

Oxidace a redukce
Srážecí rovnováhy, součinn
rozpustnosti

© Biochemický ústav LF MU (E.T.) 2013

Význam oxidačně-redukčních reakcí

Oxidačně-redukční (redoxní) reakce jsou součástí našeho každodenního života

- metabolismus živin
- fotosyntéza
- buněčná respirace
- spalování paliv
- koroze kovů ad.

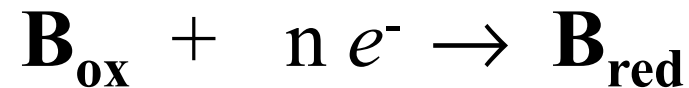
Definice

Oxidace



Při oxidaci látka odevzdává elektrony

Redukce

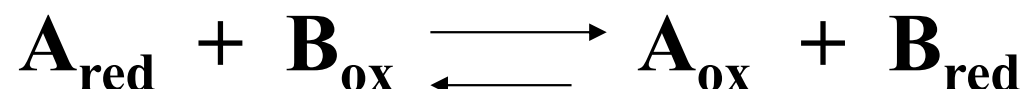


Při redukci látka elektrony přijímá

**Oba děje probíhají
vždy současně**

Přesun elektronů může být úplný (při reakcích iontů) nebo jen dílčí v rámci molekuly.

Oxidoredukční děj

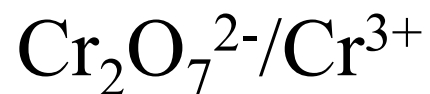
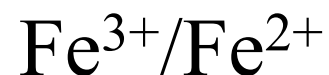
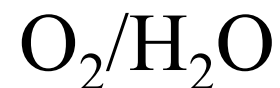
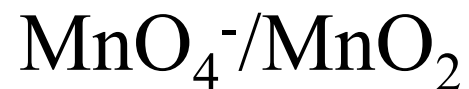


$\mathbf{A}_{\text{ox}}/\mathbf{A}_{\text{red}}$ $\mathbf{B}_{\text{ox}}/\mathbf{B}_{\text{red}}$ redoxní páry

(srovnejte s acidobazickými ději – konjugované páry)

Složky redoxního páru se mohou lišit nejen počtem elektronů, ale i počtem atomů vodíku, kyslíku příp. jiných prvků

Příklady redoxních párů



pyruvát/laktát

chinon/difenol

disulfid/thiol

aldehyd/alkohol

Jak poznáme, zda reakce je oxidačně redukční?

Při oxidoredukční reakci se mění oxidační číslo prvku

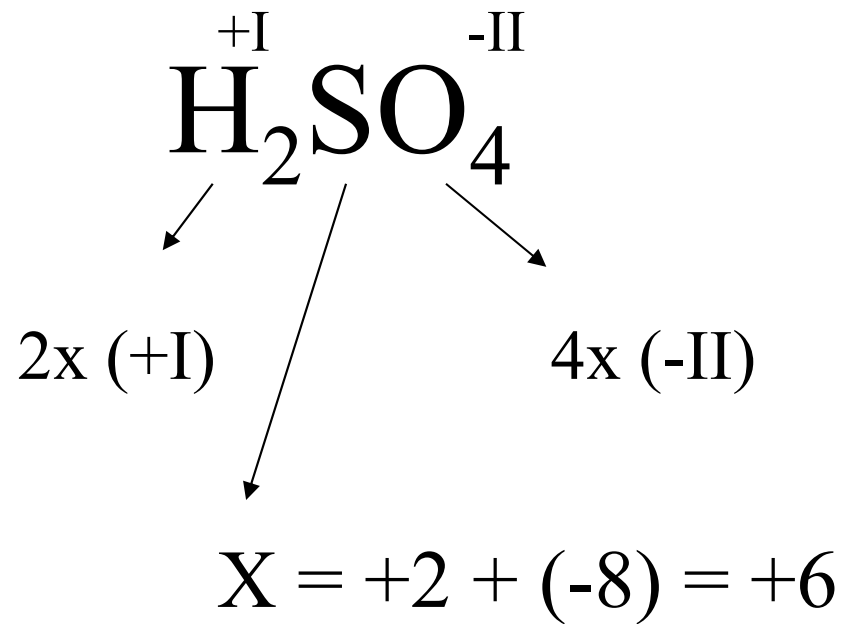
Oxidační číslo prvku

- náboj, který má jednoduchý iont
- zdánlivý náboj, který by měly jednotlivé atomy ve sloučenině, jestliže by vazebné elektrony patřily prvku s větší elektronegativitou.

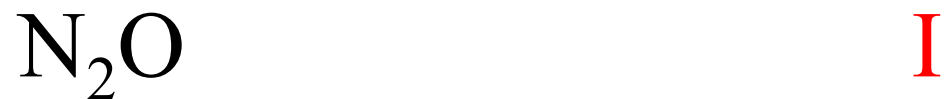
Pravidla pro určování oxidačních čísel

- volný atom, nebo atom v molekule prvku (např. Cu, O₂, P₄) má oxidační číslo 0 a vazba mezi atomy téhož druhu nepřispívá k oxidačnímu číslu
- oxidační číslo jakéhokoliv jednoatomového iontu se rovná jeho náboji (např. Fe³⁺ má oxidační číslo +III)
- některé prvky mají ve všech nebo ve většině sloučenin stejná oxidační čísla:
 - vodík má oxidační číslo +I, pouze v hydridech kovů je H^{-I},
 - kyslík má ox. číslo -II, jen v peroxidech je O^{-I},
 - u alkalických kovů je ox. číslo vždy +I,
 - u kovů alk.zemin +II

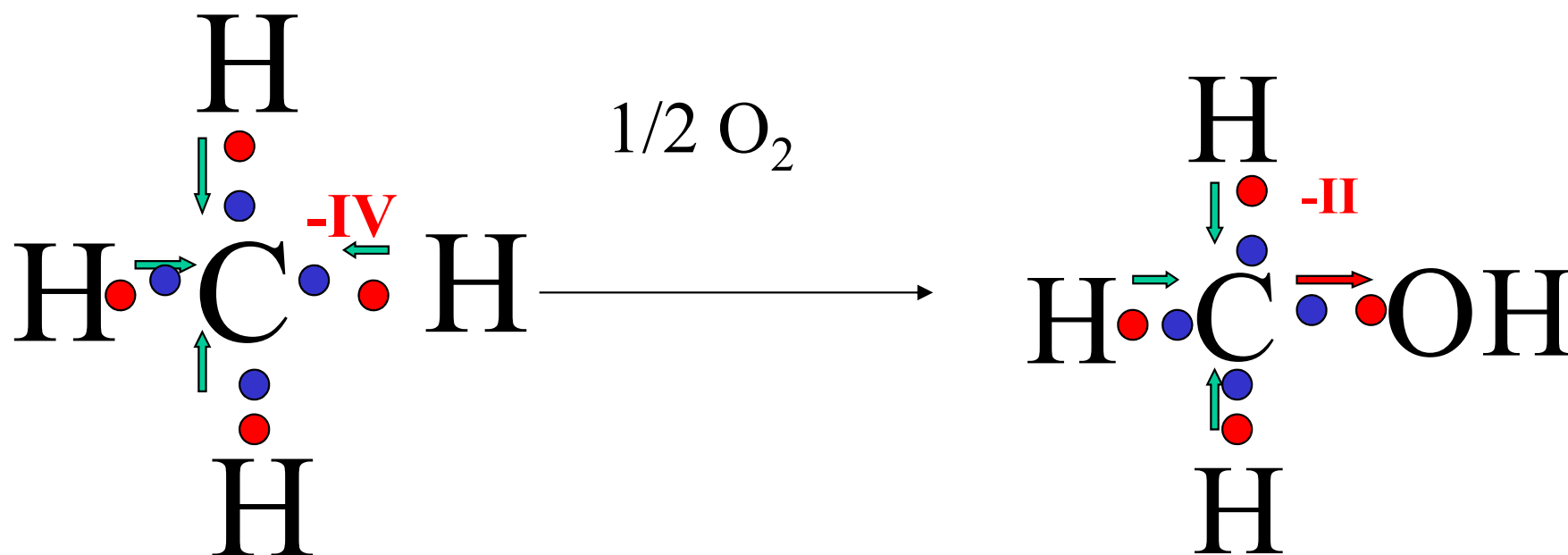
Oxidační číslo síry v kyselině sírové



Příklad: Oxidační čísla dusíku ve sloučeninách



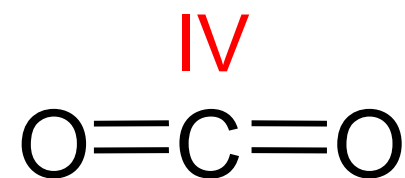
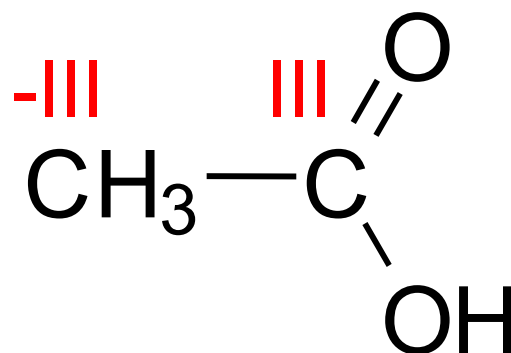
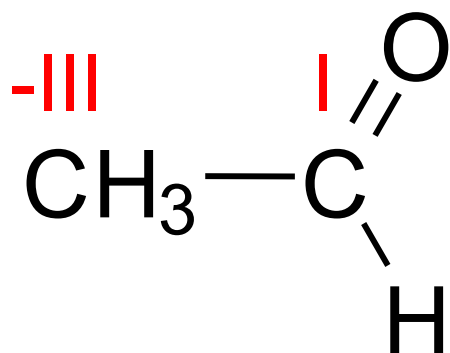
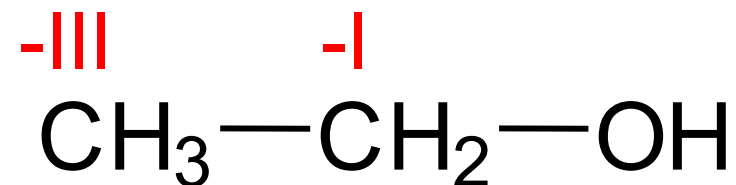
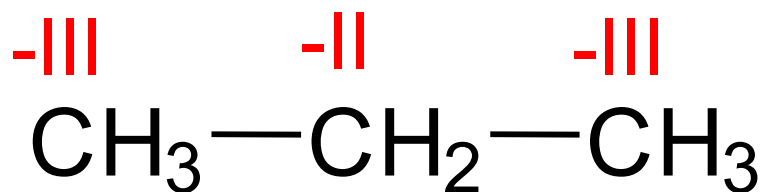
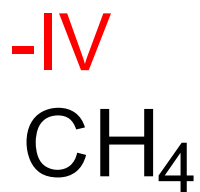
Ox. čísla uhlíku při reakci methanu s kyslíkem



Elektrony vazeb se přiřadí k elektronegativnějšímu prvku

Při přeměně uhlovodíku na alkohol dochází ke zvýšení oxidačního čísla uhlíkového atomu – jedná se o oxidaci

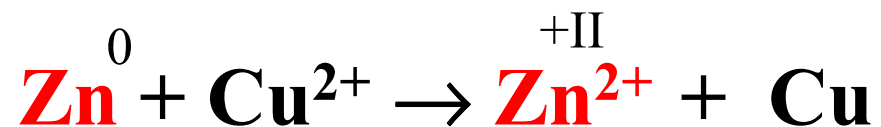
Oxidační čísla uhlíku ve sloučeninách



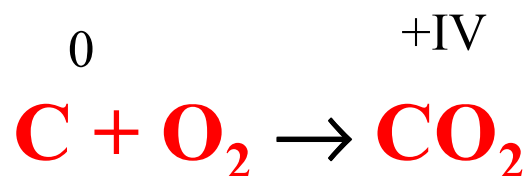
Některé typy oxidačních reakcí

(liší se způsobem, jak jsou přenášeny elektrony)

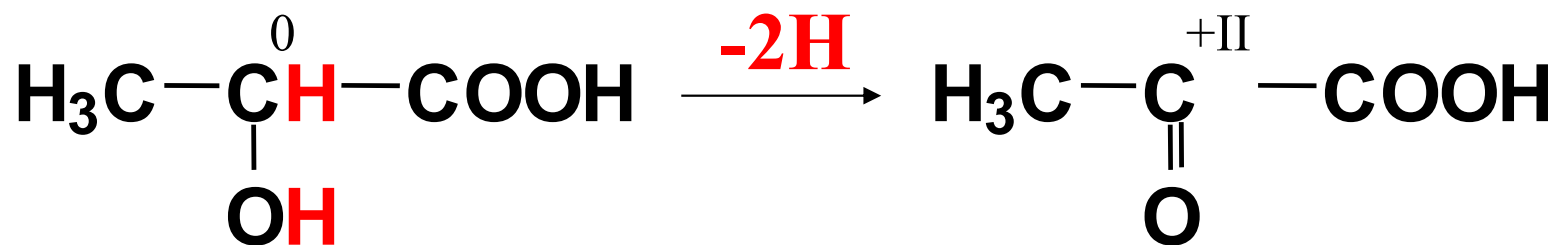
- ztráta elektronu



- navázání kyslíku (oxygenace)



