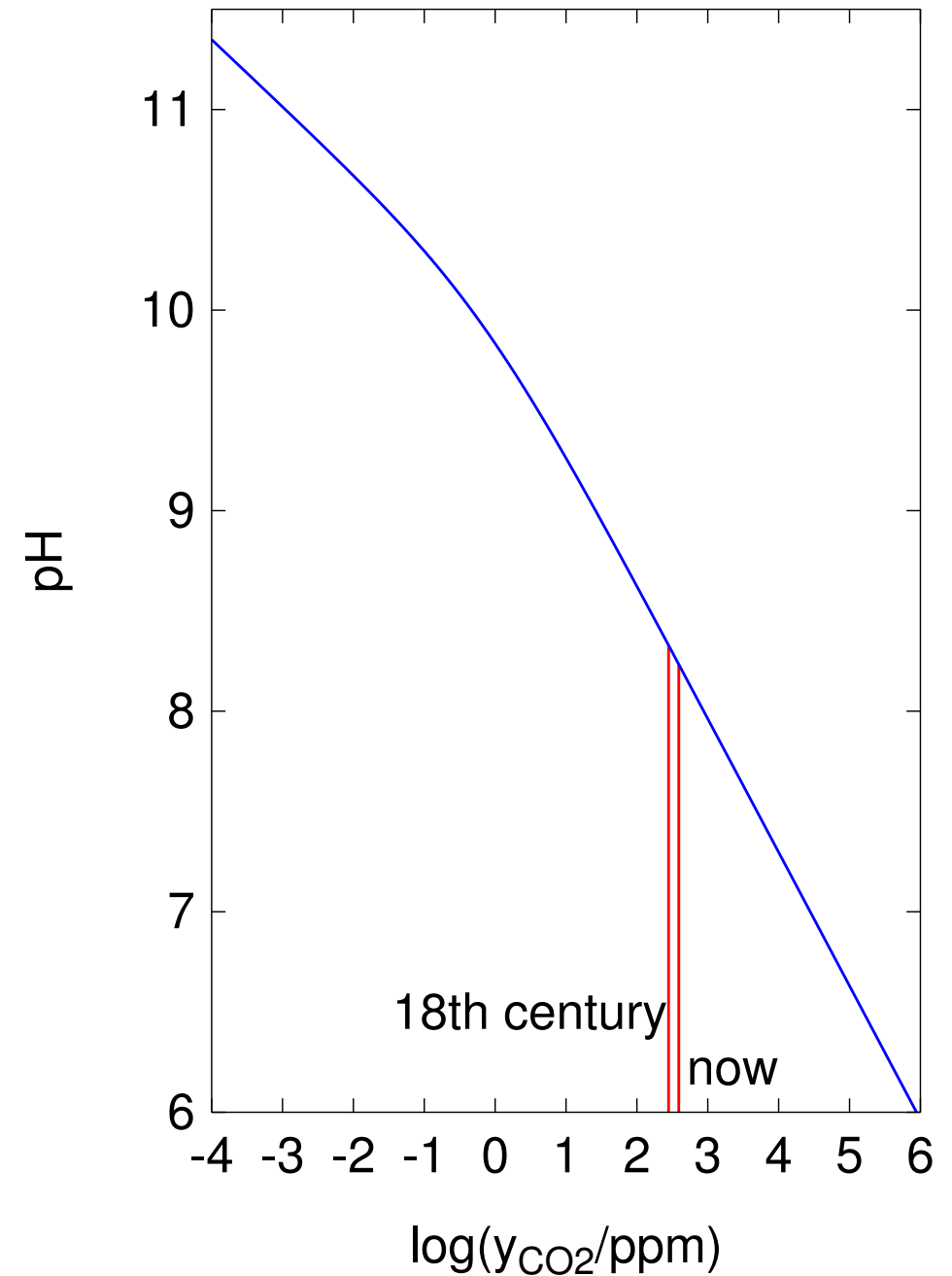
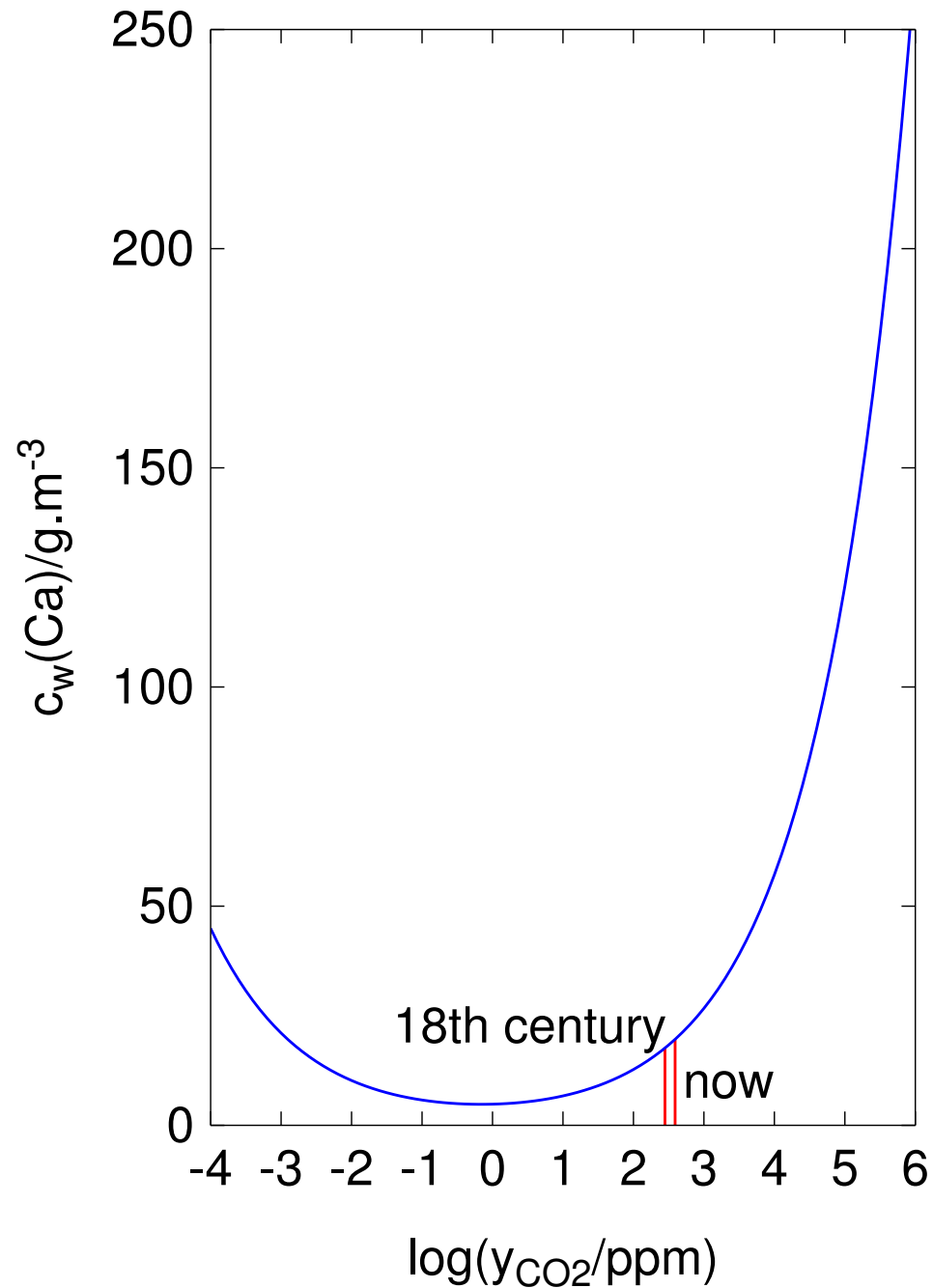
to je 5 rovnic (bez zadání) pro 5 neznámých

