

# ELEKTROCHÉMIA



**Homogénne procesy** – prebiehajúce v roztoku (bez elektród a bez prúdu)

- a) rovnovážne** - rozpúšťanie a solvatácia, elektrolytická disociácia a asociácia iónov, aktivitný koeficient, slabé a silné elektrolyty
- b) nerovnovážne** - chemické reakcie a transport látky, elektrického náboja a tepelnej energie, vodivosť



**Heterogénne procesy** – interakcie medzi elektródou a roztokom

- a) rovnovážne** – na fázovom rozhraní sa ustáli rovnováha - potenciál elektródy, dvojvrstva, galvanický článok
- b) nerovnovážne** – na elektródy vložíme prúd, elektrolýza, elektródová kinetika

# HOMOGÉNNE ROVNOVÁŽNE PROCESY



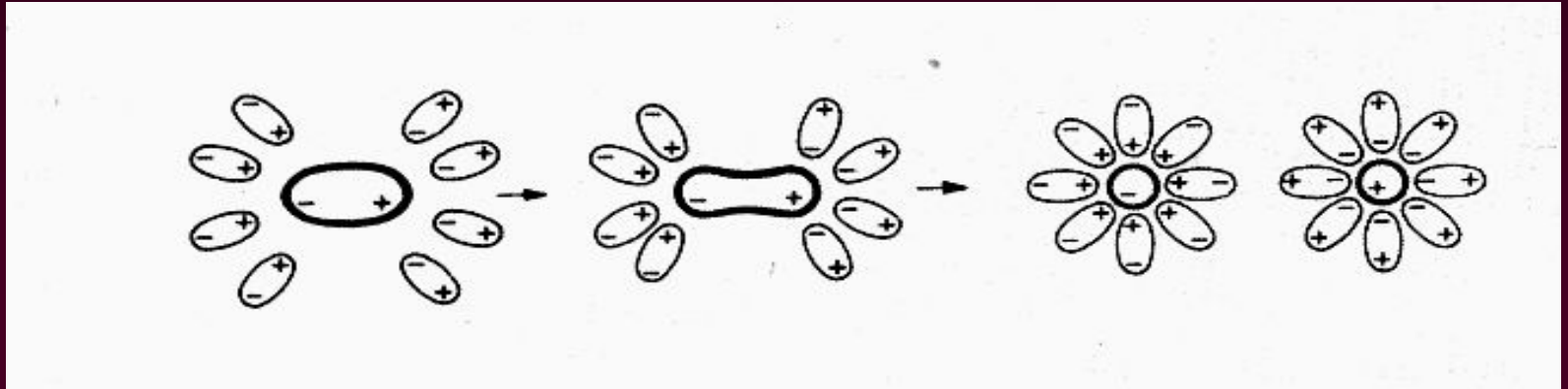
**Roztok** - homogénna sústava, skladajúca sa najmenej z dvoch zložiek, ktorých pomer sa môže plynulo meniť v určitom rozsahu

**Zložky roztoku** - rozpúšťadlo a rozpustené látky

**Elektrolyt** - látka, ktorá je v roztoku alebo v tavenine aspoň čiastočne prítomná vo forme nabitých častíc – iónov

# Elektrolytická disociácia

- rozpad elektroneutrálnych molekúl na elektricky nabité ióny

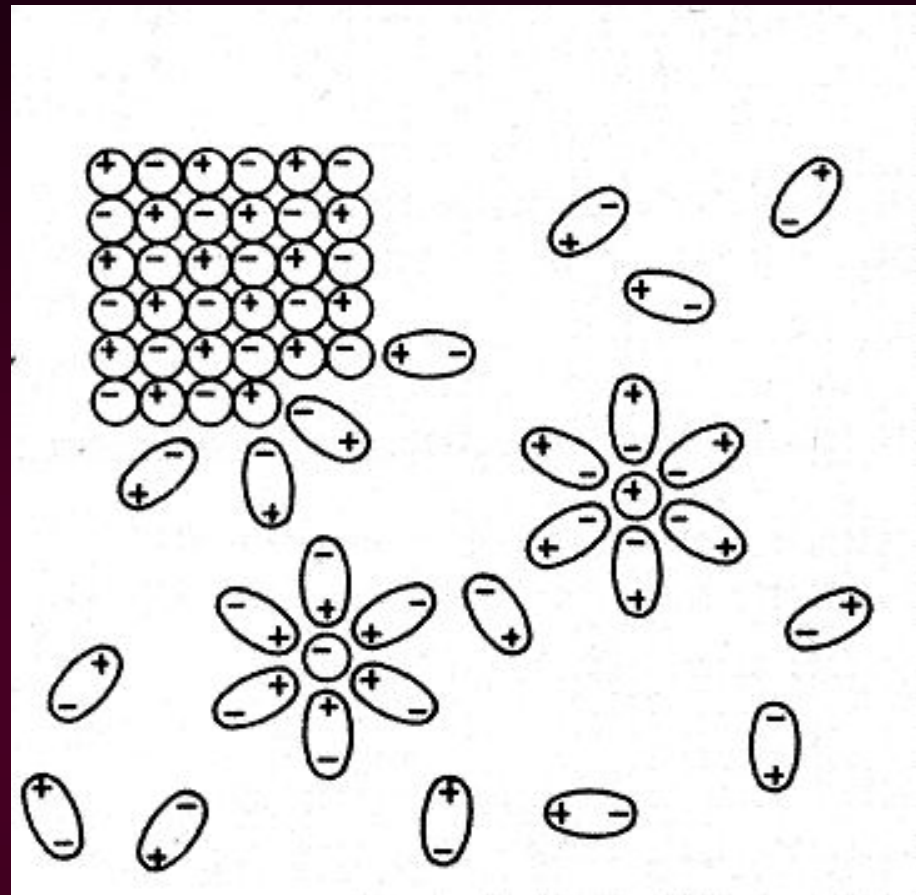


**Silné elektrolyty** - elektrolyty, ktoré sú v roztoku prítomné výhradne vo forme svojich iónov, t.j. sú úplne disociované

