

Protolytické rovnováhy

Výpočty pH v různých systémech

Tabulka: Disociační konstanty kyselin (při 25°C).

Kyselina	pK _n	Kyselina	pK _n
adipová	4,42	hydrazinium	7,99
	5,41	hydroxylamonium	5,98
aminooctová	2,35	jablečná	3,458
	9,77		5,097
amonium	9,245	jantarová	4,207
anilinium	4,62		5,636
arsenitá	9,294	jodičná	0,848
benzoová	4,20	jodistá	1,55
boritá	9,237	kyanovodíková	9,22
citronová	3,128	monochloroctová	2,86 ⁺⁺
	4,761	mléčná	3,862
	6,396	mravenčí	3,752
diethylamonium	10,98	octová	4,756
ethylendiamintetraoctová (EDTA)	1,99 ⁺	propionová	4,874
	2,67 ⁺	pyridinium	5,18
	6,16 ⁺	sírová pK ₂	1,99
	10,26 ⁺	sulfan (sirovodíková)	7,07
ethylendiamonium	7,18		12,20
	9,96	siřičitá	1,764
fenol	9,98		7,205
fluorovodíková	3,17	šřavelová	1,25
fosforečná	2,16		4,285
	7,21	uhličitá	6,352
	12,32		10,329
ftalová	2,95	vinná	3,036
	5,41		4,366

⁺ pK_c pro $I = 0,1$ (20°C)

⁺⁺pK_c pro $I = 1,0$

Výpočty pH hydrolyzovatelných solí

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{HA}}}{c_A}}$$

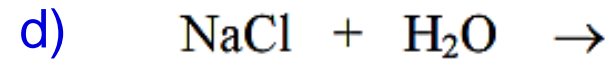
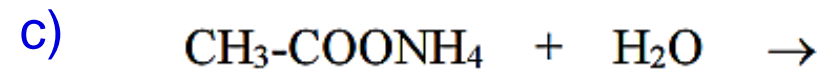
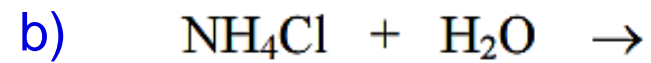
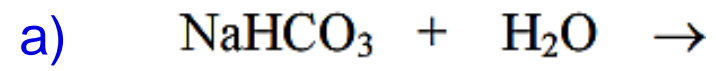
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_{\text{HA}} + \log c_A)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{HA}} \cdot c_A}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log(c_A \cdot \gamma)$$

Hydrolýza solí

– Doplňte produkty:



Výpočty pH hydrolyzovatelných solí

- **1.** Vypočtete pH roztoku octanu barnatého $0,03 \text{ mol l}^{-1}$.

Výpočty pH amfolytů

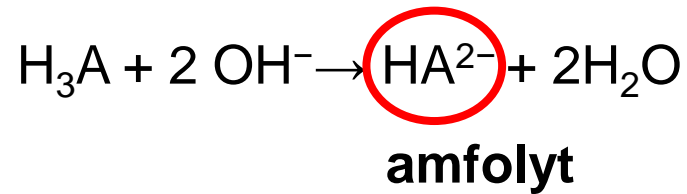
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

- **2.** Vypočtete pH Sørensenova základního "citranu", který v 1000 ml roztoku obsahuje 0,1 mol kyseliny citronové a 0,2 mol NaOH.
- **3.** Vypočtete pH směsi 20 ml 0,05 molárního ethylendiaminu a 40 ml 0,025 molární HCl.

Výpočty pH amfolytů

$$\begin{aligned} 2. \text{ pH} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_2} + \text{pK}_{a_3}) \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} (4,761 + 6,396) \\ \text{pH} &= \underline{5,58} \end{aligned}$$



s iontovou silou:

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2)$$

$\underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{HA}^{2-}} \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{Na}^+}$

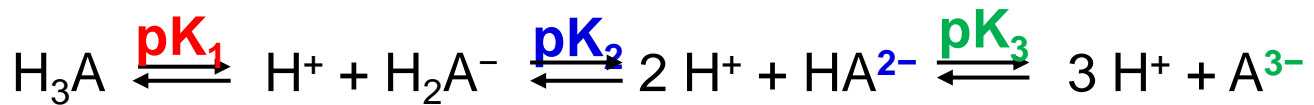
$$I = 0,3$$

$$\text{pH}_{\text{kor}} = \frac{1}{2} \left(4,761 - \frac{\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} \cdot 2 + 6,396 - \frac{\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} \cdot 3 \right)$$

$$\text{pH}_{\text{kor}} = \underline{4,69}$$

Pozor, iontová síla má velký význam.

pH Sørensenova základního "citranu" je 4,69.



