

# Roztoky elektrolytů

## OBSAH PŘEDNÁŠKY 2.část:

- iontová síla, aktivita iontů
- Acidobazické reakce I (disociace a pH silných a slabých kyselin)

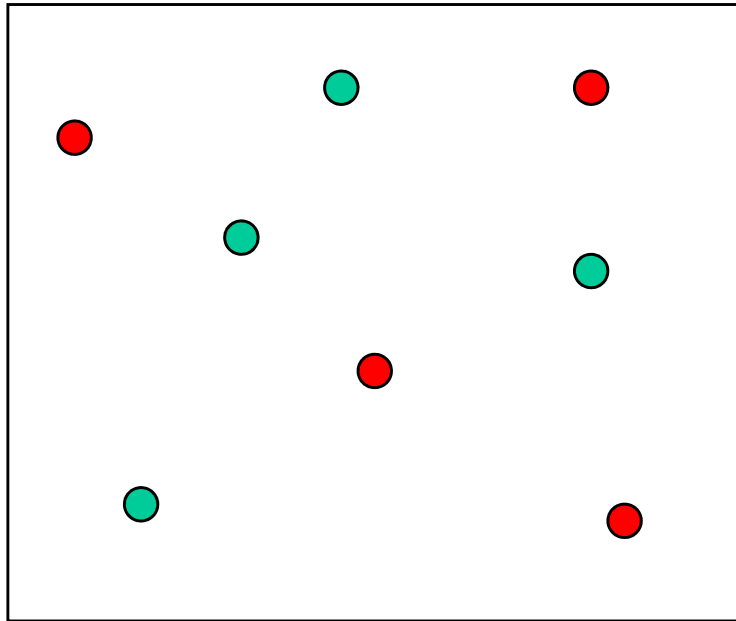
## Pojmy, jejichž znalost ze střední školy je nezbytná pro porozumění přednášené látce :

- elektrolyty, jejich chování, typy elektrolytů
- chemická rovnováha, její ovlivnění, rovnovážná konstanta
- kyseliny, zásady, konjugované páry,
- autoprotolýza vody, pH
- silné a slabé kyseliny a zásady
- výpočet pH silných kyselin a zásad
- hydrolýza solí

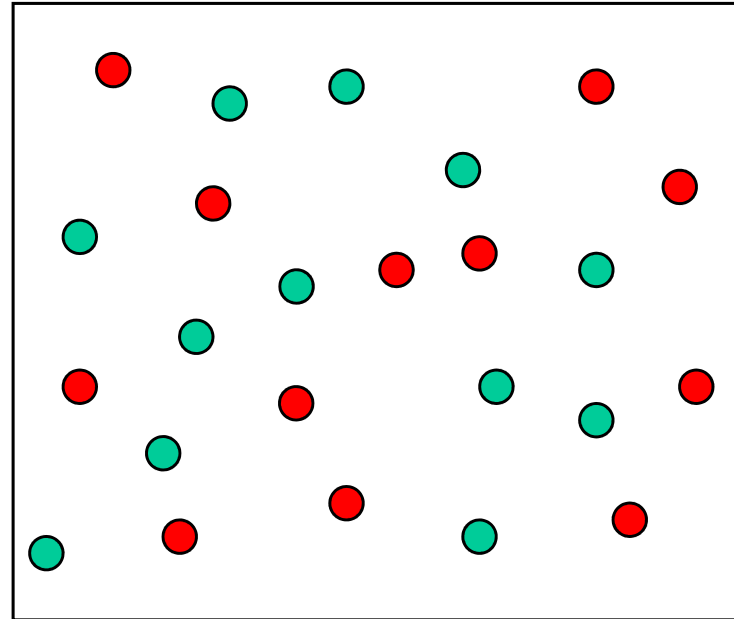
Tyto pojmy jsou zopakovány ve skriptu Lékařská chemie I

# Aktivita iontů v roztocích silných elektrolytů

Zředěný roztok



Koncentrovanější roztok



● ● Kation a anion silného elektrolytu

V koncentrovanějších roztocích silných elektrolytů se jednotlivé ionty nechovají jako nezávislé

Jejich chování je ovlivněno elektrostatickými interakcemi s ionty v okolí

Chování iontů závisující na množství iontů popisuje  
**aktivita**

$$a_i = \gamma_i c_i$$

$\gamma_i$  ..... aktivitní koeficient

$c_i$  ..... koncentrace

$$\gamma \leq 1$$

Výpočet aktivitního koeficientu z Debye-Hückelova vztahu:

$$-\log(\gamma) = \frac{0,51z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