**Slabé elektrolyty** - elektrolyty, ktoré sú prítomné vo forme iónov aj vo forme molekúl

## Rozpúšťanie tuhých látok:

- **deštrukcia mriežky**  
rozpúšťanej látky
- **solvatácia/hydratácia**  
iónov – obaľovanie  
vzniknutých častíc  
molekulami  
rozpúšťadla/vody



Zmena Gibbsovej voľnej energie spojená s rozpúšťaním:

$$\Delta G_{rozp} = \Delta G_{deštr} + \Delta G_{solv}$$

- ak je  $\Delta G < 0$ , látka sa rozpúšťá **samovoľne**

## Veličiny ovplyvňujúce rozpúšťanie :

### V tuhej látke

- povaha väzby
  - iónová
  - kovalentná
    - polárna
    - nepochárna
  - koordináčná
- pevnosť väzby
- pevnosť kryštalovej mriežky

## V rozpúšťadle

- *dipólový moment*,  $\mu$  – vyjadruje polaritu molekúl
- *relatívna permitivita*,  $\epsilon_r$  – ( $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , kde  $\epsilon$  je permitivita prostredia a  $\epsilon_0$  je permitivita vákua)
  - charakterizuje elektrické vlastnosti rozpúšťadla
  - predstavuje priepustnosť rozpúšťadla pre prechod elektrickej sily vzhľadom na priechodnosť vo vákuu
- *donorné číslo*,  $DN$  – schopnosť dávať elektrónový pár
  - charakterizuje nukleofilné vlastnosti rozpúšťadiel
- *akceptorné číslo*,  $ACN$  – schopnosť prijímať elektrónový pár
  - charakterizuje elektrofilné vlastnosti rozpúšťadla

**Stérické faktory** - vzájomná veľkosť molekúl rozpúšťadla a iónov rozpúšťanej látky, štruktúra

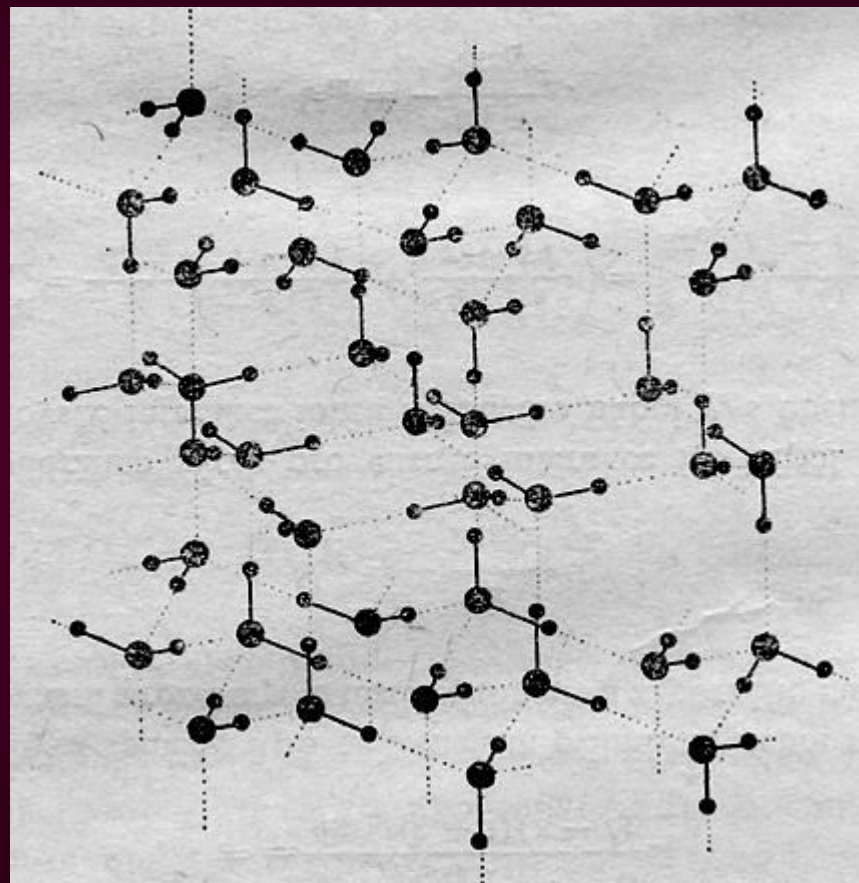
# Typy interakcií v roztokoch elektrolytov

## I. ROZPÚŠŤADLO – ROZPÚŠŤADLO

- vzájomné interakcie molekúl rozpúšťadla
- interakcia je tým väčšia, čím je rozpúšťadlo polárnejšie

Molekuly polárnych látok sa v roztoku organizujú, štrukturalizujú

– vodíkové mostíky



V kvapalnej vode existujú zhluky molekúl so štruktúrou ľadu, ktoré sa neustále rozpadávajú a znova vytvárajú

## II. ROZPÚŠŤADLO – LÁTKA

- interakcie medzi rozpustenou látkou a rozpúšťadlom

### *a) bornovská elektrostatická interakcia*

- pri rozpúšťaní sa ióny od seba oddávajú a prechádzajú z kryštálovej mriežky do roztoku, pričom prekonávajú príťažlivé Coulombove sily

### *b) chemické interakcie*

- vodíkové väzby
- donorno-akceptorné väzby (tvorba  $\pi$  komplexov)



***Solvatačné/hydratačné číslo,  $h$***  - počet molekúl rozpúšťadla/vody, permanentne spojených s príslušným iónom (t.j. počet molekúl rozpúšťadla v primárnej a sekundárnej vrstve spolu)