- odštěpení 2H (dehydrogenace)

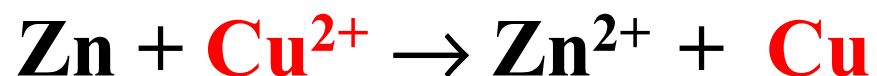


laktát

pyruvát

Některé typy redukčních reakcí

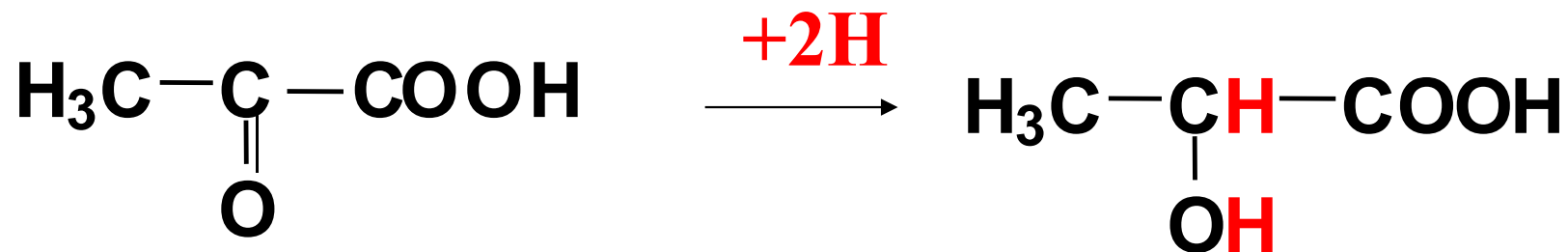
- dodání elektronu



- odštěpení kyslíku (deoxygenace)



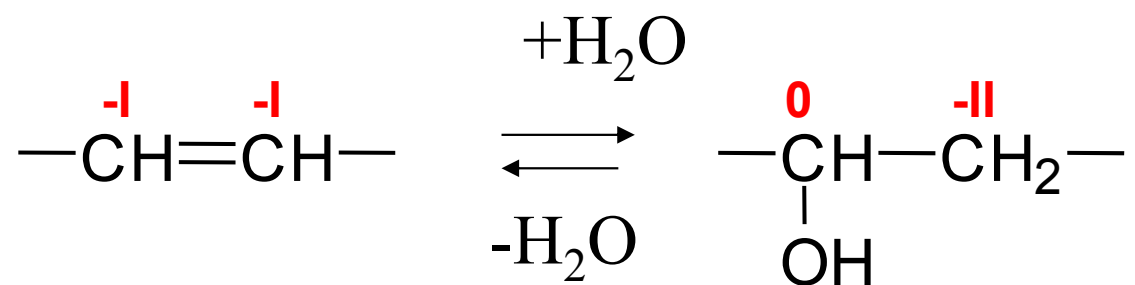
- navázání 2H (hydrogenace)



Pozor! Nezaměňujte pojmy

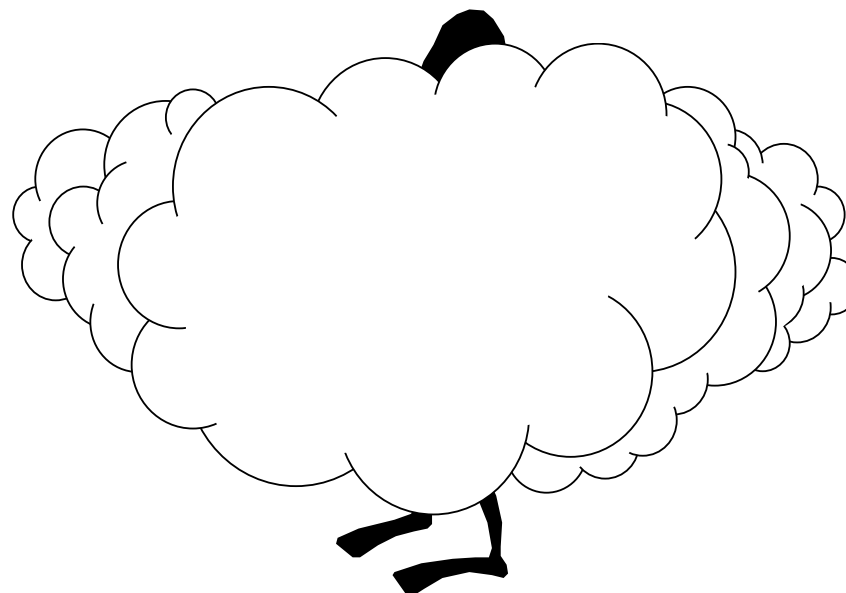
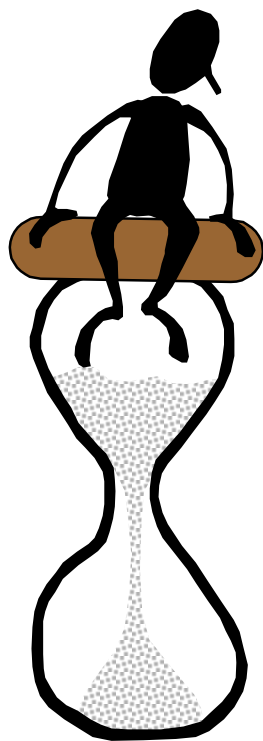
Hydrogenace x **hydratace**

Dehydrogenace x **dehydratace**



Hydratace a dehydratace nejsou redoxní reakce,
jeden C se zredukoval, druhý C oxidoval, ale součet
oxid. čísel je stejný

Předvídání průběhu oxidoredukčních reakcí



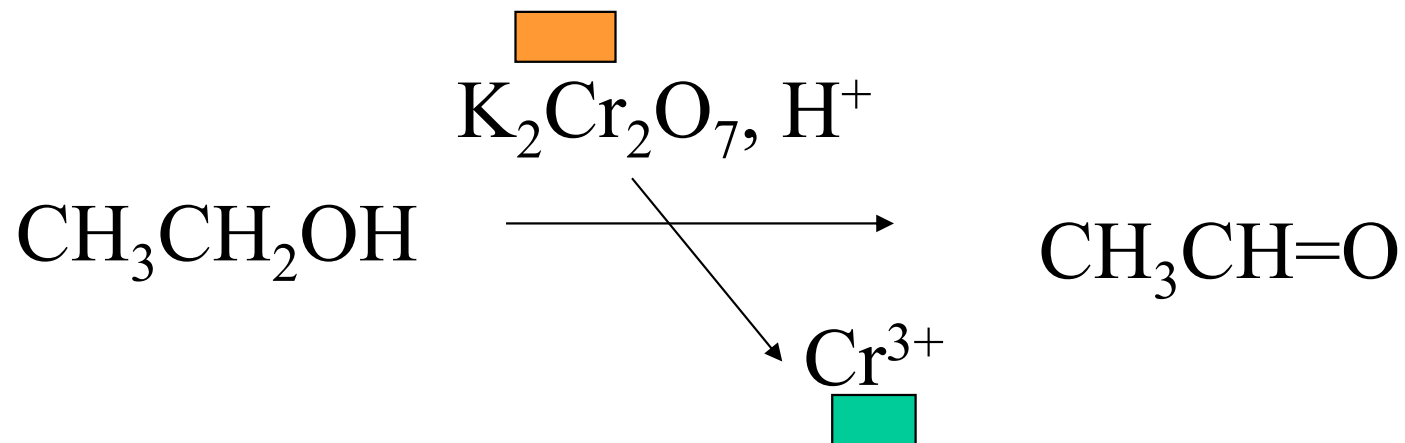
Ze zkušenosti známe, že některé látky působí jako oxidační činidla, jiné jako redukční činidla.

Oxidační činidla -

.....

Redukční činidla -

Ethanol lze oxidovat pomocí $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na acetaldehyd

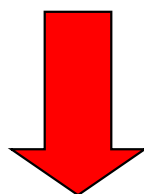


Lze ethanol oxidovat také peroxidem vodíku ?

Lze oxidovat acetaldehyd dichromanem na kys. octovou ?

Bude oxidace kompletní ?

Lze řešit se znalostí elektrodových (redoxních) potenciálů daných systémů



elektrodové potenciály vyjadřují schopnost
redukčního činidla ztrácet elektron

(nebo schopnost oxidačního činidla elektron přijímat)

(srovnejte s aciditou a bazicitou)

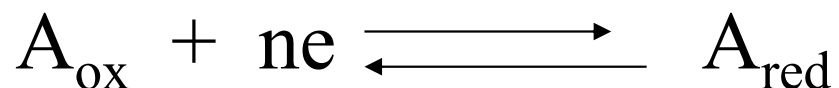
Standardní elektrodový potenciál E°

Definice:

Elektromotorická síla (napětí) poločlátku složeného z oxidované i redukované formy redoxního páru za **standardního stavu** a v rovnováze se standardní vodíkovou elektrodou

(standardní stav = **standardní teplota, tlak**, $c = 1 \text{ mol/l}$, redukované i oxidované složky páru, $\text{pH} = 0$).

Standardní elektrodový potenciál E°

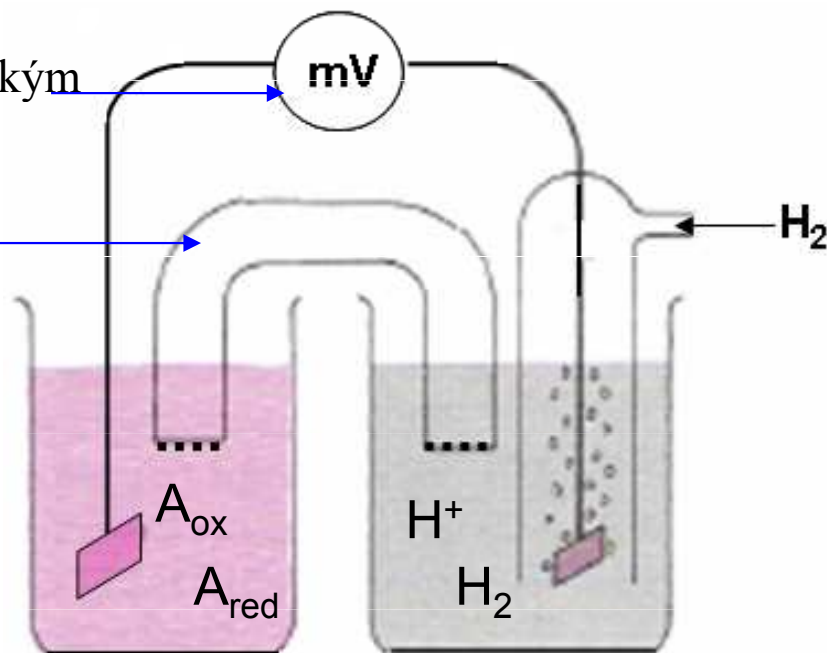


standardní
podmínky

Měří se elektromotorická síla

millivoltmetr s vysokým
vnitřním odporem

solný můstek



roztok obsahující **1 mol/l**
oxidované formy a **1 mol/l**
redukované formy

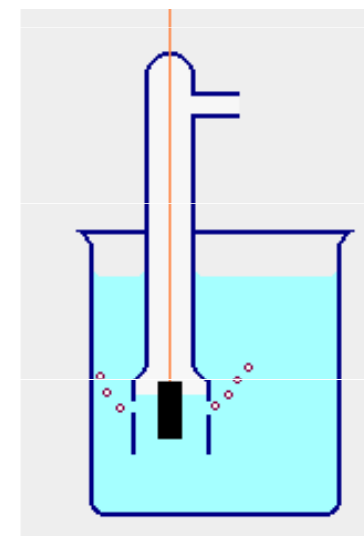
referenční
poločlánek

= standardní
vodíková
elektroda



Standardní vodíková elektroda

platinová elektroda pokrytá platinovou černí
zčásti ponořená do roztoku o jednotkové
aktivitě vodíkových iontů a z části
vyčnívající nad roztok do prostoru
vyplněného plynným vodíkem o tlaku 101,3
kPa (viz též Biofyzika)



$[H^+] = 1 \text{ mol / l}$
 $p_{H_2} = 101.3 \text{ kPa}$

V praxi jiné srovnávací elektrody - kalomelová,
argentchloridová

$$E^0(H^+/H) = 0.000 \text{ V (25 } ^\circ\text{C)}$$

Zjištění E°

- měřením
- výpočtem z hodnot K , ΔG°

Hodnoty E° pro některé redoxní páry (při 25°C, pH=1)

Redoxní pár	E° (V)
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,54
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,76
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77

Co lze z tabulky redoxních párů odvodit:

- Silná redukční činidla - (látky s velkou tendencí odštěpovat elektrony) - mají záporné hodnoty potenciálu

redukčním činidlem je přitom redukovaná forma páru

- Silná oxidační činidla - (látky s velkou tendencí přijímat elektrony) - mají kladné hodnoty potenciálu

oxidačním činidlem je přitom oxidovaná forma páru

Př.: V tabulce na snímku 23 najděte nejúčinnější

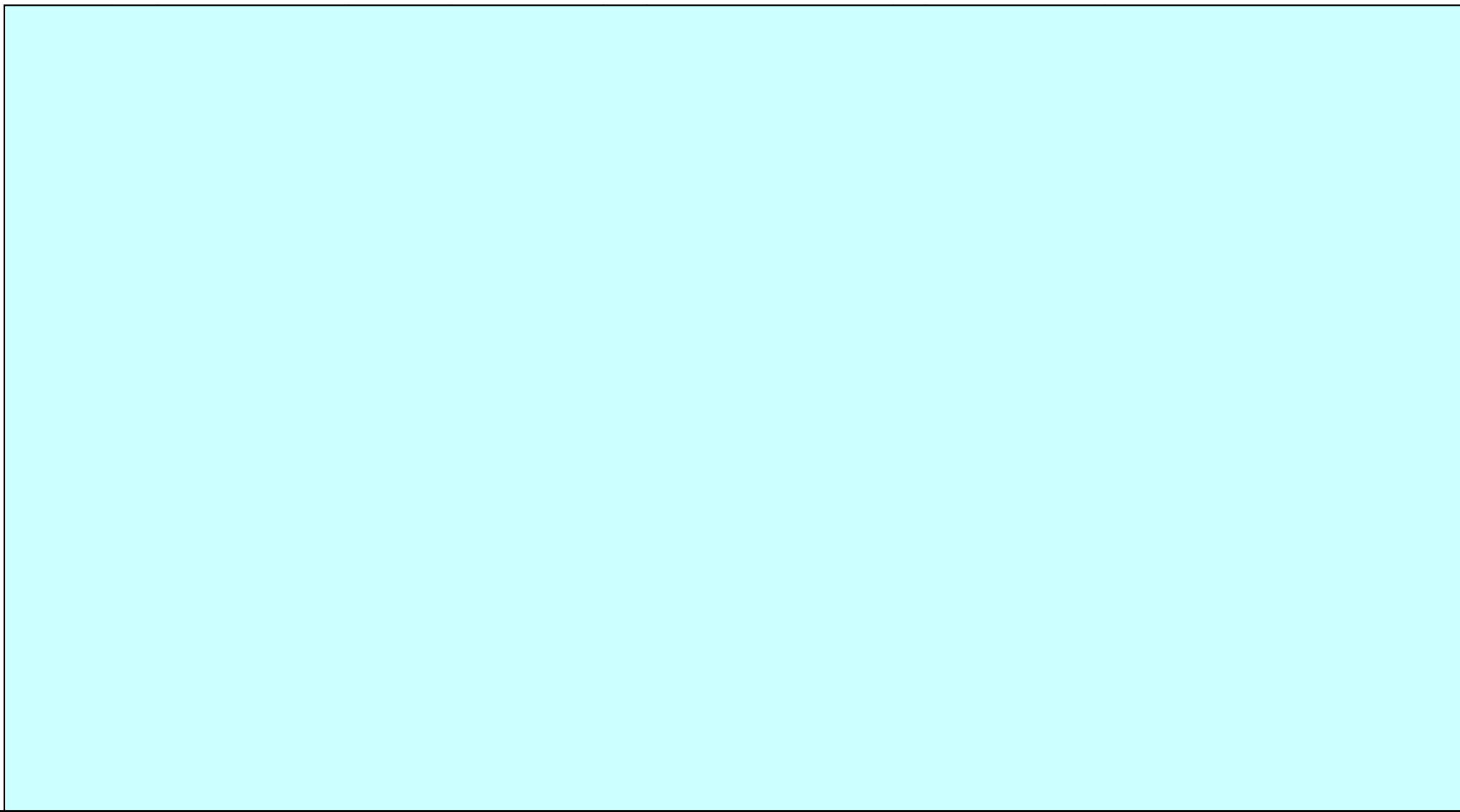
a) oxidační činidlo

b) redukční činidlo

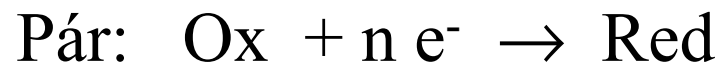
Srovnání dvou párů

- redukovaná forma páru se zápornější hodnotou E° může za standardního stavu redukovat oxidovanou formu druhého páru s kladnější hodnotou E°
- liší-li se oba páry o více jak 400 mV, reakce je nevratná i za nestandardních koncentrací, je-li rozdíl mezi hodnotami E° menší, dochází ke vzniku rovnováhy ovlivnitelné počáteční koncentrací látek

Př.: V tabulce na snímku 23 naleznete všechny látky, které by mohly být za standardních podm.redukovány zinkem



Hodnoty redoxních potenciálů při koncentracích jiných než standardních (jednotkových)



Nernstova-Petersova rovnice

teplota v K

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

elektrodový potenciál
poločlanku za
nestandardního stavu


Faradayova konstanta
96 500 C/mol

počet
přenášených
elektronů

aktuální koncentrace
oxidované [Ox] a
redukované [Red] formy

Úprava vztahu

namísto $\ln x = 2,3 \log x$

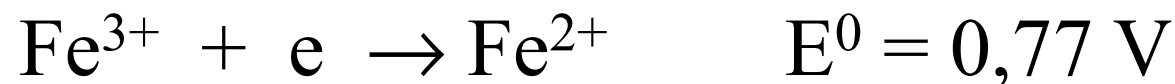
$$E = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$


po vyčíslení R, při 295 K

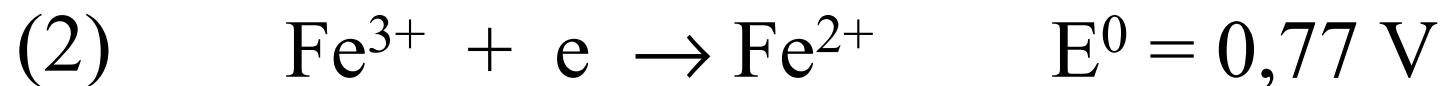
T=295K

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Př.1: Jakou hodnotu redoxního potenciálu bude mít poločlánek obsahující železité a železnaté ionty v poměru koncentrací 2:1 ?



Př.2: Jakou hodnotu redoxního potenciálu bude mít poločlánek obsahující železité a železnaté ionty v poměru 1:2 ?



Elektrodové potenciály v biologických systémech

Elektrodové potenciály vztažené k pH=7, teplota 30 °C

Namísto hodnot E a E° $\Rightarrow E'$, $E^{\circ'}$

Změna hodnot potenciálů o -0,42 V

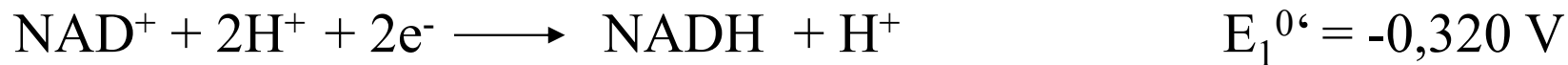
(Standardní potenciál vodíkové elektrody při pH = 7 vztažený na vodíkovou elektrodu při pH = 0 má hodnotu -0,420 V)

Příklad:

Rozhodněte, v jakém směru bude probíhat reakce



za standardního tlaku, teplotě 30°C, koncentrace všech látek 1 mol/l a pH = 7



Donor elektronů (redukční činidlo) hledáme v páru s negativnějším redox potenciálem. Akceptor elektronů (oxidační činidlo) v páru s pozitivnějším potenciálem.



V jakém směru bude reakce probíhat při vysoké koncentraci ethanolu (poměr ethanol/acetaldehyd = 1000/1) a nízké koncentraci NADH (NAD⁺/NADH = 1000/1) ? Podmínky jsou stejné jako v předchozím příkladě.

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{\text{NAD}^+}{\text{NADH}} = -0,320 + 0,03 \log \frac{1000}{1} = -0,320 + 0,09 = -0,23 \text{ V}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{\text{acetaldehyd}}{\text{ethanol}} = -0,197 + 0,03 \log \frac{1}{1000} = -0,197 - 0,09 = -0,287 \text{ V}$$

Donor elektronů (redukční činidlo) hledáme v páru s negativnějším redox potenciálem. Akceptor elektronů (oxidační činidlo) v páru s pozitivnějším potenciálem.

Redukčním činidlem je tedy

Průběh reakce:



Vztah mezi rovnovážnou konstantou a E°



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B_{\text{ox}}]}{[B_{\text{red}}]}$$

za rovnováhy $E_1 = E_2$

$$E_1^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} = E_2^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B_{\text{ox}}]}{[B_{\text{red}}]}$$

$$E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B_{\text{ox}}]}{[B_{\text{red}}]}$$

$$\begin{array}{c} \Delta E^0 \\ \downarrow \\ E_2^0 - E_1^0 \end{array} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}] [B_{\text{red}}]}{[A_{\text{red}}] [B_{\text{ox}}]} = K$$

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{0,06}{n} \log K$$

při 25⁰ C

Vztah mezi redoxním potenciálem a Gibbsovou energií

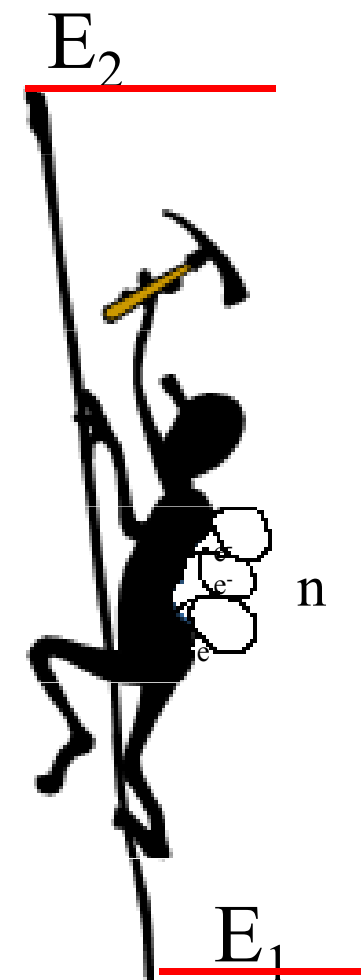
Při přenosu n molů elektronů (každý mol má náboj F) přes potenciálový rozdíl ΔE koná systém práci

$$-\Delta G = nF(E_2 - E_1) = nF\Delta E \quad (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$$

pro standardní stav

$$-\Delta G^\circ = nF(E_2^\circ - E_1^\circ) = nF\Delta E^\circ$$

Podle konvence je indexem 2 vždy označen potenciál redoxního páru s pozitivnější hodnotou



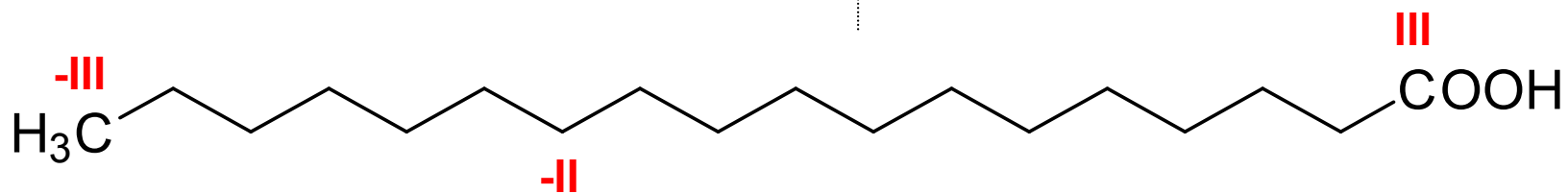
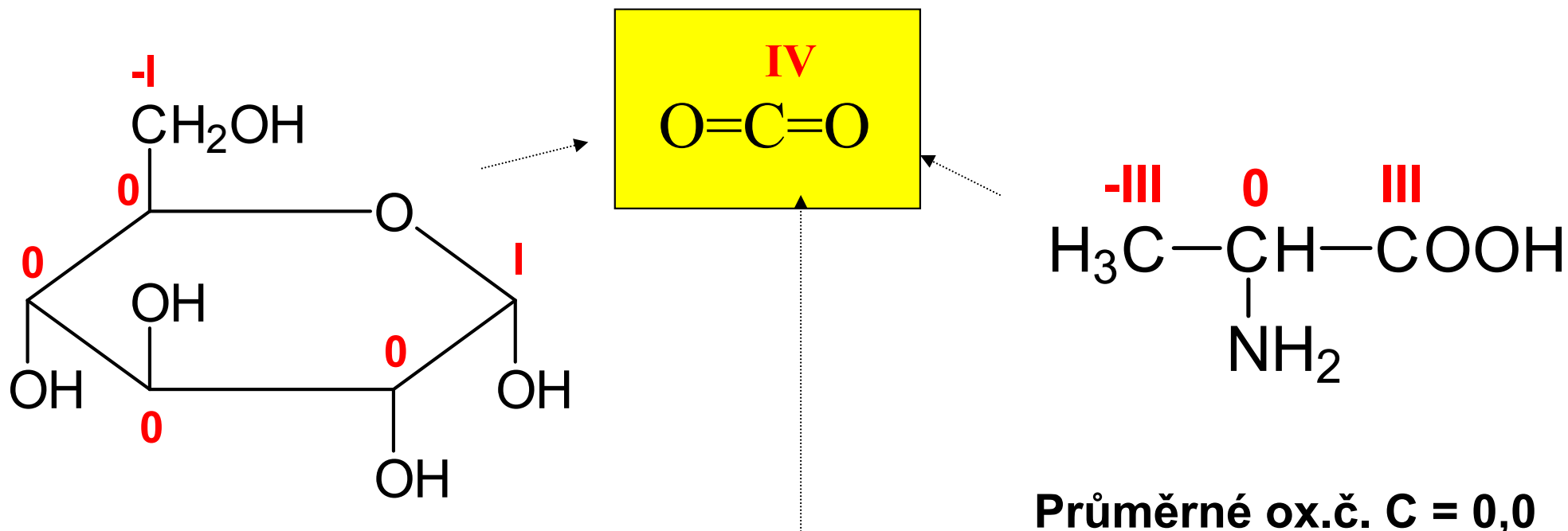
Oxidoredukčními ději se získává energie využitelná na práci

Oxidoredukce v biologických systémech

- Nejdůležitější oxidoredukční reakce probíhají při odbourání živin z potravy
- Oxidoredukční děje probíhají také při některých syntetických pochodech (syntéza mastných kyselin, cholesterolu)
- K oxidoredukcím patří i další reakce probíhající v buňkách (odbourání alkoholu, tvorba laktátu, hydroxylace substrátů, tvorba disulfidových můstků ad.)