## Iontová síla roztoku

$$I = \frac{1}{2} \sum c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

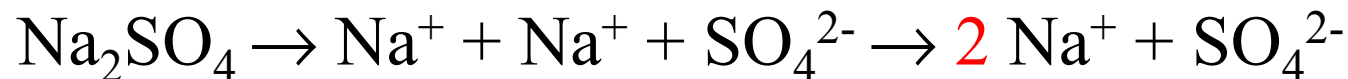
$c_i$  – koncentrace daného iontu

$z_i$  - náboj daného iontu

Je funkcí koncentrace a náboje iontů

Jaká je iontová síla roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o koncentraci 0,1 mol/l ?

Řešení: 
$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2)$$



$$c_1 = c(\text{Na}^+) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$c_2 = c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$z_1 = z(\text{Na}^+) = 1$$

$$z_2 = z(\text{SO}_4^{2-}) = 2$$

$$I = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,1 + 0,2 = 0,3 \text{ mol/l}$$

# Pojem kyseliny a zásady

(podle Brønsteda)

Kyselina:

látka, která odštěpuje  $H^+$



kyselina

konjugovaná báze

Zásada (báze):

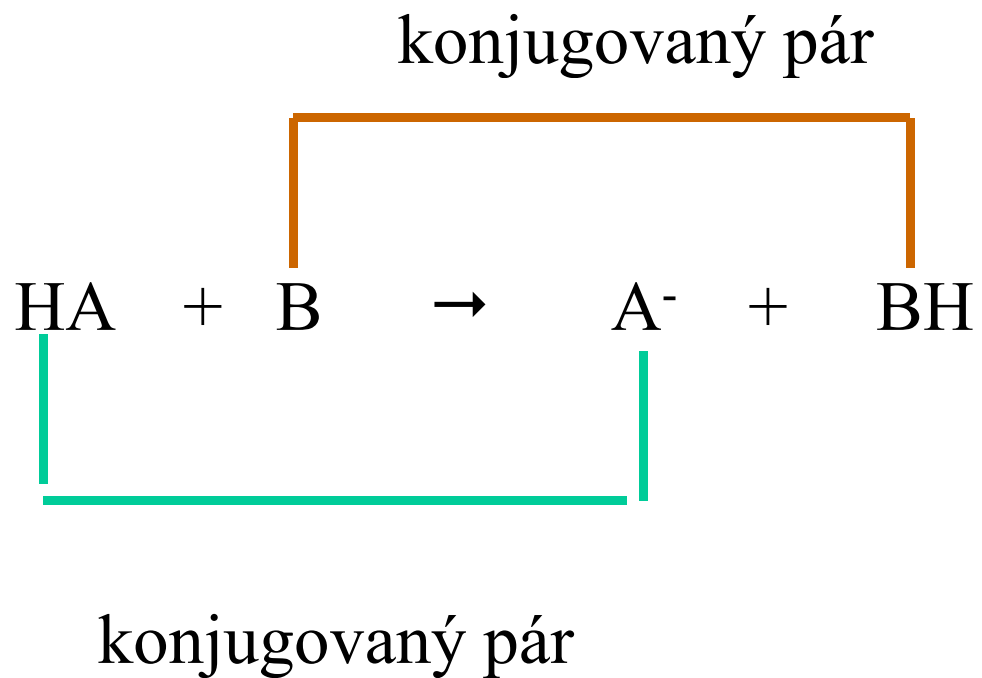
látka, která váže  $H^+$



báze

konjugovaná kyselina

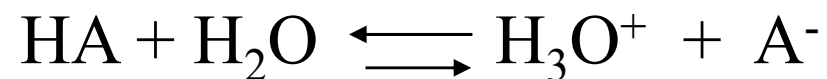
# Konjugovaný pár kyselina /zásada





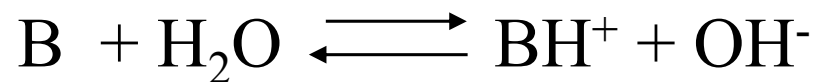
## Kyseliny a báze ve vodě

Kyselina



Konjugovanou bází je voda

Báze



Zdrojem protonů pro bázi je voda

# Výpočty pH silných kyselin a zásad

(opakování látky střední školy, bude krátce zopakováno na semináři 2, viz též skripta LCH I, )

Silné kyseliny a silné hydroxidy jsou **silnými elektrolyty**.