- charakterizuje celkovú interakciu iónu s rozpúšťadlom

Oblasť bezprostredného okolia iónu charakterizuje

***primárne solvatačné číslo*** - počet molekúl rozpúšťadla v primárnej solvatačnej vrstve

# Schematické znázornenie čiastočne porušenej štruktúry vody:

1 – ión

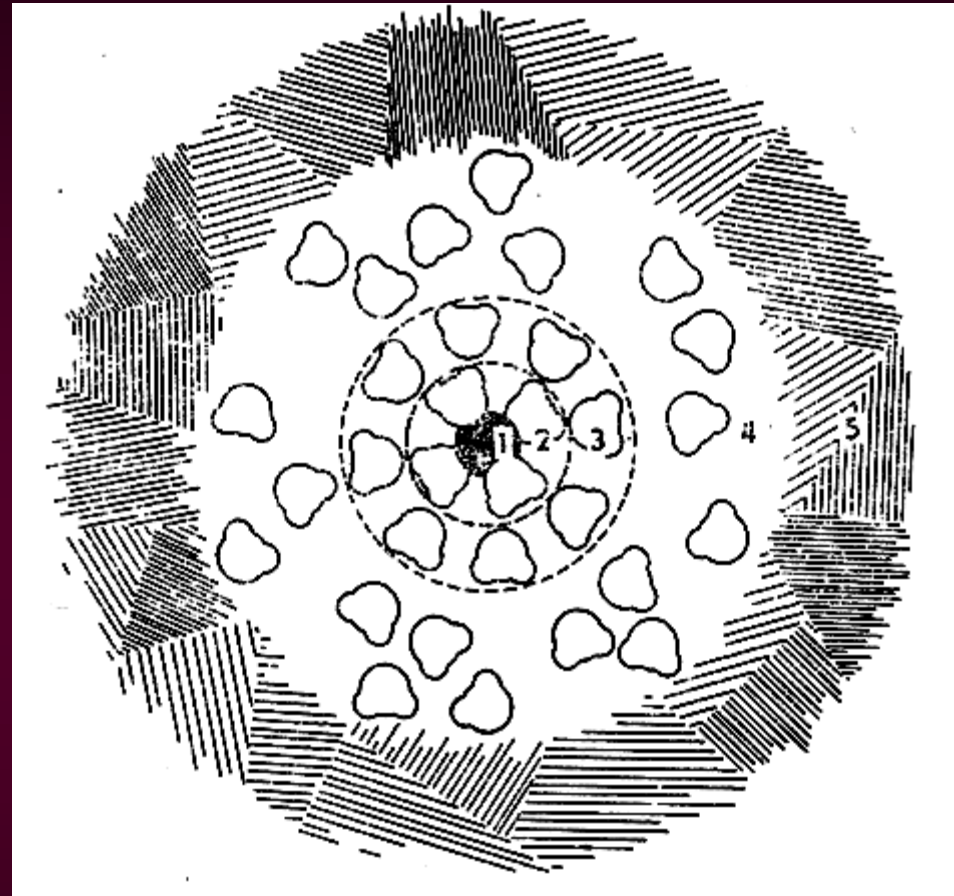
2 – primárna  
hydratačná vrstva

3 – sekundárna  
hydratačná vrstva

4 - dezorganizovaná  
voda

5 – voda s pôvodnou  
štruktúrou

2, 3 a 4 tvoria solvátový obal



- porušenie štruktúry rozpúšťadla má za následok nárast hodnoty  $\Delta S$  sústavy a teda pokles  $\Delta G$

### III. IÓN – IÓN

- v málo polárnom rozpúšťadle je uprednostnená interakcia iónov navzájom pred solvatáciou – **asociácia iónov**
- vznikajú iónové páry ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) alebo triplety ( $\text{Na}^+\text{ClNa}^+$ )
- tvorba iónových párov spôsobuje zníženie vodivosti roztoku a nižšiu „aktivitu“ než odpovedá počtu iónov

# Aktivita a aktivný koeficient

Roztoky elektrolytov, v ktorých sa uplatňujú coulombovské interakcie sa nesprávajú ideálne

– **koncentrácia  $c_i$**  je korigovaná **aktivitným koeficientom  $\gamma_i$**

Aktivita

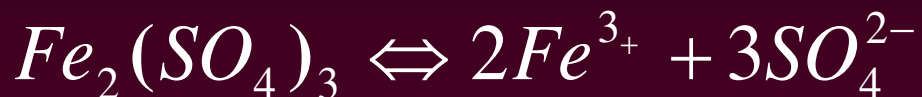
$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

- pri nekonečnom zriedení  $\gamma_i \rightarrow 1$

## V roztokoch slabých elektrolytov - elektrolytická disociácia



napr.



*Stredná aktivita*

$$a_{\pm} = \left( a_{z_+}^{\nu_+} \cdot a_{z_-}^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}}$$

*Stredná molarita*

$$c_{\pm} = \left( c_{z_+}^{\nu_+} \cdot c_{z_-}^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}}$$

## *Stredný aktivitný koeficient*

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_{z_+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{z_-}^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}}$$

**pre  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$**

$$\gamma_{\pm}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \left( \gamma_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3 \right)^{\frac{1}{5}}$$

**pre  $\text{NaCl}$**

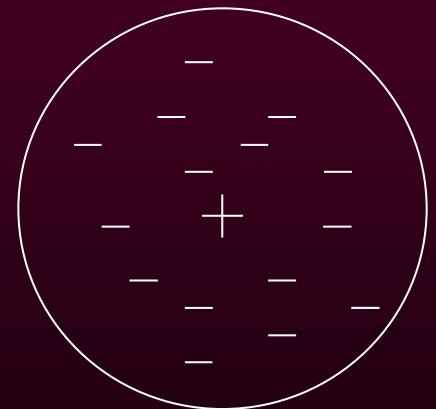
$$\gamma_{\pm}(\text{NaCl}) = \left( \gamma_{\text{Na}^{1+}}^1 \cdot \gamma_{\text{Cl}^{1-}}^1 \right)^{\frac{1}{2}}$$

# Debyeova-Hückelova teória silných elektrolytov

Pri nízkych koncentráciách roztokov elektrolytov platí Debyeova-Hückelova teória – zanedbáva všetky typy interakcií okrem elektrostatickej

V nekonečne zriedenom roztoku sa ióny navzájom neovplyvňujú, ich elektrické pole je pole veľmi vzdialených **bodových nábojov**, roztok sa správa ideálne

Debye a Hückel - okolo každého iónu sa vytvorí **gul'ovitá atmosféra iónov**, v ktorej prevládajú ióny s nábojom opačného znamienka, než má centrálny ión



Iónovú atmosféru je možné nahradiť nábojom vo vzdialenosti  $\kappa^{-1}$  od centrálného iónu – *efektívny polomer iónovej atmosféry*

Platí

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}}$$

$N_A$  je Avogadr. konšt.  
 $k$  je Boltzmann. konšt.