Většina oxidoredukcí v biologických systémech je enzymově katalyzována

Oxidační čísla uhlíku v modelových živinách



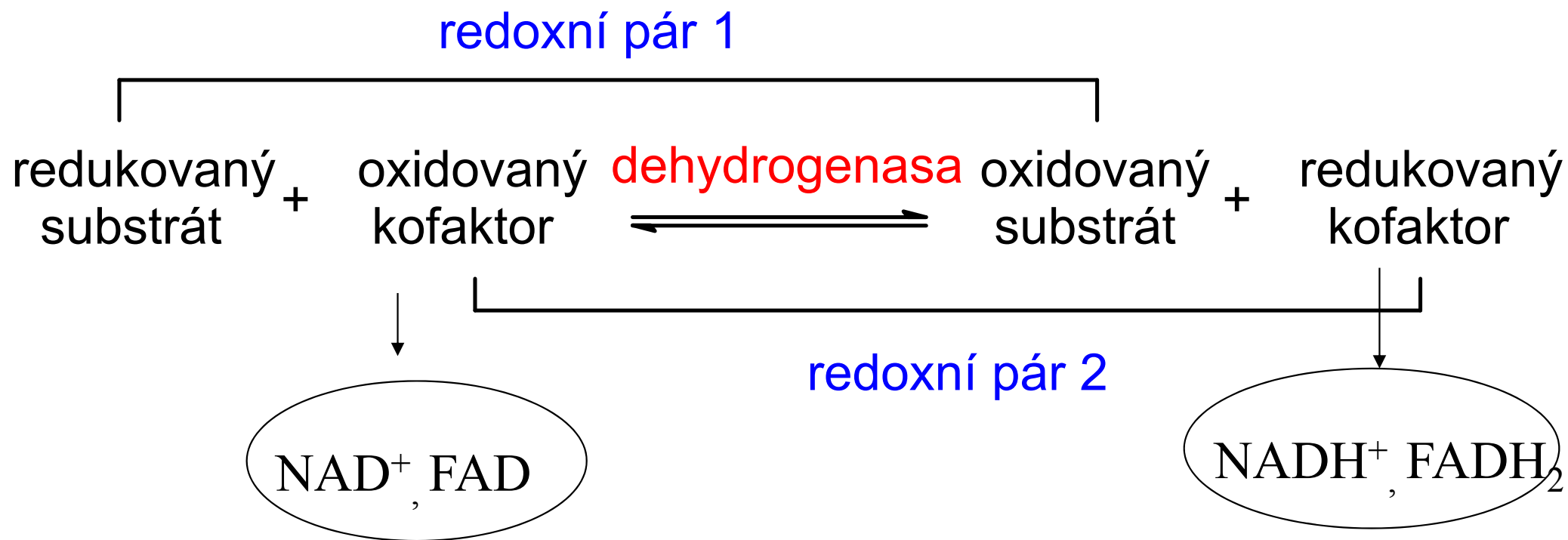
Jak se metabolismem živin získává energie ?

„spalování živin“

- živiny v potravě (lipidy a sacharidy, částečně proteiny) obsahují atomy uhlíku s nízkým oxidačním stupněm
- uhlíkové atomy jsou postupně oxidovány (dehydrogenace)
- vodík z dehydrogenačních reakcí se váže na kofaktory enzymů (nejčastěji NAD^+ a FAD)
- v dýchacím řetězci se vodík z redukovaných kofaktorů NADH a FADH_2 přenese na kyslík a uvolní se energie

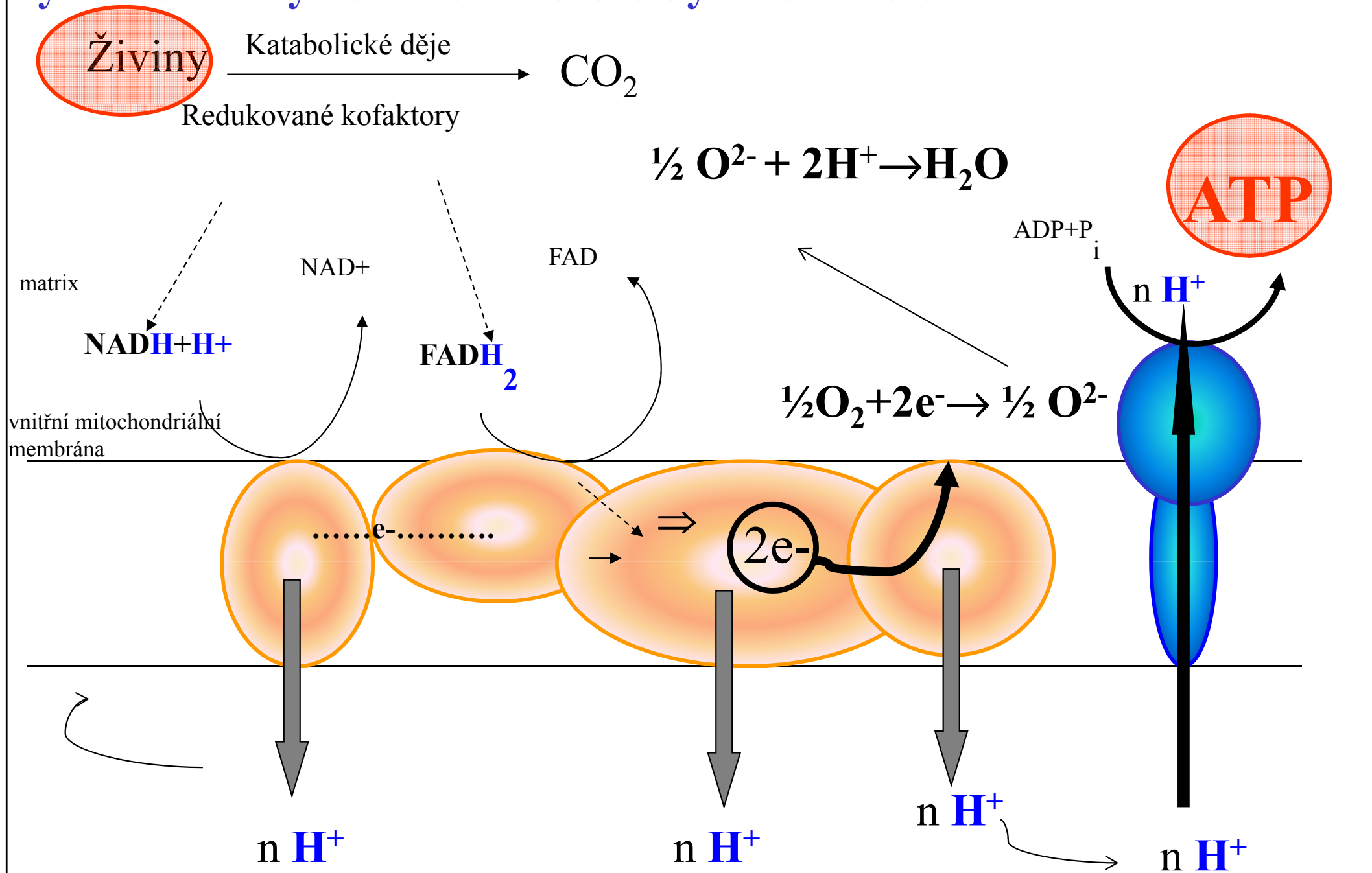
Oxidace živin je katalyzována enzymy

Obecné schéma enzymové dehydrogenace



Kofaktory dehydrogenačních reakcí jsou nejčastěji NAD⁺ a FAD

Redukované kofaktory (NADH a FADH₂) jsou reoxidovány systémem enzymů a kofaktorů v dýchacím řetězci



Energie teoreticky uvolněná za standardních podmínek při redukci kyslíku pomocí NADH



$$\Delta E^{\circ'} = 0,82 - (-0,32) = 1,14 \text{ V}$$

$$-\Delta G^{\circ} = nF\Delta E^{\circ} = 2 \cdot F \cdot 1,14 = -220 \text{ kJ/mol}$$

Oxidací 1 mol NADH lze za standardních podmínek teoreticky získat až **220 kJ**

Energie potřebná na syntézu 1 mol ATP za standardních podmínek je 30,5 kJ/mol.



Pokud by se odpovídající množství energie z oxidace NADH uvolnilo naráz, buňka by ji nemohla efektivně zachytit a využít. Převážná část energie by se proměnila na teplo.

Účinné využití energie je umožněno stupňovitým přenosem elektronů v dýchacím řetězci

Elektrony z atomů vodíku přecházejí v dýchacím řetězci přes několik akceptorů

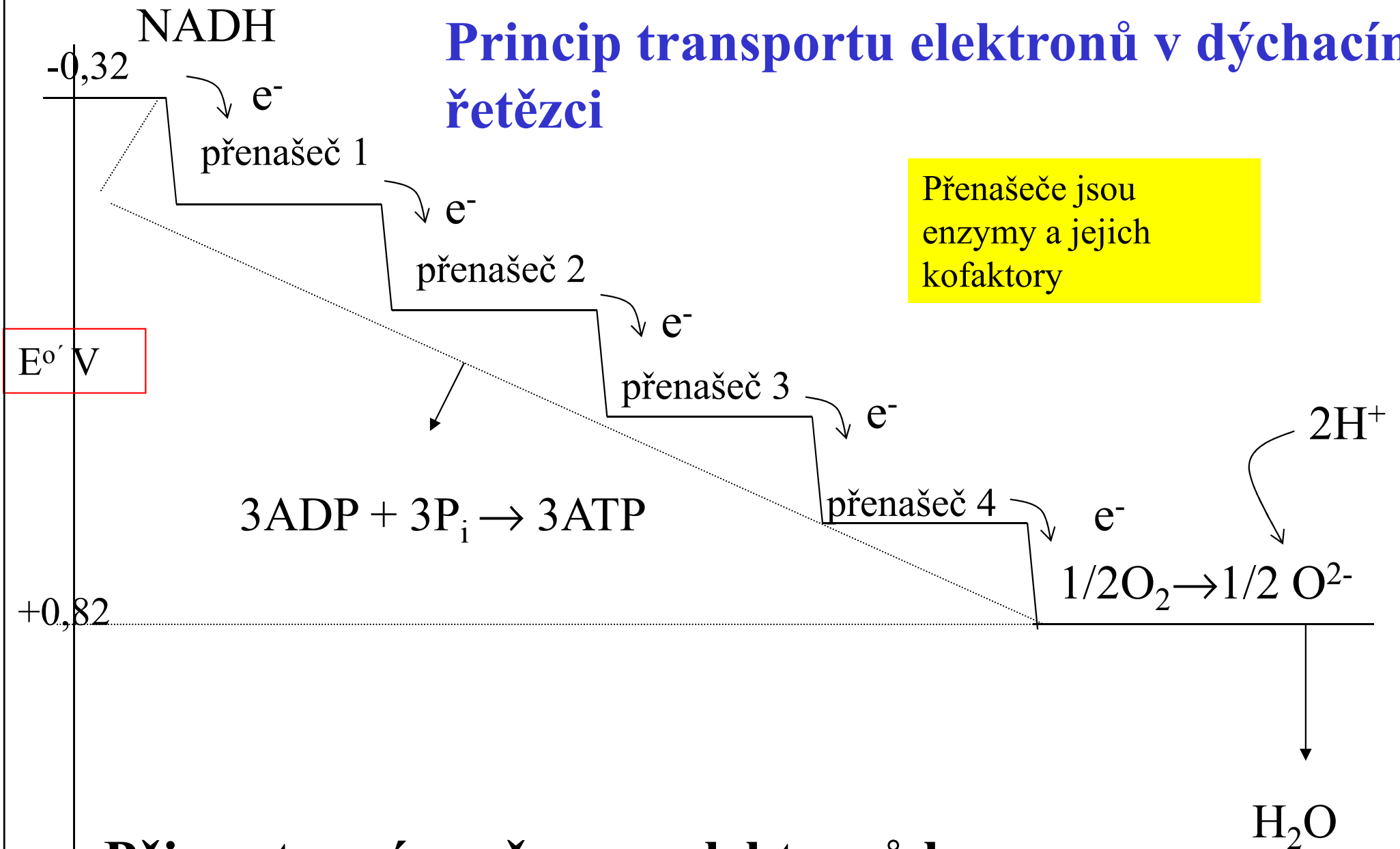
Enzymové komplexy seřazené podle stoupajících hodnot redox potenciálů jejich kofaktorů

Po částech uvolňovaná energie je s vysokou účinností využita k syntéze ATP

Redoxní páry v dýchacím řetězci	$E^{\circ'}$ (V)
$\text{NAD}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADH} + \text{H}^+$	-0,320
$\text{FAD} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{FADH}_2$	<i>a</i>
$\text{FMN} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{FMNH}_2$	<i>a</i>
$2 \text{ cytochrom } b (\text{Fe}^{3+}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ cytochrom } b (\text{Fe}^{2+})$	+0,077
$\text{ubichinon} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{ubichinol}$	+0,045
$2 \text{ cytochrom } c (\text{Fe}^{3+}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ cytochrom } c (\text{Fe}^{2+})$	+0,254
$2 \text{ cytochrom } a_3 (\text{Fe}^{3+}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ cytochrom } a_3 (\text{Fe}^{2+})$	+0,350
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+0,816

^aFlavoproteiny mají velmi variabilní hodnotu $E^{\circ'}$, v závislosti na bílkovinné části (0,003 – 0,091 V).