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

- Rozpustnost vápence ve vodě ve styku se vzduchem (přepočteno na Ca^{2+})
19.7 mg dm^{-3} 2015 (400 ppm CO_2), pH=8.23
17.6 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

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

24/31
k04



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

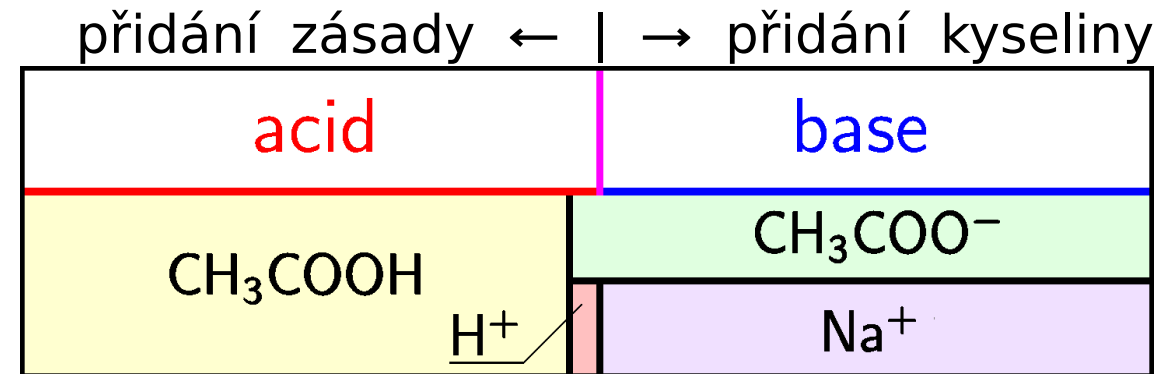
1 mmol HCl + 1 L vody: pH 7 → 3

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):

CH_3COOH = **acid** = volná slabá kyselina, $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, rozsah = x
 CH_3COONa = **base** = $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$

látka	zač.	rovn.
Na^+	c_{base}	c_{base}
CH_3COO^-	c_{base}	$c_{\text{base}} + x$
H^+	0	x
CH_3COOH	c_{acid}	$c_{\text{acid}} - x$



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

Přibližné řešení:

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{acid}}}$$

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

Předpoklady a rozšíření:

- $[\text{OH}^-], [\text{H}^+] \ll c_{\text{acid}}, c_{\text{base}}$ (tj. i $c_{\text{acid}} \overset{\text{zhruba}}{\approx} c_{\text{base}}, c_{\text{acid}}, c_{\text{base}} \gg K_a c^{\text{st}}$); $\gamma_i = 1$
- 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 pufrací kapacita pro $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$
- pro $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$ platí $\text{pH} = \text{p}K_a$

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

Přidání silné kyseliny = ubrání silné zásady

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

$$\text{Kapacita pufru} = \beta = \frac{dc}{d(\text{pH})} = -\ln 10 [\text{H}^+] \frac{dc}{d[\text{H}^+]}$$

kolik zásady pufr snese, aby se pH zvětšilo o 1

Za stejných předpokladů jako Henderson–Hasselbalch:

$$[\text{H}^+](c) = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}}$$

$$[\text{H}^+](c + dc) = K_a \frac{c_{\text{acid}} - dc}{c_{\text{base}} + dc} = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \left[1 - dc \left(\frac{1}{c_{\text{acid}}} + \frac{1}{c_{\text{base}}} \right) \right]$$

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dc} = -K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \left(\frac{1}{c_{\text{acid}}} + \frac{1}{c_{\text{base}}} \right) = -\frac{c_{\text{acid}} + c_{\text{base}}}{c_{\text{acid}} c_{\text{base}}} [\text{H}^+]$$