$I$  je *iónová sila roztoku*

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$



- kde  $c_i$  je molárna koncentrácia iónu druhu  $i$ ,  $z_i$  je nábojové číslo tohto iónu



Pre veľmi zriedené roztoky,  $I < 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  je *stredný aktivitný koeficient* daný *Debyeovým – Hückelovým limitným vzťahom*

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_+ z_- \sqrt{I} \quad \Rightarrow$$

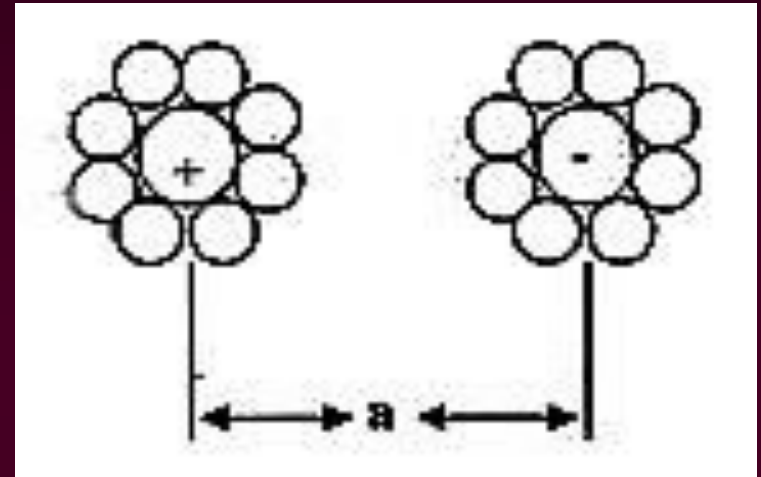
- konštanta  $A$  má pre vodu pri teplote  $25^\circ\text{C}$  po vyčíslení ostatných konštánt hodnotu

$$A = \frac{e^3 (N_A)^{\frac{1}{2}}}{\ln 10 \cdot 4\pi \sqrt{2} \cdot (\epsilon kT)^{\frac{3}{2}}} = 0,509 \quad \text{dm}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$$

Pri zvýšení koncentrácie je nutné uvažovať **rozmer iónu**

*Efektívny priemer iónu,  $a$*  - stredná vzdialenosť na ktorú sa k centrálnemu iónu môžu priblížiť stredy iných iónov

$a$  - súčet polomerov  
katiónu a aniónu  
- jeho individuálne  
meranie nie je možné



Vo veľmi zriedených roztokoch  $\kappa^{-1} \gg a$ , v koncentrovanejších je  $\kappa^{-1}$  porovnateľné alebo aj menšie ako  $a$

Pre roztoky s  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3} < I < 0,03 \text{ mol.dm}^{-3}$  je **stredný aktivitný koeficient** daný ***McInnesovým* vzt'ahom**

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad \Rightarrow$$

- konštanta  $B$  má pre vodu pri teplote  $25^{\circ}\text{C}$  po vyčíslení ostatných konštánt hodnotu

$$B = \left( \frac{2e^2 N_A}{\varepsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}} = 3,286 \quad \text{dm}^{\frac{3}{2}}.\text{mol}^{-\frac{1}{2}}.\text{nm}^{-1}$$

Pri ďalšom zvýšení koncentrácie,  $I > 0,03 \text{ mol.dm}^{-3}$  je nutné uvažovať aj **interakcie medzi iónom a rozpúšťadlom**  $\Rightarrow$  *vysol'ovací efekt*

- ióny navzájom tiež interagujú - iónové páry

Tieto vplyvy koriguje *Robinsonov-Stokesov vzťah* pre **stredný aktivitný koeficient**

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + CI \quad \Rightarrow$$

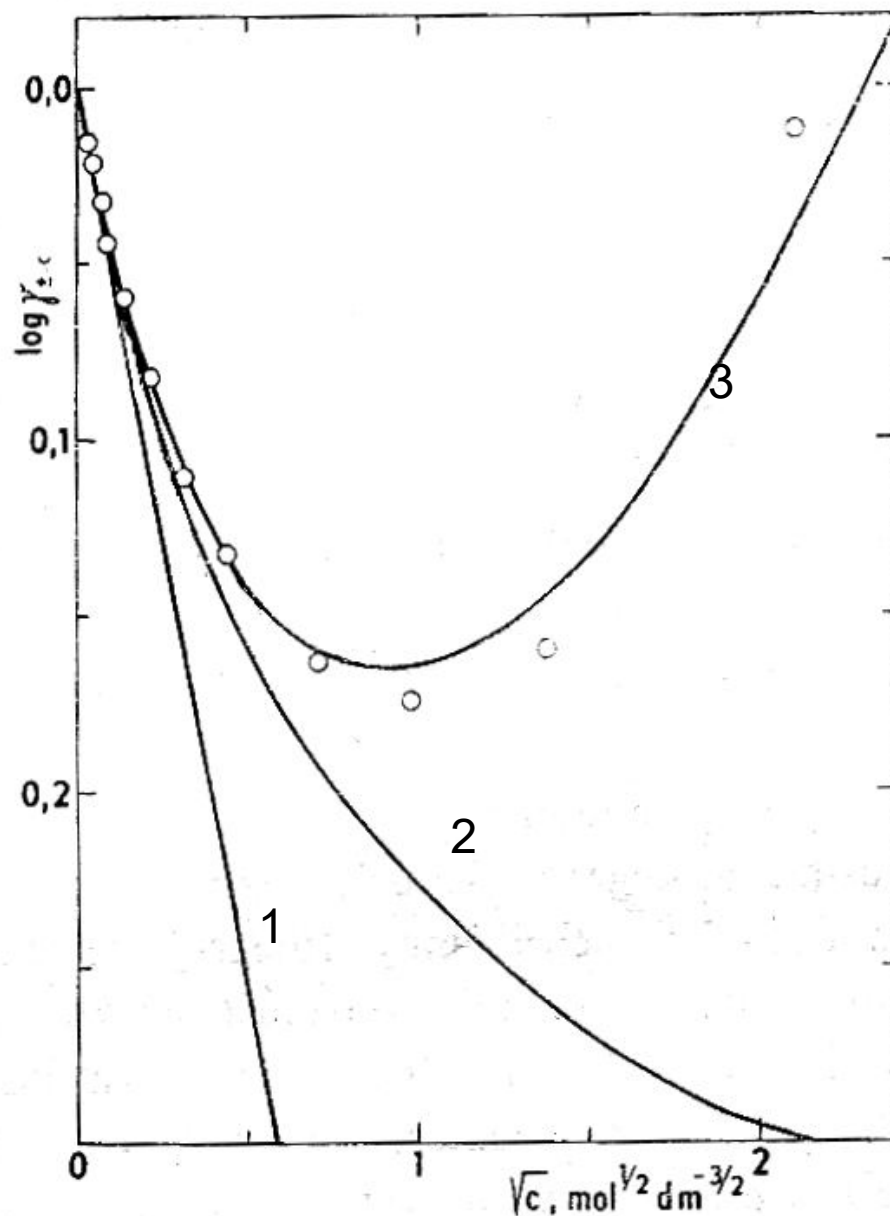
- kde  $C$  je empirická konštanta závislá na charaktere iónov a rozpúšťadla