Ve zjednodušených výpočtech předpokládáme, že ve vodě zcela disociují



U jednosytné kyseliny je pak koncentrace  $\text{H}^+$  stejná jako celková koncentrace  $c_{\text{HA}}$  a pH lze počítat jako

$$\text{pH} = -\log \text{H}_3\text{O}^+ = -\log c_{\text{HA}}$$

Obdobně platí pro silné zásady

## pH slabých kyselin a zásad

Jaké pH má ocet ?

Jaké pH má roztok kyseliny askorbové?

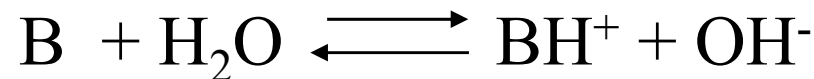
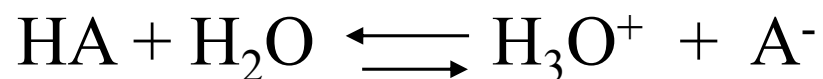
Proč mohu pít roztok kyseliny uhličitě,  
fosforečné a ne roztok kyseliny  
chlorovodíkové ?



# Disociace slabých kyselin a zásad

Slabá jednosytná  
kyselina

Slabá jednosytná  
zásada



rovnovážná konstanta

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}].[\text{H}_2\text{O}]}$$

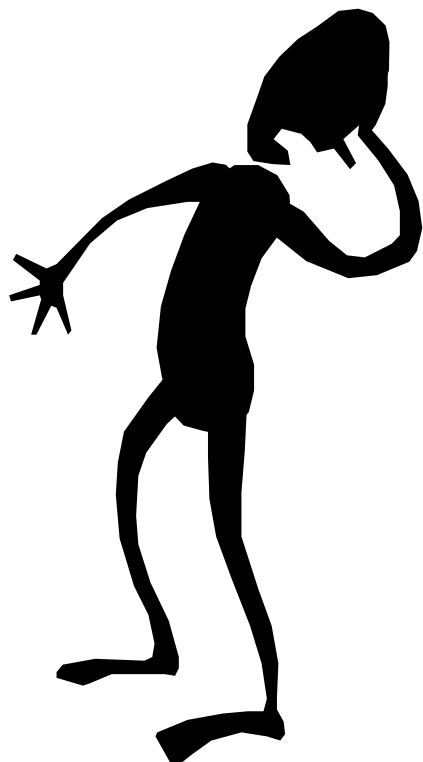
$$K_c = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}].[\text{H}_2\text{O}]}$$

disociační konstanta (protonizační konstanta)

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$K_A, K_B$  – disociační (protonizační) konstanty



$$pK = -\log K$$

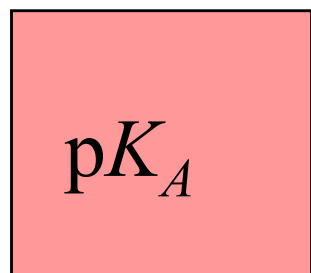
Co nám říká hodnota  $pK_A$  ( $pK_B$ ) ?

- síla kyseliny nebo zásady

1- 3 .....středně silná

4-8 .....slabé

>8 .....velmi slabé



~

## $pK_A$ hodnoty slabých kyselin

Kyselina	$pK_{A1}$	$pK_{A2}$	$pK_{A3}$
$(COOH)_2$	1,25	4,29	
$HNO_2$	3,39		
$H_3PO_4$	2,16	7,2	12,29
$CH_3COOH$	4,76		
$H_2CO_3$	6,35	10,3	
$H_2S$	7,07	12,2	
$H_3BO_3$	9,24	12,7	
askorbová	4,17	11,57	

## $pK_B$ hodnoty slabých zásad

Báze	$pK_B$	$pK_a$ konj. kys.
guanidin	1,50	12,5
methylamin	3,36	10,64
amoniak	4,75	9,25
imidazol	6,90	7,1
pyridin	8,82	5,18
anilin	9,38	4,62
kofein	13,40	0,6