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

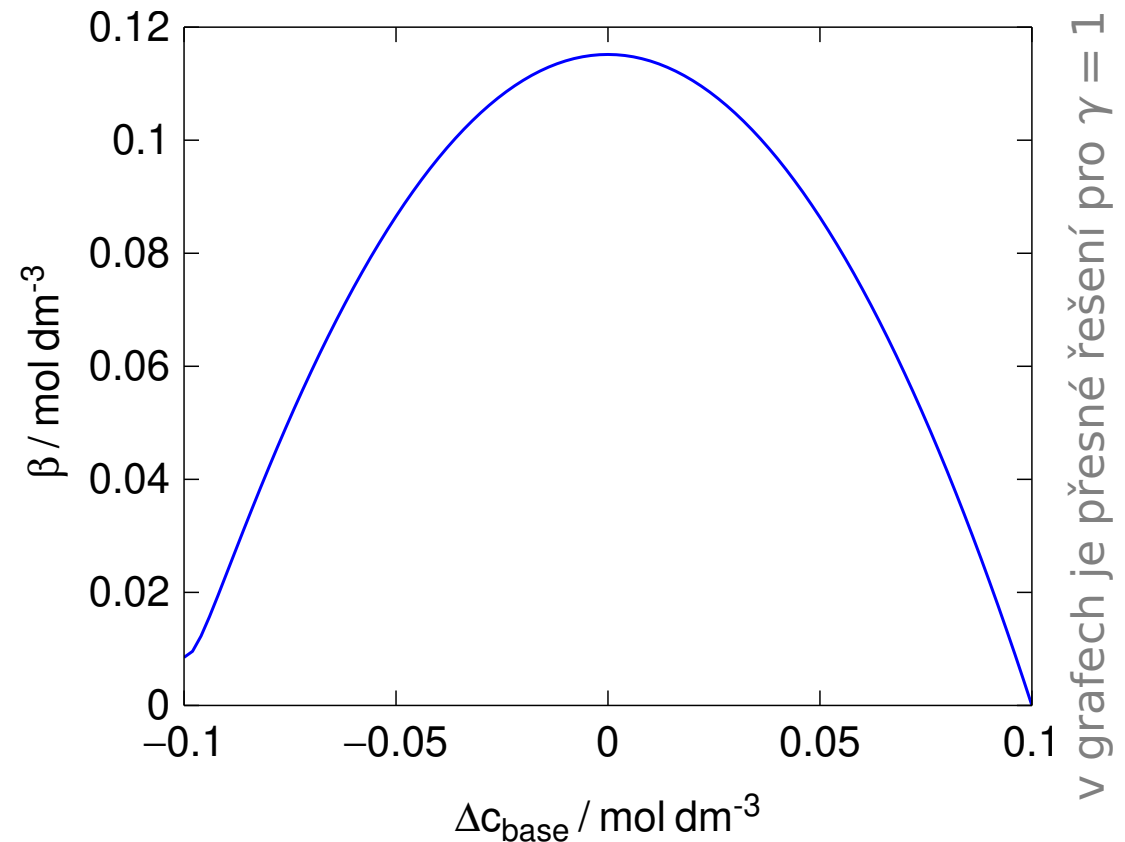
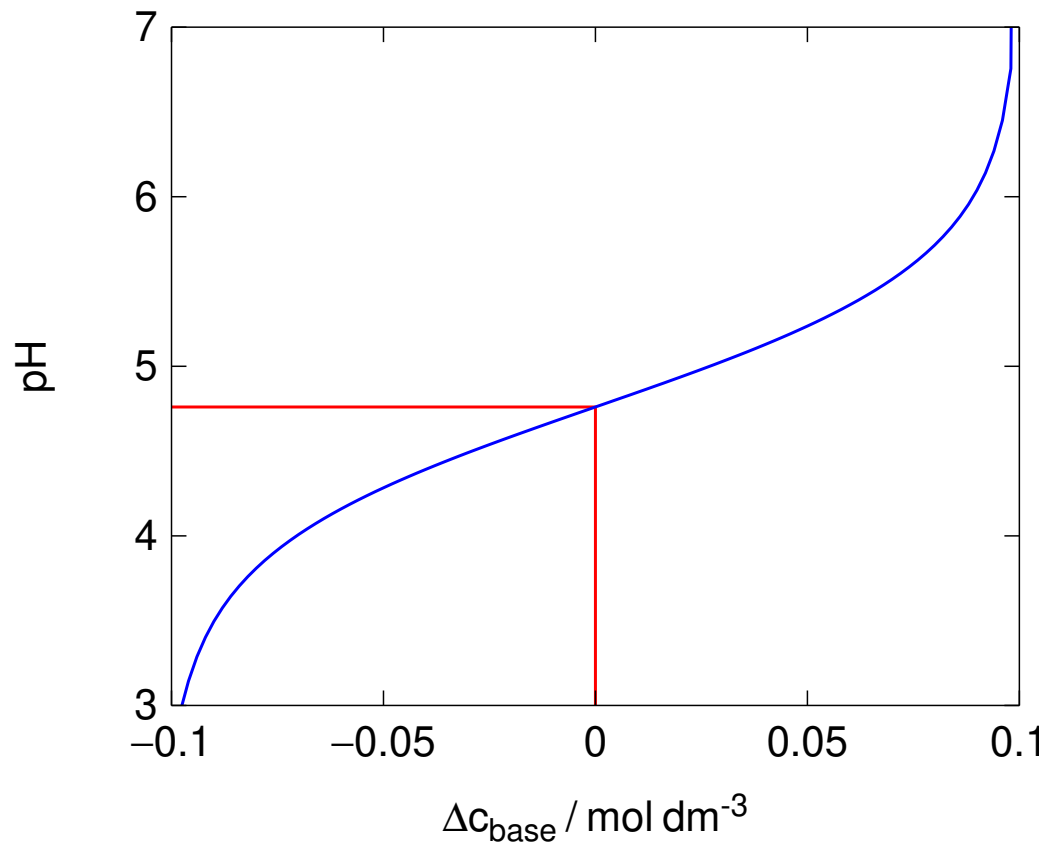
$$\ln 10 \doteq 2.3026$$