**Robinson a Stokes** vyjadrili vzťah pre **stredný aktivitný koeficient** pre solvatované ióny

$$\log \gamma_{\pm} = \underbrace{\frac{-A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}}_{\text{interakcie ión-ión}} - \underbrace{\frac{h}{n_{el}} \log a_v + \log \frac{n_v + n_{el}}{(n_v - h) + n_{el}}}_{\text{interakcie ión-rozpúšťadlo}}$$

interakcie **ión-ión**

interakcie **ión-rozpúšťadlo**



**Závislosť aktivného  
koeficientu  
 $\gamma_{\pm, c}$  NaCl vo vodnom  
roztoku  
na molárnej  
koncentracii  $c$  pri  $25^\circ\text{C}$   
podľa:**

- 1 – Debye-Hückelovho  
limitného vzťahu**
- 2 – McInnesovho  
vzťahu**
- 3 – Robinsonovho-  
Stokesovho vzťahu**
- o – experimentálne  
body**

# ROVNOVÁHY V ROZTOKOCH ELEKTROLYTOV

## Teória kyselín a zásad

### Arrhéniova teória

**Kyseliny** - látky obsahujúce atóm H, pri disociácii vo vodnom roztoku sú schopné uvoľňovať  $\text{H}^+$



**Zásady** - látky obsahujúce OH skupinu, pri disociácii vo vodnom roztoku sú schopné uvoľňovať  $\text{OH}^-$



**Neutralizácia** -



## Brönstedova a Lowryho teória

**Kyseliny** - látky schopné odovzdať iným molekulám alebo iónom protón  $H^+$  (*protóndonory*)

**Zásady** - molekuly alebo ióny schopné prijímať protón  $H^+$  (*protónakceptory*)

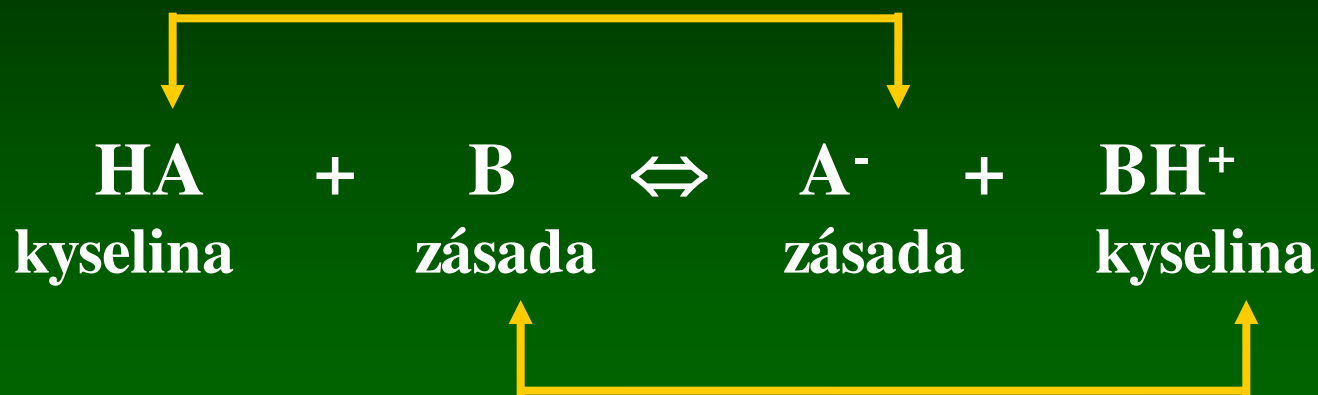
Pri acidobázických dejoch nastáva výmena protónov medzi reagujúcimi látkami  $\Rightarrow$  **protolytické reakcie**