Výpočty pH amfolytů

3. $n_{\text{en}} = 20 \cdot 0.05 = 1 \text{ mmol}$
 $n_{\text{HCl}} = 40 \cdot 0,025 = 1 \text{ mmol}$
 $\text{pOH} = \frac{1}{2} (14 - 7,18 + 14 - 9,96) = 5,43$
 $\text{pH} = 14 - 5,43 = \underline{\underline{8,57}}$

pH směsi je 8,57.

Výpočty pH tlumivých roztoků

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{w}} - \text{p}K_{\text{B}} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

4. Tlumivý roztok byl připraven částečným zneutralizováním 100 ml 0,1 molární kyseliny monochloroctové hydroxidem sodným koncentrace 0,05 mol l⁻¹. Jaké je pH směsi, byla-li kyselina zneutralizována z 25 %?

5. Jaké objemy 0,1M-NH₄OH a 0,1M-(NH₄)₂SO₄ je třeba smísit, abychom získali 100 ml tlumivého roztoku o pH 9,85?

Výpočty pH tlumivých roztoků

4. $n_{\text{HA}} = 0,1 \cdot 100 = 10 \text{ mmol}$
 $n_{\text{NaOH}} = 0,25 \cdot 10 = 2,5 \text{ mmol}$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{2,5}{0,05} = 50 \text{ ml}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = 2,865 + \log \frac{\frac{2,5}{150}}{\frac{7,5}{150}} = \underline{\underline{2,39}}$$

Výsledná směs má pH 2,39.

Výpočty pH tlumivých roztoků

5. $\text{pOH} = \text{pK}_B + \log \frac{c_{B^+}}{c_B}$

$$\text{pK}(\text{NH}_4^+) = 9,245$$

$$14 - 9,85 = 14 - 9,245 + \log \frac{0,1 \cdot 2 \cdot V}{0,1 (100 - V)}$$

$V \approx 11 \text{ ml } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ a } 89 \text{ ml } \text{NH}_4\text{OH}$

Je třeba smísit 11 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 89 ml NH_4OH .

Příklady k řešení

- **6.** Objem 0,7 ml čistého anilinu (hustota 1,027 g/ml) se zředí vodou na celkový objem 25 ml.
Jaké pH bude mít roztok?
- **7.** Objem 10 ml 3 % (m/m) kyseliny mléčné se doplní v odměrné baňce vodou na 250 ml.
Jaké pH bude mít roztok?

Řešení př. 6

$$V_{\text{anilinu}} = 0,7 \text{ ml}$$

$$\rho_{\text{anilinu}} = 1,027 \text{ g/ml}$$

$$V_{\text{celkový}} = 25 \text{ ml}$$

$$pK_a = 4,62$$

pH?

$$m = \rho \cdot V = 1,027 \cdot 0,7 = 0,7189 \text{ g}$$

$$n = m/M = 0,7189/93,13 = 0,0077193 \text{ mol}$$

$$c = n/V_{\text{celk.}} = 0,0077193/0,025 = \underline{0,30877 \text{ mol/l}}$$

$$pOH = 0,5 \times (9,42 - \log 0,30877) = \underline{4,97}$$

$$pH = 14 - 4,97 = \underline{9,03}$$

Roztok bude mít pH 9,03.

Řešení př. 7

$$\text{pK}_a = 3,862$$

$$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90,08 \text{ g/mol}$$

$$V = 10 \text{ ml} = 10 \text{ g}$$

$$V = 250 \text{ ml} \rightarrow 0,25 \text{ l}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow 100\% \dots\dots 10 \text{ g} \uparrow \\ \underline{3\% \dots\dots\dots m} \\ m = (3 \cdot 10) / 100 = 0,3 \text{ g} \end{array}$$

$$n = m/M = 0,3/90,08 = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c = n/V = 3,33 \cdot 10^{-3} / 0,25 = \underline{0,01332 \text{ mol/l}}$$

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{pK}_a - \log c) = 0,5 \cdot [3,862 - \log(0,01332)] = \underline{\underline{2,86}}$$

Naředěná kyselina mléčná bude mít pH 2,86.