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

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

Maximální puфраční kapacita je dosažena pro ekvimolární směs

Příklad: octanový pufr, $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = \text{p}K_a = 4.76$



v grafech je přesné řešení pro $\gamma = 1$

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

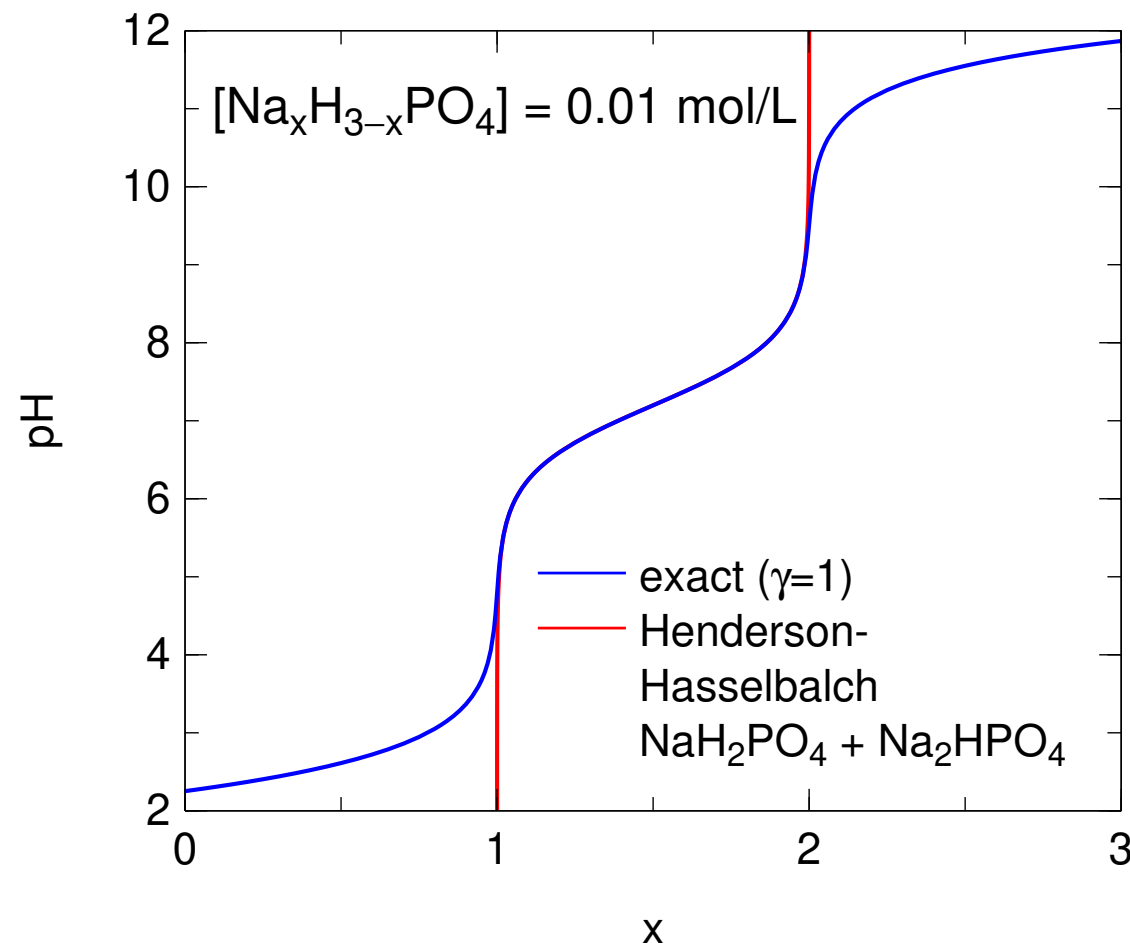
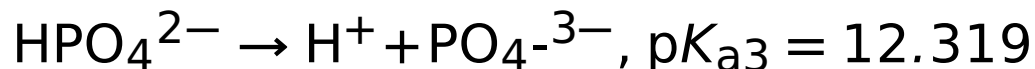
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \equiv K_a \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{NaHCO}_3]}$$

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

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

Mimo rozsah $\Rightarrow$ respirační acidóza/alkalóza

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. pufrací 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 $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.198$ je nejblíže cílové hodnotě 7.4, použijeme:

acid = NaH_2PO_4 resp. H_2PO_4^- base = Na_2HPO_4 resp. HPO_4^{2-}

Z HH rovnice:

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

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:



$$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaOH} = \frac{1.628}{2.628} = \underline{0.6195}$$