- kyseliny a zásady sú **protolyty**



## konjugované páry



### *Amfolyty:*

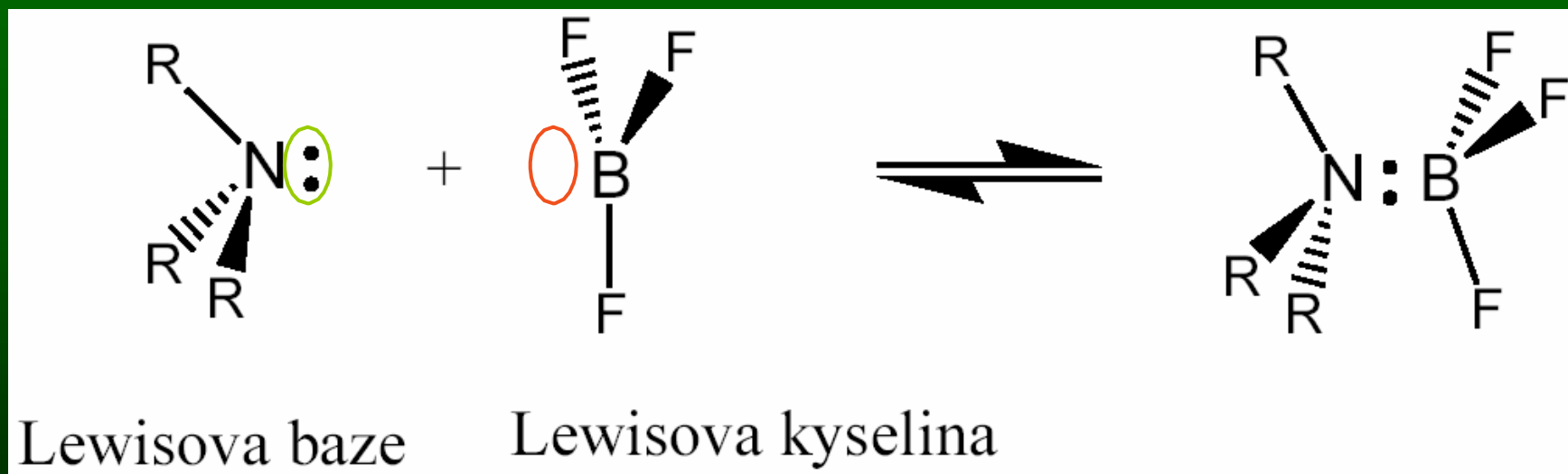
- môžu sa chovať ako kyseliny aj ako zásady ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )
- ich charakteristickou vlastnosťou je *autoprotolýza* - výmena protónu medzi molekulami látky



# Lewisova teória

**Kyseliny** - látky s neúplne obsadeným vonkajším orbitálom, schopné prijímať elektrónové páry od iných látok (elektrónakceptory)

**Zásady** - látky s voľným elektrónovým párom, schopné odovzdávať elektrónové páry iným látkam (elektróndonory)



Na základe afinity k protónom rozoznávame rozpúšťadlá:

Aprotné - nie sú schopné ani prijať, ani uvoľniť protón - nepolárne rozpúšťadlá, napr. benzén,  $\text{CCl}_4$ , chloroform, chlórbenzén

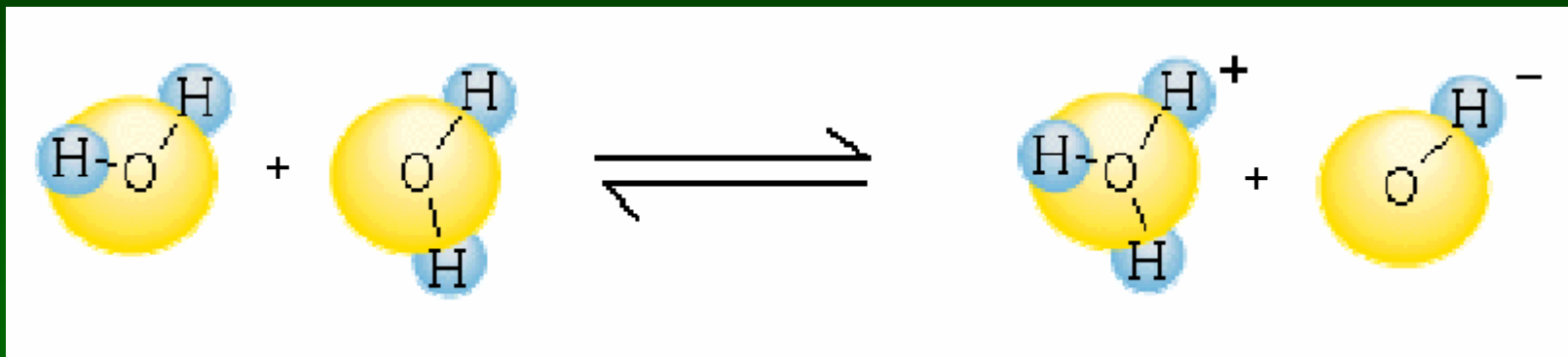
Amfiprotné - môžu byť aj donormi aj akceptormi protónov, podliehajú autoprotolýze

Protofilné - dobré akceptory protónu, ale nie sú schopné uvoľňovať protón, majú výrazne zásadité vlastnosti, napr. pyridín, éter, acetone, dietyléter, tetrahydrofurán, dioxin, dimetylsulfoxid a pod.

Protogénne - veľmi ľahko uvoľňujú protón, ale nie sú schopné ho prijať (napr. bezvodá  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

## Iónový súčin vody

Vo vode dochádza k slabej disociácii jej molekúl na ióny:



Disociačná konštanta vody  $K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$

Iónový súčin vody:

$$K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_v \Rightarrow K_v = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$$

**Iónový súčin vody** ( $I \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 1$ ):

$$K_V = c_{H^+} c_{OH^-}$$

Vo vode vzniká disociáciou molekúl vody rovnaký počet vodíkových a hydroxidových iónov, takže platí:

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_V}$$

Pri 25 °C:  $K_V = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$

$\Rightarrow$  vo vode  $c_{H^+} = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

$\Rightarrow$  disociačný stupeň  $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$

Vo vode je  $C_{H^+} = C_{OH^-} \Rightarrow$  roztok považujeme za

- *neutrálny*, keď  $a_{H^+} = a_{OH^-}$

- *kyslý*, keď  $a_{H^+} > a_{OH^-}$

- *zásaditý*, keď  $a_{H^+} < a_{OH^-}$

*pH roztoku*

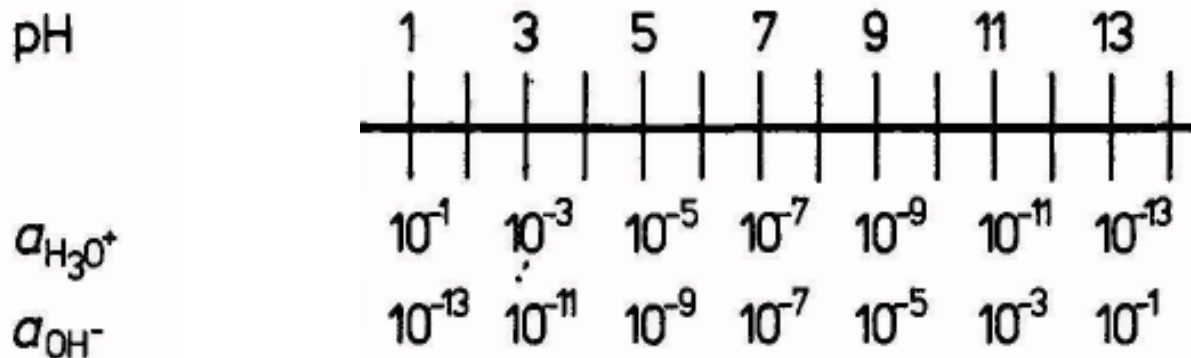
$$pH = -\log a_{H^+}$$

*pOH roztoku*

$$pOH = -\log a_{OH^-}$$

$$pK_v = -\log K_v = -\log 10^{-14} = 14 \quad pH + pOH = 14$$

- v neutrálných roztokoch je  $\text{pH} = 7$
- v kyslých roztokoch je  $\text{pH} < 7$
- v zásaditých roztokoch je  $\text{pH} > 7$