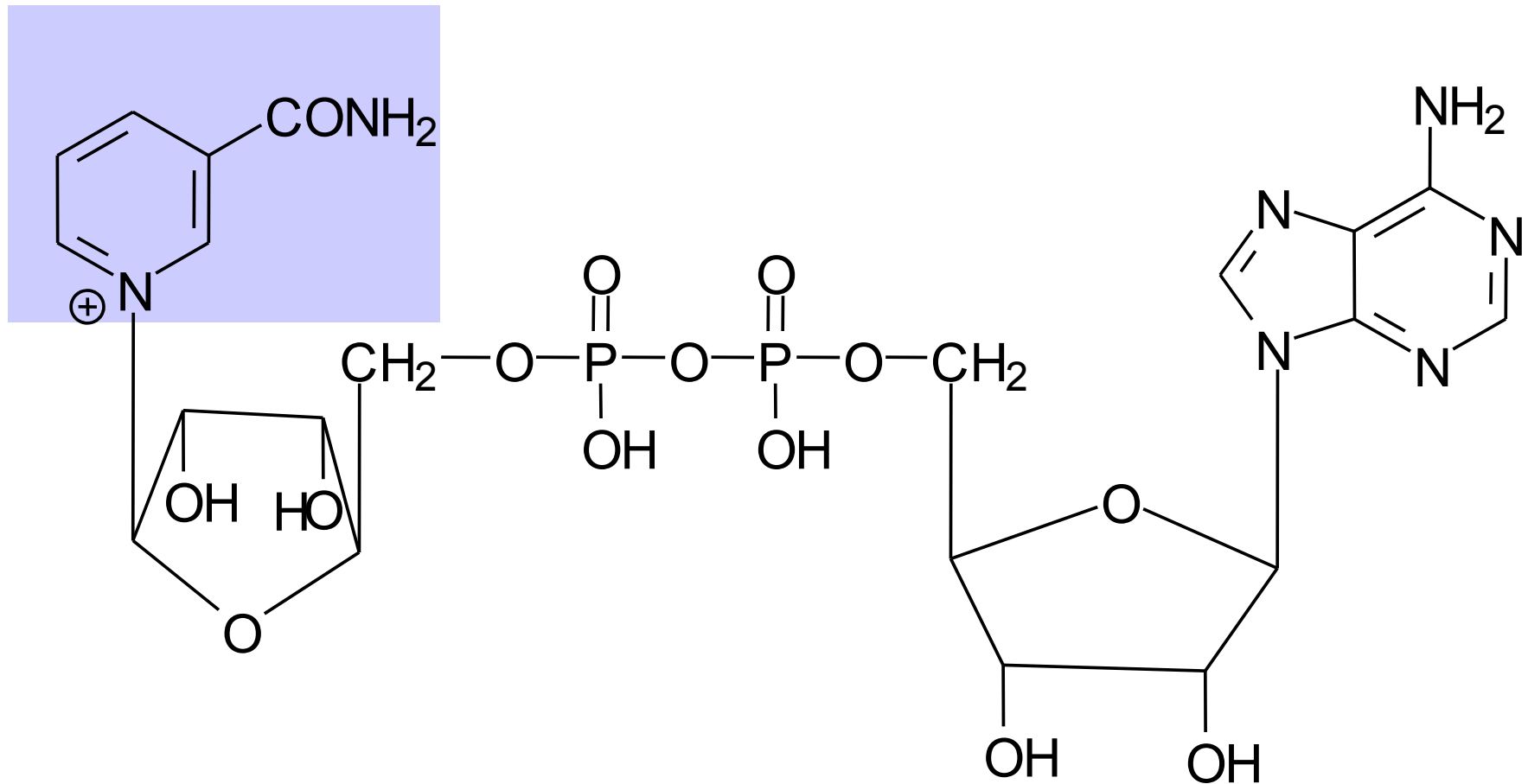
Princip transportu elektronů v dýchacím řetězci



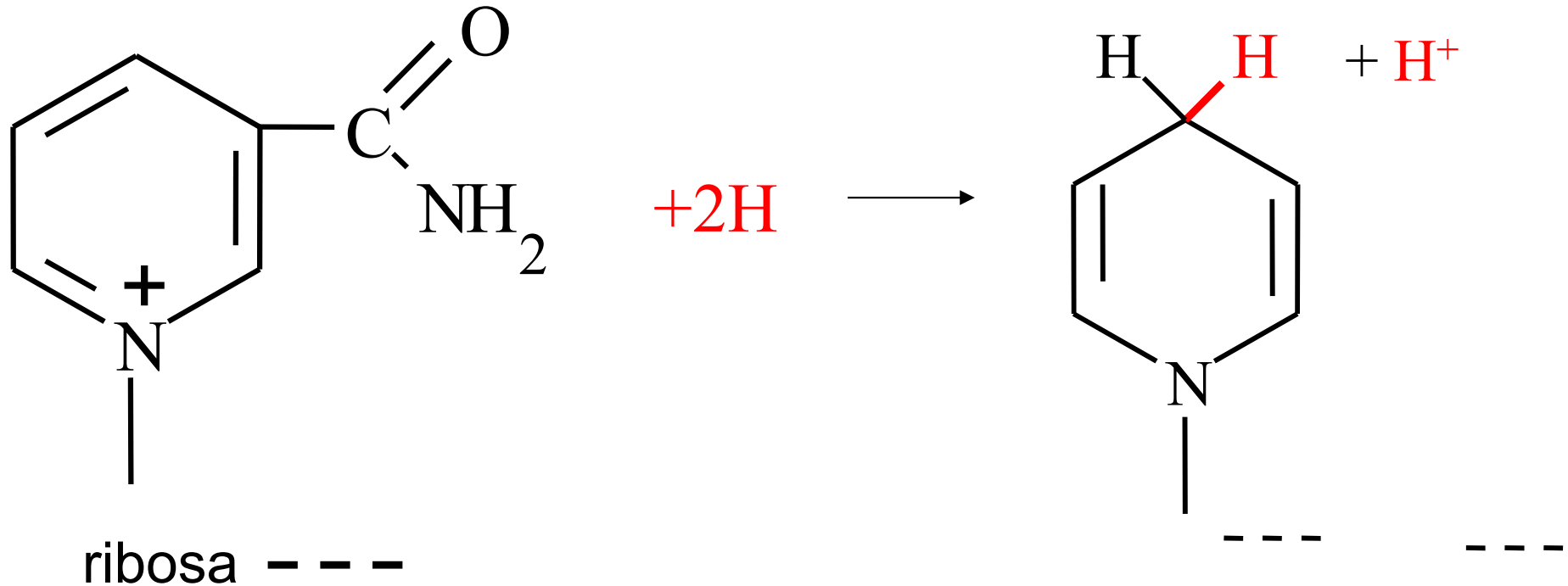
Při postupném přenosu elektronů lze oxidací 1 mol NADH získat až 3 mol ATP

Kofaktory oxidoreduktáz a jejich vztah k vitaminům

NAD^+ - nikotinamidadenindinukleotid



Redukce NAD⁺



Na kofaktor se přenáší atom vodíku a elektron (hydridový anion), proton se uvolňuje do prostředí

Niacin, vit. B₃, vit.PP

(směs nikotinamidu a kys. nikotinové)

Denní potřeba 13-20 mg

Nedostatek: pelagra (zažívací potíže, svalová slabost a změny kůže).

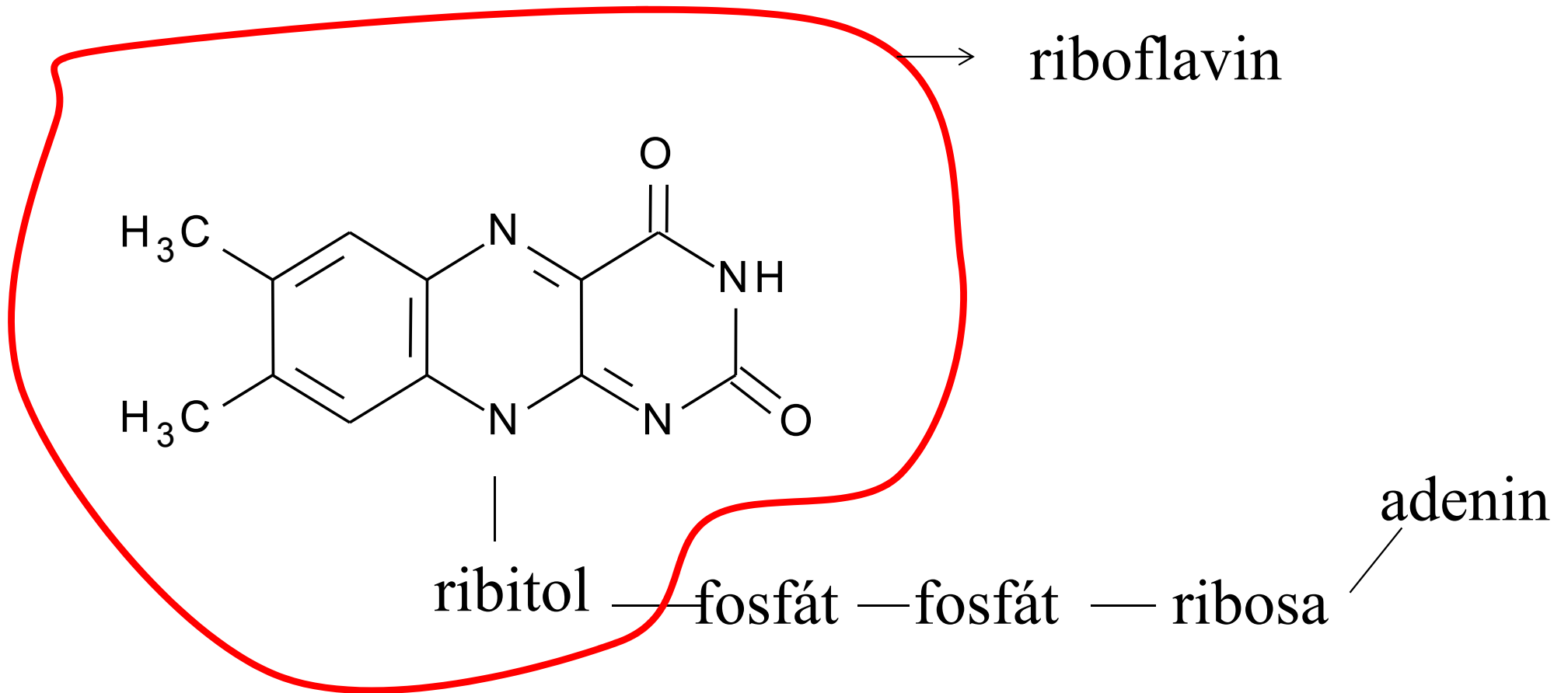
Zdroje: játra, maso, droždí

Částečná syntéza v těle

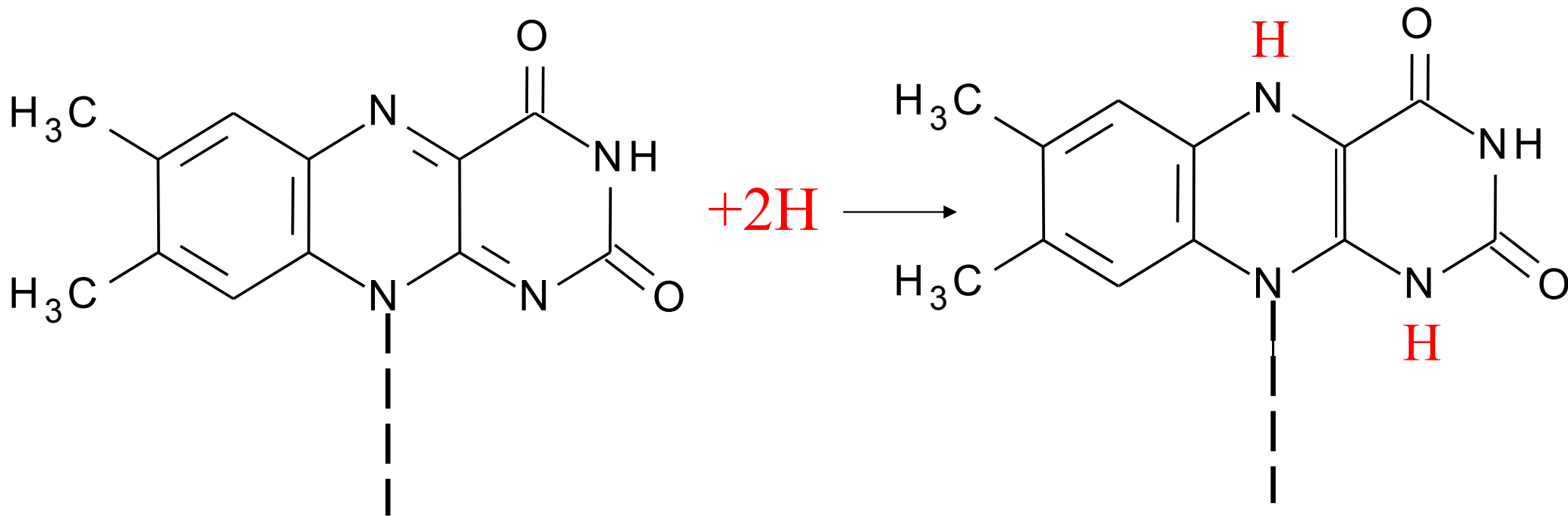
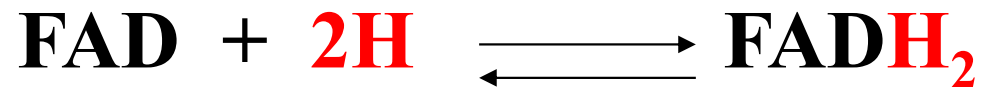


Pelagra = nemoc 3D (diarhea, dermatitis, dementia). V chudých rozvojových zemích, kde hlavní potravou je kukuřice.

