

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
- ▶ Aktivitu 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

- ▶ $\log \gamma = -0,509 z^2 \sqrt{I}$
- ▶ 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

$c_m [mol \cdot kg^{-1}]$	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 ₂ SO 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.

- ▶ 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
- ▶
$$\begin{array}{ccc} |\text{NH}_3 + \text{BF}_3 & \longrightarrow & \text{NH}_3-\text{BF}_3 \\ \text{zásada} & \text{kyselina} & \end{array}$$

Kyseliny a zásady

- ▶ Silné kyseliny a zásady - zcela disociují
- ▶ $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- ▶ $\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- ▶ Slabé kyseliny a zásady - disociují pouze z části
- ▶ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{pK_a} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- ▶ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{pK_b} \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$
- ▶ pK_a, pK_b - disociační konstanta
- ▶ $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}; K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$
- ▶ $pK_a = -\log K_a; pK_b = -\log K_b$

Kyselina	pK_a
Fenol	10
HF	3.2
HCl	-7

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 - $K_w = [H^+][OH^-] = 1.10^{-14} mol.dm^{-3}$
- ▶ $pK_w = -\log K_w = 14$
- ▶ Pro konjugovaný pár kyselina-zásada platí:
 $K_a K_b = K_w; pK_a + pK_b = pK_w$

Kyseliny a zásady

pH a pOH

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

pH	pOH	$[H^+]$	$[OH^-]$
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

Kyseliny a zásady

Výpočet pH

Silné kyseliny a zásady

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

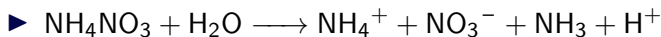
Slabé kyseliny a zásady

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

Soli silné kyseliny i zásady

- ▶ $NaCl + H_2O \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$
- ▶ $KNO_3 + H_2O \longrightarrow K^+ + NO_3^- + H_2O$
- ▶ Nedochozí k ovlivnění $[H^+]$ ani $[OH^-]$

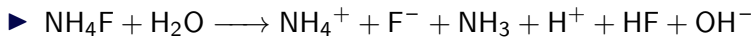
Soli slabé kyseliny nebo slabé zásady



▶ $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \log c)$



▶ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log c)$



▶ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}K_b)$

Příklad

▶ $\text{p}K_a(\text{HF}) = 3,17$

▶ $\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4,75$

▶ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(3,17 - 4,75) = 6,21$

Kyseliny a zásady

Pufry, tlumivé (ústojné) roztoky

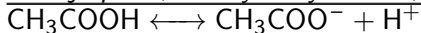
- ▶ Jde o směs slabé kyseliny a její soli nebo slabé zásady a její soli
- ▶ Příkladem je např. acetátový pufr - směs kyseliny octové a octanu sodného
- ▶ Rovnováhy v pufru lze popsat rovnicemi
- ▶ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- ▶ $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- ▶ Přídavkem kyseliny vzniknou molekuly kyseliny octové, přídavkem zásady ionty octanu. pH roztoku se nezmění.
- ▶ $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
- ▶ $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$

Pufr	Složení	Rozsah pH
Acetátový	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	3,8 - 5,8
Fosfátový	$\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,2 - 8,2
Borátový	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	8,25 - 10,25

Kyseliny a zásady

Příklad výpočtu pH slabé kyselina

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



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

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot x}{0,2-x}$$

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

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

Kvadratickou rovnici vyřešíme pomocí diskriminantu:

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

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

$$x = 0,0018$$

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