# Disociačné konštanty kyselín a zásad

Elektrolytická disociácia kyselín vo vode je vratný proces  
 $\Rightarrow$  ustálenie disociačnej rovnováhy



Rovnovážna konštantá tejto reakcie - **disociačná konštantá** elektrolytu

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

**Konštantá acidity** (termodynamická kyslá disociačná konštantá) kyseliny HA

$$K_A(\text{HA}) = K_a a_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow$$

$$K_A(\text{HA}) = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$



## Elektrolytická disociácia zásady B vo vode



**Konštanta bážicity** (termodynamická bážická disociačná konštanta) zásady B

$$K_B(\text{B}) = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$$

- hodnoty disociačných konštánt sú mierou sily daného elektrolytu

**Silné kyseliny a zásady** -  $K_A(\text{HA})$  resp.  $K_B(\text{B}) > 10^{-3}$   
(napr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ )

**Slabé kyseliny a zásady** -  $K_A(\text{HA})$ ,  $K_B(\text{B}) = 10^{-3}$  až  $10^{-9}$   
(napr. kyselina benzoová,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ )

**Veľmi slabé kyseliny a zásady** -  $K_A(\text{HA})$ , resp.  $K_B(\text{B}) < 10^{-9}$   
(napr. voda,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

Na porovnanie sily kyselín a zásad sa používajú - záporné dekadické logaritmy disociačných konštánt

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b$$

**Pre konjugovaný pár**, napr.  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_4^+$  platí:

$$K_b K_a = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}} = a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_V$$

$$pK_b + pK_a = pK_V = 14$$

## Výpočet pH kyselín a zásad

**Silná kyselina** - úplná disociácia  $\Rightarrow$

koncentrácia  $\text{H}^+$  iónov = celková koncentrácia kyseliny

$$\text{pH} = -\log a_{\text{r},\text{H}^+} = -\log c_{\text{r},\text{H}^+}$$

Napr. pre HCl, ktorej koncentrácia je  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4} = -(-4) = 4$$

**Silná zásada** -

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{r},\text{OH}^-} = -\log c_{\text{r},\text{OH}^-}$$

Napr. pre  $[\text{NaOH}] = 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  môžeme písať:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-4} = -(-4) = 4$$

$$\text{p}K_{\text{v}} = 14 = \text{pH} + \text{pOH} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$$

## Disociácia slabej kyseliny



- **disociačný stupeň  $\alpha$**  - vyjadruje podiel disociovaných častíc k celkovému množstvu rozpustených molekúl elektrolytu

$$\alpha = \frac{c'}{c}$$

Koncentráciu jednotlivých zložiek môžeme vyjadriť:

$$c_{H^+} = \alpha \cdot c$$

$$c_{A^-} = \alpha \cdot c$$

$$c_{HA} = c \cdot (1-\alpha)$$

$K_c$  – disociačná konštanta slabého elektrolytu

$$K_c = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{\alpha c \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

- **čiasočná disociácia**  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

- ak  $c_{0,\text{HA}}$  je počiatočná koncentrácia slabej kyseliny HA a jej **disociačný stupeň je  $\alpha$**   $\Rightarrow$  v rovnováhe je koncentrácia

nedisociovej kyseliny

$$c_{r,\text{HA}} = c_{0,\text{HA}} (1 - \alpha)$$

a koncentrácie iónov sú

$$c_{r,\text{H}_3\text{O}^+} = c_{r,\text{A}^-} = c_{0,\text{HA}} \alpha$$

Ked'že platí

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{0,\text{HA}} \alpha c_{0,\text{HA}} \alpha}{c_{0,\text{HA}} (1 - \alpha)} = \frac{c_{0,\text{HA}} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

- v zriedených roztokoch je  $\alpha \ll 1$ , teda platí

$$K_a = c_{0,\text{HA}} \alpha^2 \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{0,\text{HA}}}}$$

**Zároveň pre disociačný stupeň platí**

$$\alpha = \frac{c_{r,H_3O^+}}{c_{0,HA}}$$

**takže**

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{0,HA}}} = \frac{c_{r,H_3O^+}}{c_{0,HA}}$$

**teda**

$$c_{r,H_3O^+} = c_{0,HA} \sqrt{\frac{K_a}{c_{0,HA}}} = \sqrt{\frac{K_a c_{0,HA}^2}{c_{0,HA}}} = \sqrt{K_a c_{0,HA}}$$

**Po zlogaritmovaní**

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c_{0,HA})$$

**Pre výpočet pH slabej zásady postupujeme analogicky cez výpočet pOH**

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \log c_{0,B})$$

# Hydrolýza solí

Všetky soli sú silnými elektrolytmi  $\Rightarrow$  v roztoku sú úplne disociované na ióny

- roztoky solí **silných kyselín a silných zásad** majú *neutrálnu reakciu* ( $\text{pH} = 7$ )
- soli **slabých kyselín a silných zásad** reagujú vo vodnom roztoku *zásadito* ( $\text{pH} > 7$ )
- soli **slabých zásad a silných kyselín** reagujú vo vodnom roztoku *kyslo* ( $\text{pH} < 7$ )

Hydrolýza soli - zlučovanie aniónov slabej kyseliny s iónmi  $\text{H}^+$  resp. kationov slabej zásady s iónmi  $\text{OH}^-$  z vody