FAD - flavinadeninindinukleotid



Redukce FAD



Vitamin B₂ – riboflavin

Denní potřeba: cca 2 mg

Nedostatek: poruchy sliznice

Zdroje: mléko, vejce, maso, rostlinné potraviny

Nedostatek spíše při malnutricích, střevních nebo jaterních poruchách

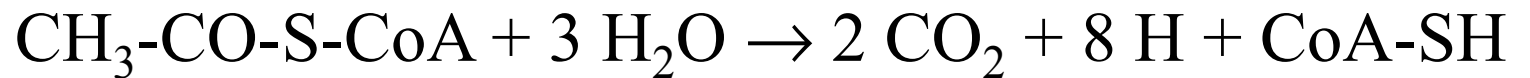


Kde je ta energie ?



Energie se získá:

- přenesením vodíků z FADH_2 a NADH na kyslík v dýchacím řetězci
- acetylCoA je dále oxidován v citrátovém cyklu

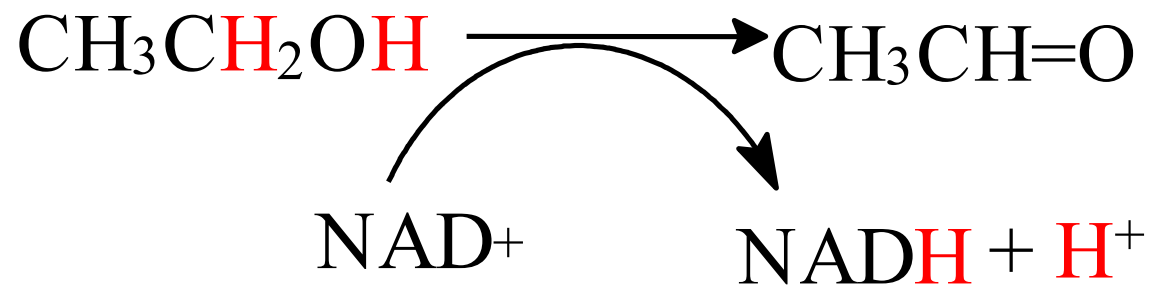


- získají se další redukované kofaktory (celkem 3 NADH a 1 FADH_2 na jeden acetylCoA)

Příklady dalších biochemicky významných oxidoredukčních reakcí

Oxidace ethanolu na acetaldehyd

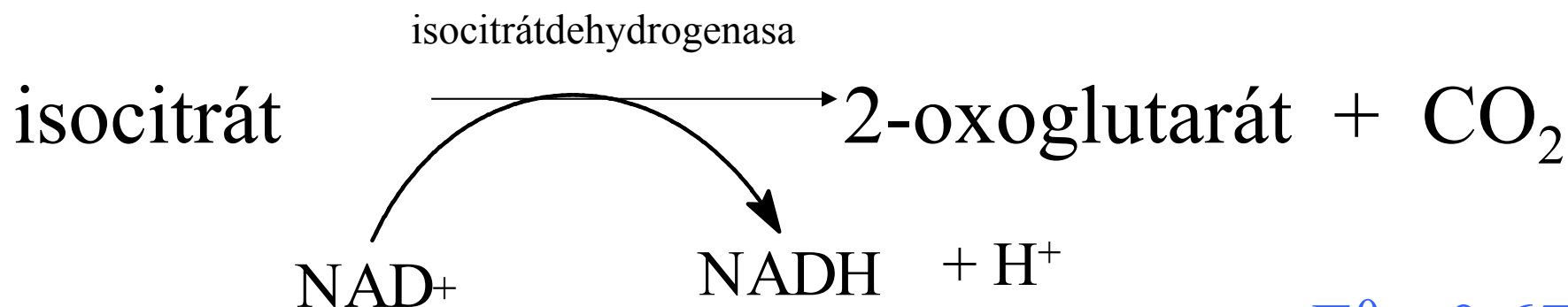
alkoholdehydrogenasa



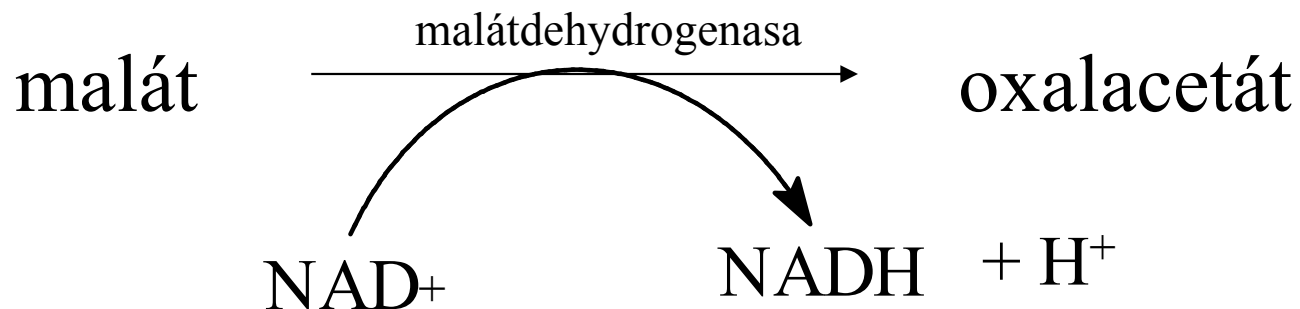
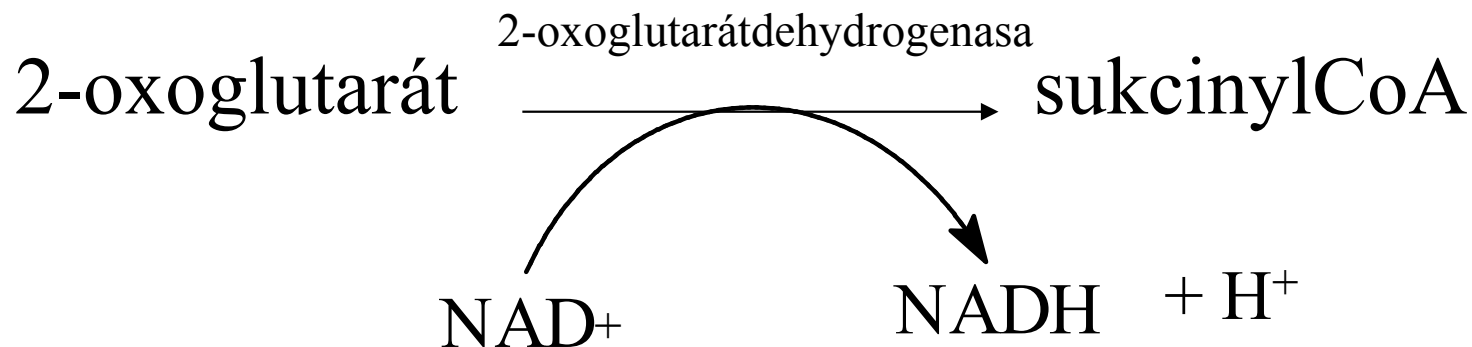
Dehydrogenační reakce v citrátovém cyklu

(vznik NADH)

$$E^0 = -0,38 \text{ V}$$



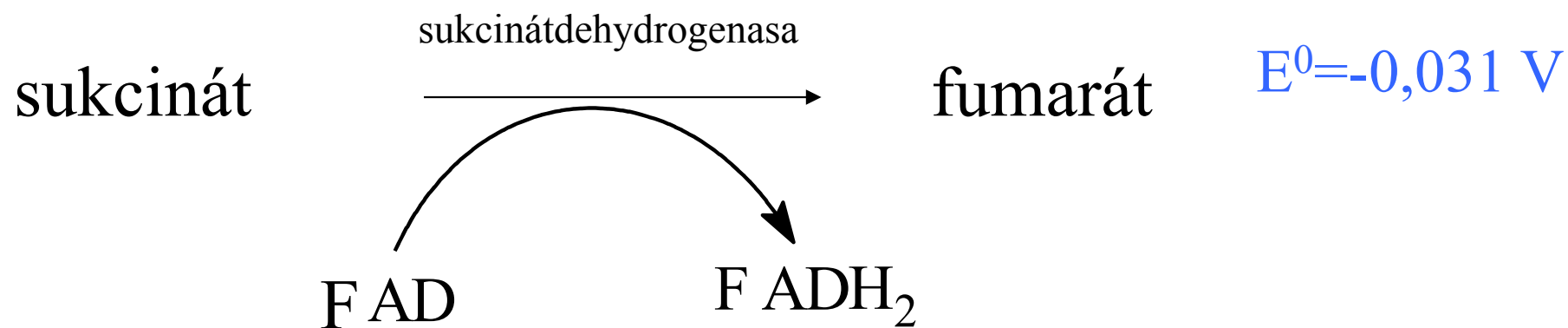
$$E^0 = -0,67 \text{ V}$$



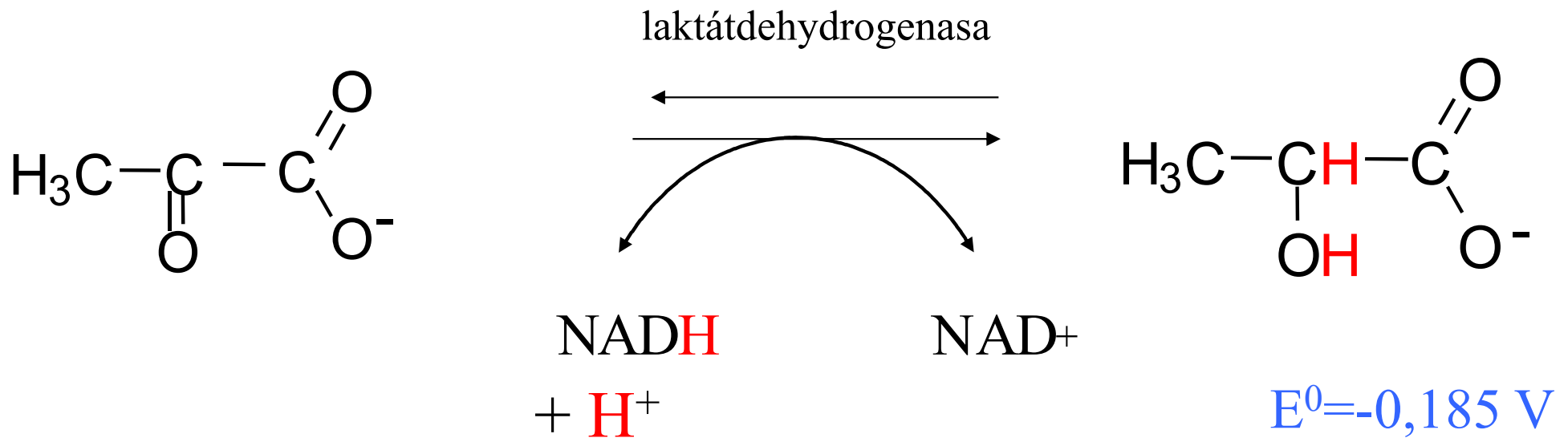
$$E^0 = -0,166 \text{ V}$$

Dehydrogenační reakce v citrátovém cyklu

(vznik FADH_2)



Redukce pyruvátu na laktát

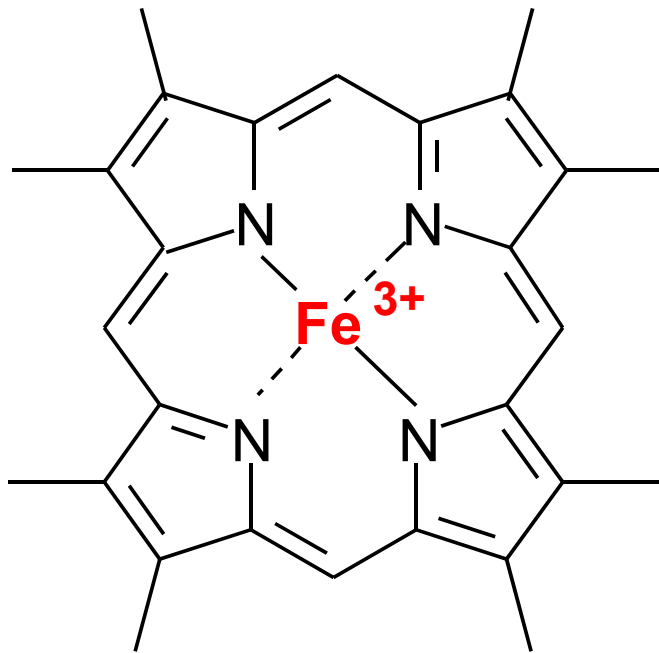


Probíhá při svalové práci na kyslíkový dluh, v
játrech je laktát oxidován zpět na pyruvát

