Roztoky, pH

Aktivita, iontová síla, kyseliny a zásady, pH

3. prosince 2017

Aktivita roztoku

- Popisuje reálné chování roztoku. Na rozdíl od ideálního roztoku, se v reálném roztoku částice navzájem ovlivňují.
- Aktivita jakékoliv čisté látky v kondenzovaném stavu (kapalina nebo pevná látka) je jednotková.
- Aktivita plynu závisí na jeho parciálním tlaku, obvykle se označuje jako **fugacita**.
- $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
- μ_i - chemický potenciál, μ_i^0 - standardní chemický potenciál
- Ativitu lze vyjádřit jako součin molární koncentrace a aktivitního koeficientu
- $a = \gamma c$
- Aktivitní koeficient je úměrný náboji iontů v roztoku a iontové síle roztoku

Aktivita roztoku

Iontová síla roztoku

- $log\gamma = -0,509z^2\sqrt{I}$
- I - iontová síla roztoku - popisuje množství iontů v roztoku
- $I = \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{n} c_i z_i^2$
- c_i - molalita; z_i - náboj; 0,509 – konstanta pro vodné roztoky při 25 °C

Aktivita roztoku

Střední aktivitní koeficienty ve vodných roztocích při 25 °C

$c_m[mol.kg^{-1}]$	0,1	1,0	4,0	10,0
HCl	0,796	0,809	1,762	10,44
NaOH	0,766	0,678	0,903	3,52
KOH	0,798	0,756	1,352	6,22
H_2SO_4	0,265	0,130	0,171	0,553
$AgNO_3$	0,734	0,429	0,210	
$Ca(NO_3)_2$	0,48	0,35	0,42	

VOHLÍDAL, Jiří. Chemické tabulky. Praha: SNTL, 1982.

Kyseliny a zásady

- Arrheniova teorie - kyseliny jsou látky, které ve vodném roztoku uvolňují ion H^+, resp. H_3O^+, zásady uvolňují OH^-
- Brønstedova teorie - kyseliny jsou donory protonů, zásady jejich akceptory
- Lewisova teorie - kyseliny jsou akceptorem elektronových párů, zásady donorem
- $\underset{\text{zásada}}{|NH_3} + \underset{\text{kyselina}}{BF_3} \longrightarrow NH_3{-}BF_3$

Kyseliny a zásady

- Silné kyseliny a zásady - zcela disociují
- $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$
- Slabé kyseliny a zásady - disociují pouze z části
- $CH_3COOH + H_2O \overset{pK_a}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + CH_3COO^-$
- $NH_3 + H_2O \overset{pK_b}{\rightleftharpoons} OH^- + NH_4^+$
- pK_a, pK_b - disociační konstanta
- $K_a = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]}; K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$
- $pK_a = -logK_a; pK_b = -logK_b$

Kyselina	pK_a
Fenol	10
HF	3.2
HCl	-7

Kyseliny a zásady

Konjugované páry kyselina a zásad

- Liší se o H^+
- $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- $HCl \longrightarrow Cl^-$
- $H_2O \longrightarrow H_3O^+$
- Konjugovaná zásada k silné kyselině je slabá
- Konjugovaná kyselina k slabé zásadě je silná

Autoionizace vody

- Voda je amfoterní, chová se jako kyselina i zásada
- $2\,H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
- Iontový součin vody - $K_w = [H^+][OH^-] = 1.10^{-14} mol.dm^{-3}$
- $pK_w = -logK_w = 14$
- Pro konjugovaný pár kyselina-zásada platí: $K_aK_b = K_w; pK_a + pK_b = pK_w$

Kyseliny a zásady

pH a pOH

- $pH = -\log\ a_{H_3O^+} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$
- $pOH = -\log\ a_{OH^-} = -\log[\mathrm{OH^-}]$
- $\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = 14{,}00$
- $\mathrm{pH} < 7$ - roztok je kyselý
- $\mathrm{pH} = 7$ - roztok je neutrální
- $\mathrm{pH} > 7$ - roztok je zásaditý

pH	pOH	$[\mathrm{H^+}]$	$[\mathrm{OH^-}]$
0	14	1,0	10^{-14}
2	12	0,01	10^{-12}
4	10	0,0001	10^{-10}
6	8	10^{-6}	10^{-8}
8	6	10^{-8}	10^{-6}
10	4	10^{-10}	0,0001
12	2	10^{-12}	0,01
14	0	10^{-14}	1,0

Silné kyseliny a zásady

- $pH = -\log[\mathrm{H}^+] = -\log\ c_{kys} = 14 + \log\ c_{zas}$
- pH = 14 - pOH

Slabé kyseliny a zásady

- $[\mathrm{H}^+] = \sqrt{K_a[HA]_0}$
- $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log c_{kys}$
- $pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log c_{zas}$

Soli silné kyseliny i zásady

- $\mathrm{NaCl} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{Na^+} + \mathrm{Cl^-} + \mathrm{H_2O}$
- $\mathrm{KNO_3} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{K^+} + \mathrm{NO_3^-} + \mathrm{H_2O}$
- Nedochází k ovlivnění $[\mathrm{H}^+]$ ani $[\mathrm{OH}^-]$

Soli slabé kyseliny nebo slabé zásady

- $NH_4NO_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^- + NH_3 + H^+$
- $pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_b + \log c)$

- $NaF + H_2O \longrightarrow Na^+ + F^- + HF + OH^-$
- $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log c)$

- $NH_4F + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + F^- + NH_3 + H^+ + HF + OH^-$
- $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$

Příklad

- $pK_a(\mathrm{HF}) = 3,17$
- $pK_b(\mathrm{NH_3}) = 4,75$
- $pH = 7 + \frac{1}{2}(3,17 - 4,75) = 6,21$

Kyseliny a zásady

Pufry, tlumivé (ústojné) roztoky

- Jde o směs slabé kyseliny a její soli nebo slabé zásady a její soli
- Příkladem je např. acetátový pufr - směs kyseliny octové a octanu sodného
- Rovnováhy v pufru lze popsat rovnicemi
- $CH_3COOH + H_2O \longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$
- $CH_3COONa + H_2O \longleftrightarrow CH_3COOH + Na^+ + OH^-$
- Přídavkem kyseliny vzniknou molekuly kyseliny octové, přídavkem zásady ionty octanu. pH roztoku se nezmění.
- $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$
- $pH = 14 - pK_b + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$

Pufr	Složení	Rozsah pH
Acetátový	CH_3COOH/CH_3COONa	3,8 - 5,8
Fosfátový	NaH_2PO_4/Na_2HPO_4	6,2 - 8,2
Borátový	$H_3BO_3/Na_2B_4O_7$	8,25 - 10,25

Kyseliny a zásady

Příklad výpočtu pH slabé kyselina

Jaké je pH 0,2 M kyseliny octové, $pK_a = 4{,}76$?

$CH_3COOH \longleftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4.76} = 0,000017$

$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x.x}{0{,}2-x}$

Dosadíme za K_a a upravíme získaný výraz, čímž dostaneme kvadratickou rovnici:

$x^2 + 0,000017x - 0,0000034 = 0$

Kvadratickou rovnici vyřešíme pomocí diskriminantu:

$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2-4ac}}{2a} = \frac{-0{,}000017 \pm \sqrt{0{,}000017^2 - 4.1.(-0{,}0000034)}}{2.1}$

Ze dvou vypočítaných kořenů zvolíme ten kladný, koncentrace totiž nemůže být záporná.

$x = 0,0018$

$pH = -log[H^+] = -log 0,018 = 2,74$