Čím silnější je báze, tím slabší je konjugovaná kyselina

## Vztah $K_A$ a $K_B$ ( $pK_A$ a $pK_B$ )

$$K_A \cdot K_B = K_v = 1 \cdot 10^{-14}$$

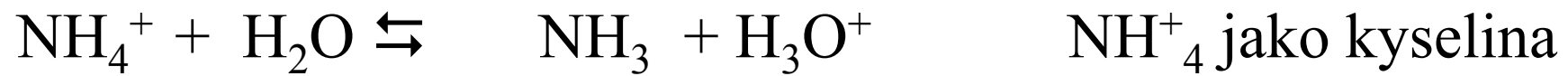
$$pK_A + pK_B = 14$$



## Příklad: Chování amoniaku $\text{NH}_3$



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

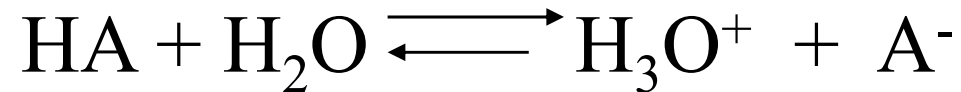


$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow K_B = \frac{K_v}{K_A}$$

# Zjednodušené výpočty pH slabých kyselin a zásad

Slabá jednosytná kyselina o celkové koncentraci  $c_{\text{HA}}$



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

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

Pro úpravu vztahu zavedeme 2 zjednodušení:

1. Koncentrace disociovaných molekul u slabé kyseliny je velmi malá ve srovnání s nedisociovanými:  $c_{HA} \gg [H^+]$

$$[HA] = (c_{HA} - [H^+])$$

$$\Rightarrow [HA] \cong c_{HA}$$

2. Z jedné molekuly vzniká disociací stejný počet kationtů a aniontů:

$$[H^+] = [A^-]$$

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{[c_{HA}]}$$

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{[c_{HA}]}$$

**pH slabé kyseliny  
závisí na její  
koncentraci a  $pK_A$   
hodnotě**

$$H^+ = \sqrt{K_A \cdot c_{HA}}$$

$$pH = -\log H^+ = -\log \sqrt{K_A \cdot c_{HA}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log c_{HA}$$

## Porovnání pH silné a slabé kyseliny o stejné koncentraci

HCl  $c=0,1$  mol/l

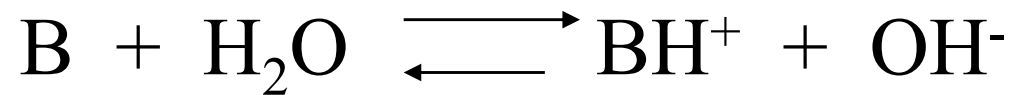
$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA}} = -\log 0,1 = \mathbf{1}$$

CH<sub>3</sub>COOH  $c=0,1$  mol/l       $\text{p}K_{\text{A}} = 4,7$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}} - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}$$

$$\text{pH} = 2,35 + 0,5 = \mathbf{2,85}$$

Slabá jednosytná báze:

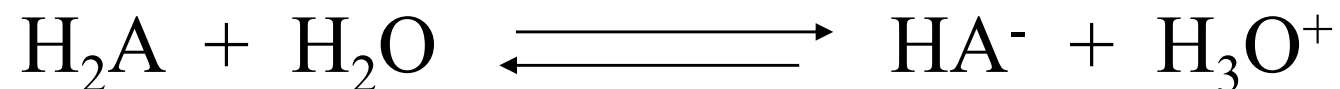


$$K_B = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

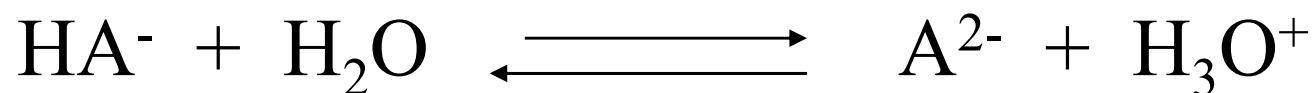
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c_B$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \log c_B$$

## Disociace vícesytných slabých kyselin (např. $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ )



$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

## Hodnoty $pK_A$ se obvykle výrazně liší

Kyselina	$pK_{A1}$	$pK_{A2}$	$pK_{A3}$
$H_2C_2O_4$	1,25	4,29	-
$H_3PO_4$	2,16	7,20	12,29
$H_2SO_4$	silná	1,92	-
askorbová	4,17	11,57	-

Pokud koncentrace kyseliny není příliš nízká a rozdíl v  $pK$  je větší jak 3, ionizaci do dalšího stupně lze zanedbat a uvažovat, že ve **vodném roztoku** převažují ionty z disociace do 1. stupně (neplatí tedy pro kys. sírovou)