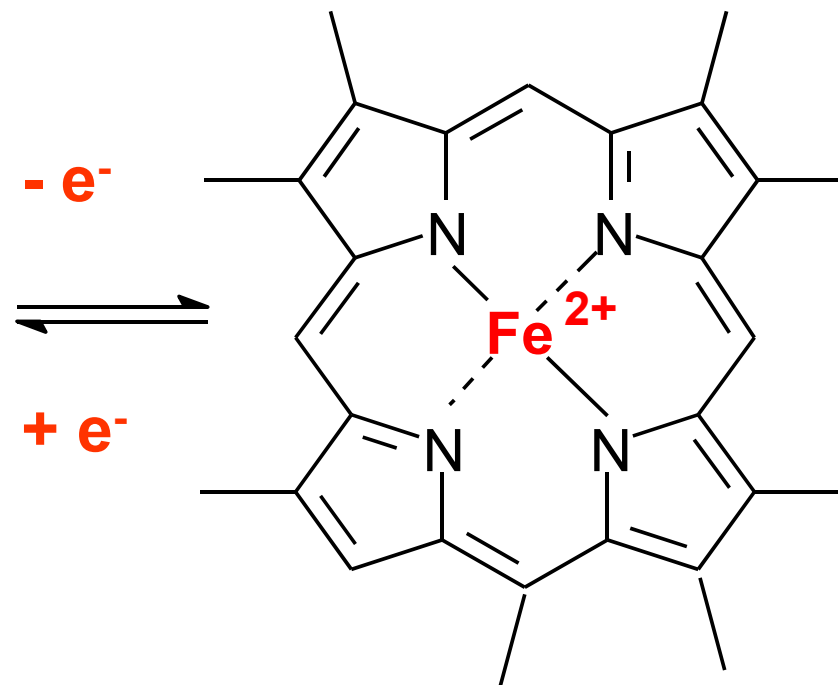
Přenos elektronů pomocí cytochromů

(probíhá v dýchacím řetězci, nebo při hydroxylačných reakcích)

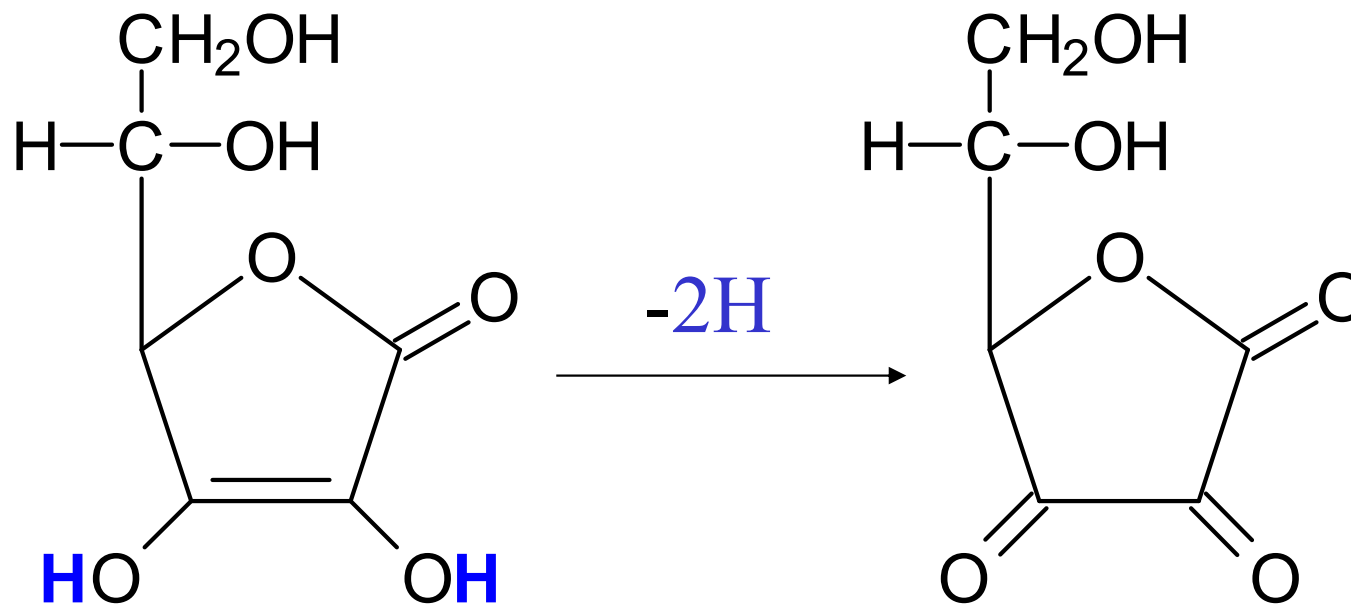
hem – redukována forma



hem – oxidovaná forma



Dehydrogenace kyseliny askorbové

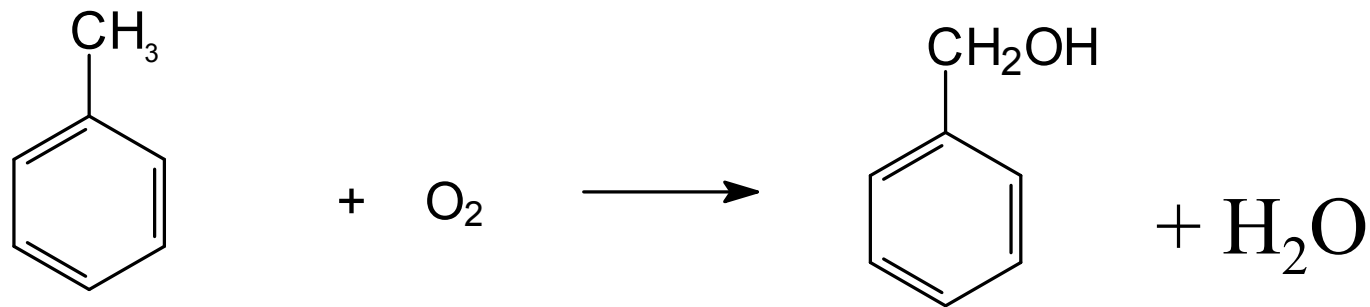


E^0 (dehydroaskorbát/askorbát) = 0,40 V

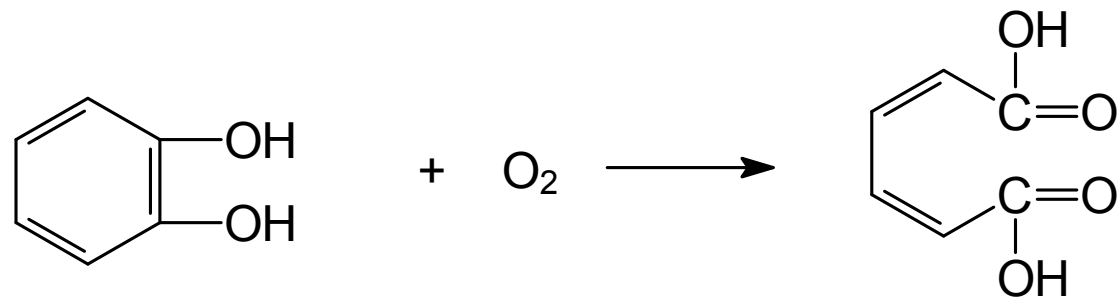
Zúčastňuje se i neenzymových reakcí – je významný antioxidant

Oxygenace – přímé slučování s kyslíkem

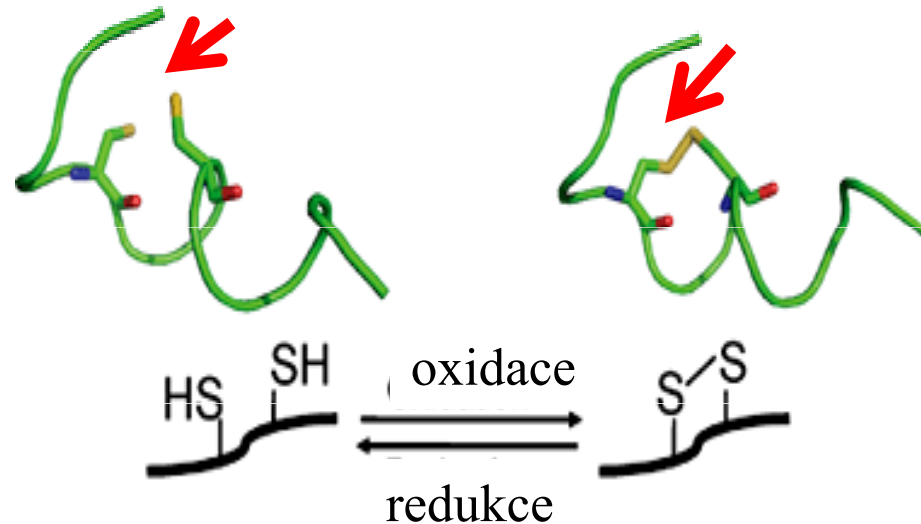
Monooxygenasy – katalyzují hydroxylaci substrátů



Dioxygenasy – katalyzují vestavění dvou atomů O do substrátů



Dehydrogenace –SH skupin v bílkovinách

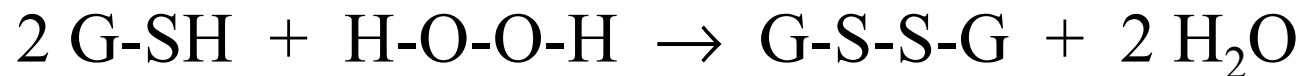


Glutathion

Tripeptid - γ -glutamylcysteinylglycin

kofaktor glutathionperoxidasy

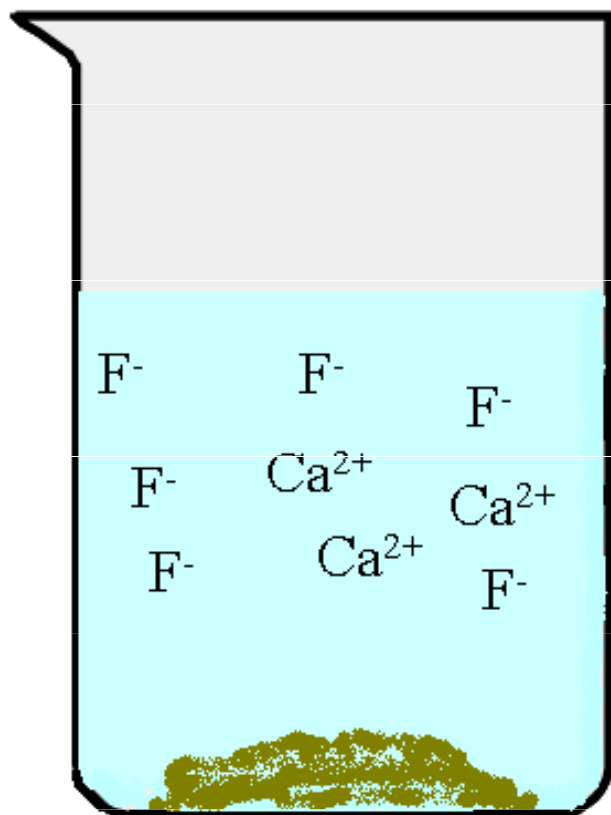
redukce H_2O_2 na vodu



**Málo rozpustné silné
elektrolyty.**

Srážecí reakce

Rozpustnost solí ve vodě



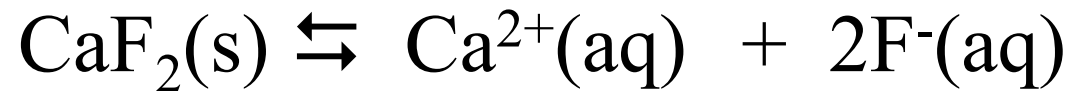
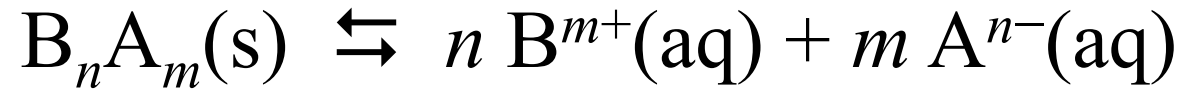
Přidáváme-li sůl do rozpouštědla, sůl se rozpouští a disociuje

Po přidání určitého množství soli, zůstává další přídavek nerozpuštěn

Roztok je solí nasycen

Rozpustnost soli lze vyjádřit v g/l

Rovnováha v nasyceném roztoku



Rovnovážná konstanta

$$K = \frac{[B^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[B_n A_m]} = \text{konst.}$$

$$K = \frac{[Ca^{2+}] [F^-]^2}{[CaF_2]} = \text{konst.}$$

Sraženina je v nadbytku

$$K_s = [B^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

$$K_s = [Ca^{2+}] [F^-]^2$$

Součin rozpustnosti

$$K_s = [B^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

$$K_s = [Ca^{2+}] [F^-]^2$$

Součin rozpustnosti udává (pro danou teplotu) maximální hodnotu, jaké může dosáhnout součin koncentrací obou iontů rozpuštěné látky v roztoku.

Je-li součin koncentrace iontů vyšší, z roztoku se vylučuje sraženina

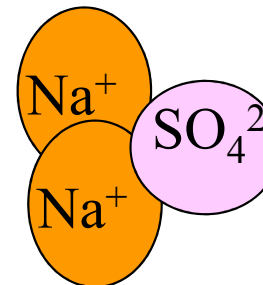
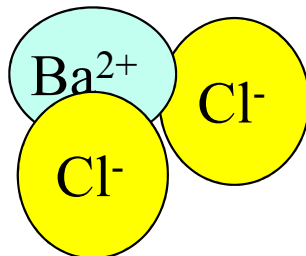
Součiny rozpustnosti vybraných sloučenin

Sůl	K_s
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$1,2 \cdot 10^{-6}$
CaHPO ₄	$2,3 \cdot 10^{-7}$
SrSO ₄	$3,3 \cdot 10^{-7}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$1,0 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,4 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$2,7 \cdot 10^{-11}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,8 \cdot 10^{-30}$
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	$5,3 \cdot 10^{-59}$
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	$3,1 \cdot 10^{-60}$
Fe ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-88}$

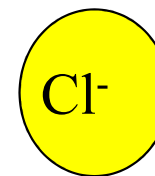
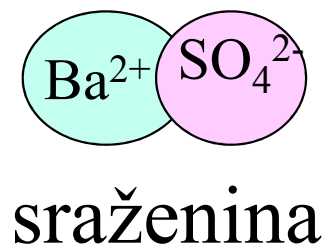
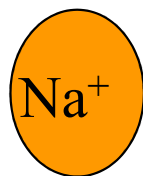
Snižování
rozpustnosti

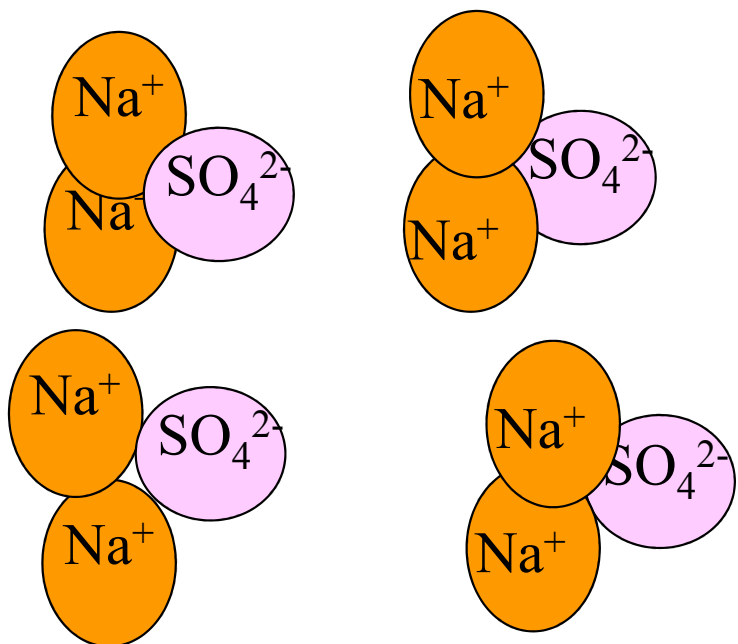
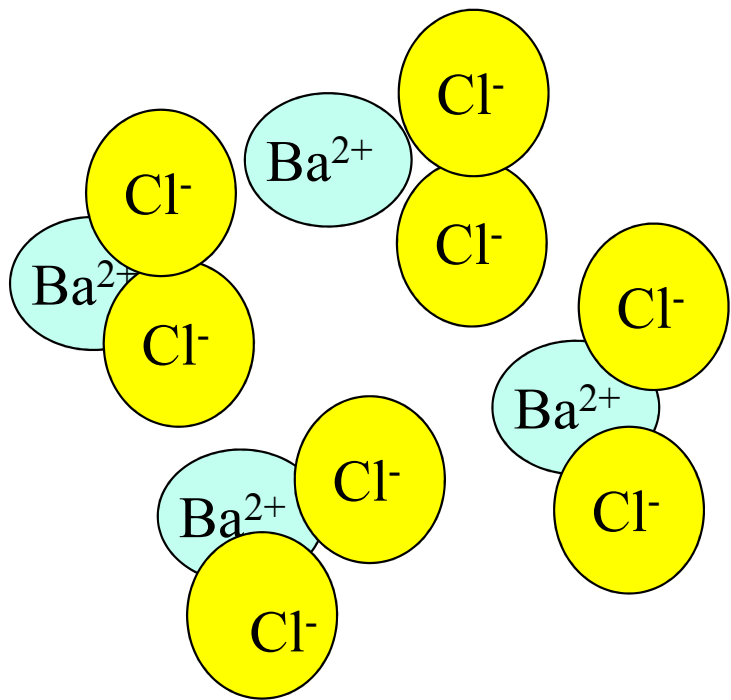


Srážecí reakce silných elektrolytů

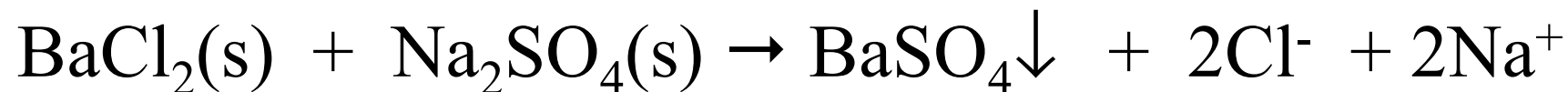


Chlorid barnatý a síran sodný jsou dobře rozpustné sloučeniny. Co se stane smícháme-li jejich roztoky ?





Srážecí reakce

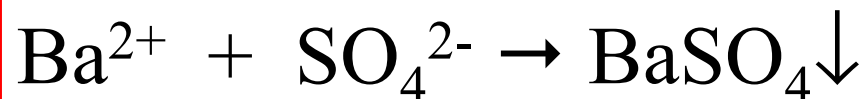


$$K_s(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Jakmile součin koncentrací

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

přesáhne hodnotu $1,4 \cdot 10^{-10}$, začne se vylučovat sraženina BaSO_4



Při jakých koncentracích BaCl_2 a Na_2SO_4 to nastane ?

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Např. a) koncentrace obou solí v roztoku bude $1,05 \cdot 10^{-5}$ mol/l

b) koncentrace BaCl_2 v roztoku bude $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l a konc. Na_2SO_4 bude $1,1 \cdot 10^{-9}$ mol/l

c) koncentrace BaCl_2 v roztoku bude $1,1 \cdot 10^{-9}$ mol/l a konc. Na_2SO_4 bude $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l

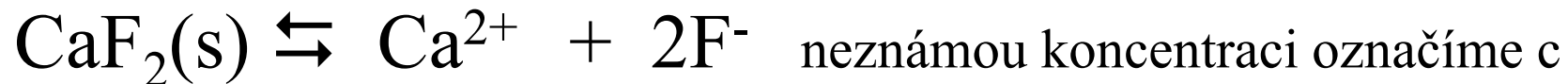
Obecně: kdykoliv součin koncentrací obou iontů překročí hodnotu $1,1 \cdot 10^{-10}$

Př.: Jaké množství CaF_2 může být maximálně rozpuštěno ve vodě ? (pro zvědavé)

$$K_s (\text{CaF}_2) = 4.0 \cdot 10^{-11}$$

$$M_r(\text{CaF}_2) = 78$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$



$$c \qquad c \qquad 2c$$

$$4,0 \cdot 10^{-11} = c \cdot (2c)^2 = 4c^3 \quad \Rightarrow \quad c = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-11}}$$

$$c \approx 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

V 1 litru roztoku může být maximálně rozpuštěno $2,1 \cdot 10^{-4}$ molu CaF_2

$$\text{tj. } 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 78 \text{ g} = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 16,4 \text{ mg } \text{CaF}_2$$

Močové kameny z oxalátu vápenatého

Nejčastější forma urolitiázy ve střední Evropě

Až 70% všech močových konkrementů

$$K_S (\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1,0 \cdot 10^{-9}$$

Dvě krystalové formy:

whewellit

kalciium-oxalát monohydrát

weddellit

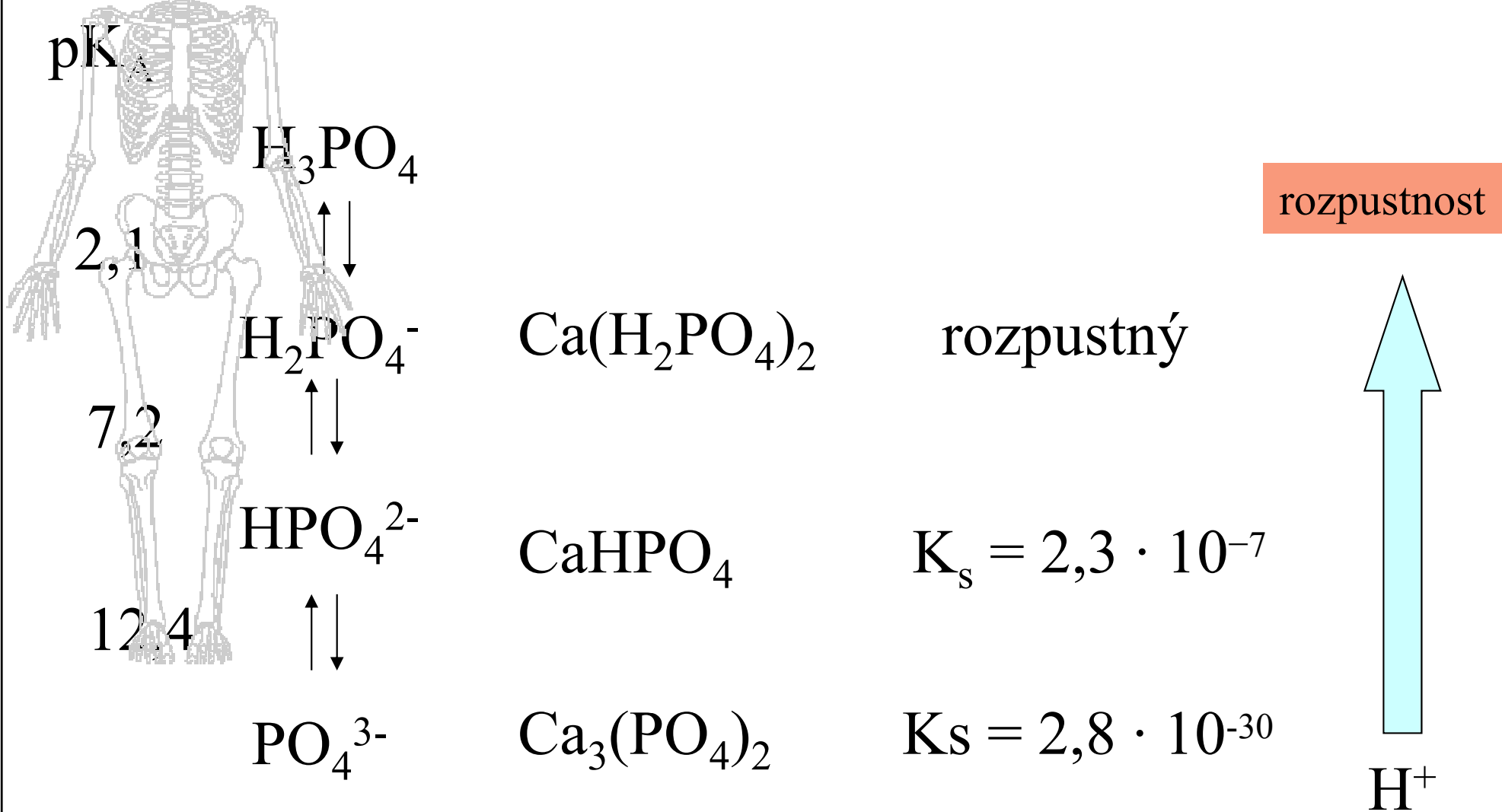
kalciium-oxalát dihydrát

Příčiny:

Zvýšená hladina Ca^{2+} v moči – hyperkalciurie (pro zvýšenou intestinální absorpci nebo porušenou renální tubulární zpětnou resorpci nebo nadměrnou mobilizaci z kostí).

Zvýšená hladina oxalátu v moči – hyperoxalurie. Často způsobena zvýšenou inestinální absorbcí oxalátů.

Rozpustnost fosforečnanů vápenatých ve vodě za různých hodnot pH



Rozpustnost se zvyšuje s klesajícím pH

Biologické apatity – součiny rozpustnosti in vitro

hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $K_s = 5.34 \times 10^{-59}$

fluorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ $K_s = 3.16 \times 10^{-60}$

oktakalciumfosfát $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$ $K_s = 2.0 \times 10^{-49}$

Obsaženy v kostech a zubech

Mineralizace tvrdých tkání: základním předpokladem je překročení součinu rozpustnosti

Ca^{2+} a PO_4^{3-}

Proč přílišné pití koka-koly
snižuje příjem vápníku?