***Sol' slabej kyseliny a silnej zásady (napr. CH<sub>3</sub>COONa):***



Rovnovážna konštanta  
celkového procesu hydrolýzy

$$K = \frac{a_{\text{HAc}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Ac}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

***Konštanta hydrolýzy  $K_h$***   $K_h = K a_{\text{H}_2\text{O}}$

$$\Rightarrow K_h = \frac{a_{\text{HAc}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Ac}^-}}$$

pre zriedené  
roztoky

$$K_h = \frac{c_{\text{HAc}} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{Ac}^-}}$$



- konštanta hydrolyzy vyjadruje mieru hydrolyzy

Po úprave

$$K_h = \frac{a_{HAc} a_{OH^-} a_{H^+}}{a_{Ac^-} a_{H^+}} = \frac{K_v}{K_A}$$

**Stupeň hydrolyzy  $\beta$**  - pomer počtu hydrolyzovaných mólov soli  $c'$  ku všetkým jej móloom  $c$

$$\beta = \frac{c'}{c}$$

- z  $c$  mólov soli vznikne pri jej rozpustení  $c$  mólov iónov  $Ac^-$ , z ktorých hydrolyzuje  $c' = c\beta$  mólov a ostane  $c(1 - \beta)$

- podľa rovnice (c) z každého hydrolyzovaného iónu  $Ac^-$  vznikne jedna molekula kyseliny  $HAc$  a jeden ión  $OH^- \Rightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} c_{HAc} = c_{OH^-} = c' = c\beta \\ c_{Ac^-} = c - c' = c(1 - \beta) \end{array} \right\} \Rightarrow K_h = \frac{(c\beta)^2}{c(1 - \beta)} = \frac{c\beta^2}{1 - \beta}$$

Väčšinou  $\beta \ll 1 \Rightarrow \beta$  možno popri 1 zanedbať

$$K_h = c\beta^2 = \frac{c_{OH^-}^2}{c} \Rightarrow \beta = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$
$$\Downarrow$$
$$c_{OH^-} = \sqrt{K_h c}$$

a teda

$$c_{H^+} = \frac{K_V}{c_{OH^-}} = \frac{K_V}{\sqrt{K_h c}} = \sqrt{\frac{K_V K_A}{c}}$$

Po zlogaritmovaní

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\log c - \log K_V - \log K_A)$$

## *Sol' silnej kyseliny a slabej zásady, napr. $\text{NH}_4\text{Cl}$*

Hydrolýza



sumárne



*Konštanta hydrolýzy*

$$K_h = \frac{a_{\text{NH}_4\text{OH}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}}$$

$$K_h = \frac{K_v}{K_B}$$

*Stupeň hydrolýzy*

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_h c}$$

$\Rightarrow$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log K_h + \log c)$$

# Tlmivé roztoky

## Tlmivé roztoky - pufre:

- roztoky slabých kyselín a ich solí so silnými zásadami, alebo slabých zásad a ich solí so silnými kyselinami
- udržujú svoje pH aj po pridaní malého množstva kyseliny alebo zásady do roztoku

Napr. zmes kyseliny octovej ( $HAc$ ) a octanu sodného ( $NaAc$ ) vo vodnom roztoku  $\Rightarrow$  rovnováha je daná disociačnou konštantou

$$K_A = \frac{a_{H^+} a_{Ac^-}}{a_{HAc}}$$

## Pridanie kyseliny (ióny $\text{H}^+$ )



## Pridanie hydroxidu (ióny $\text{OH}^-$ )



- v oboch prípadoch sa  $a_{\text{H}^+}$  *nezmení*  $\Rightarrow$  *pH sa zachová*

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_A a_{\text{HAc}}}{a_{\text{Ac}^-}}$$

po zlogaritmovaní

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log K_A + \log \frac{a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}}$$

pre zriedené roztoky

$$\text{pH} = -\log K_A + \log \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}$$

- zmes  $c_A$  mólov kyseliny a  $c_s$  mólov soli  $\Rightarrow$  **veľmi približne možno dosadiť**

$$C_{Ac^-} = C_s$$

$$C_{HAc} = C_A$$

**Hendersonova-Hasselbachova rovnica** pre tlmivý roztok zložený zo *slabej kyseliny a jej soli*

$$pH = -\log K_A + \log \frac{C_s}{C_A}$$

**Hendersonova-Hasselbachova rovnica** pre tlmivý roztok zložený zo *slabej zásady a jej soli*

$$pH = -\log \frac{K_V}{K_B} + \log \frac{C_B}{C_s}$$

- kde  $c_B$  je koncentrácia zásady,  $c_s$  koncentrácia soli,  $K_V$  iónový súčin vody a  $K_B$  je disociačná konštanta zásady

## *Kapacita tlmivého roztoku*

- charakterizuje odolnosť tlmivého roztoku proti zmenám pH pri pridávaní kyselín alebo zásad zvonka
- je daná množstvom silnej zásady (kyseliny), ktoré zmení pH tlmivého roztoku o jednotku

$$\beta = \frac{dc}{d(\text{pH})}$$

$dc$  - je prírastok koncentrácie soli vplyvom pridanej silnej zásady (kyseliny)

$d(\text{pH})$  - je príslušná zmena pH

$\beta$  - je kapacita daného tlmivého roztoku

## Amfotérne elektrolyty (amfolyty)

- látky, ktoré sa vzhľadom na silnú kyselinu chovajú ako zásady, vzhľadom na silnú zásadu ako kyseliny

- kyselina aminooctová reaguje so silnou zásadou (NaOH) ako kyselina



- so silnou kyselinou (HCl) reaguje ako zásada



⇒ štruktúrny vzorec kyseliny aminooctovej vo vodnom roztoku píšeme





Molekuly amfolytov sú vo vodnom roztoku vnútorne ionizované  
⇒ *obojaké ióny (amfióny, zwitterióny)*  $^+A^-$

Súčasne nastávajú dve rovnováhy



s disociačnými konštantami

$$K'_A = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{^+A^-}} \quad \text{a} \quad K'_B = \frac{a_{A^+} a_{OH^-}}{a_{^+A^-}}$$

Amfolyt reaguje v čistej vode **kyslo** - ak  $K'_A > K'_B$

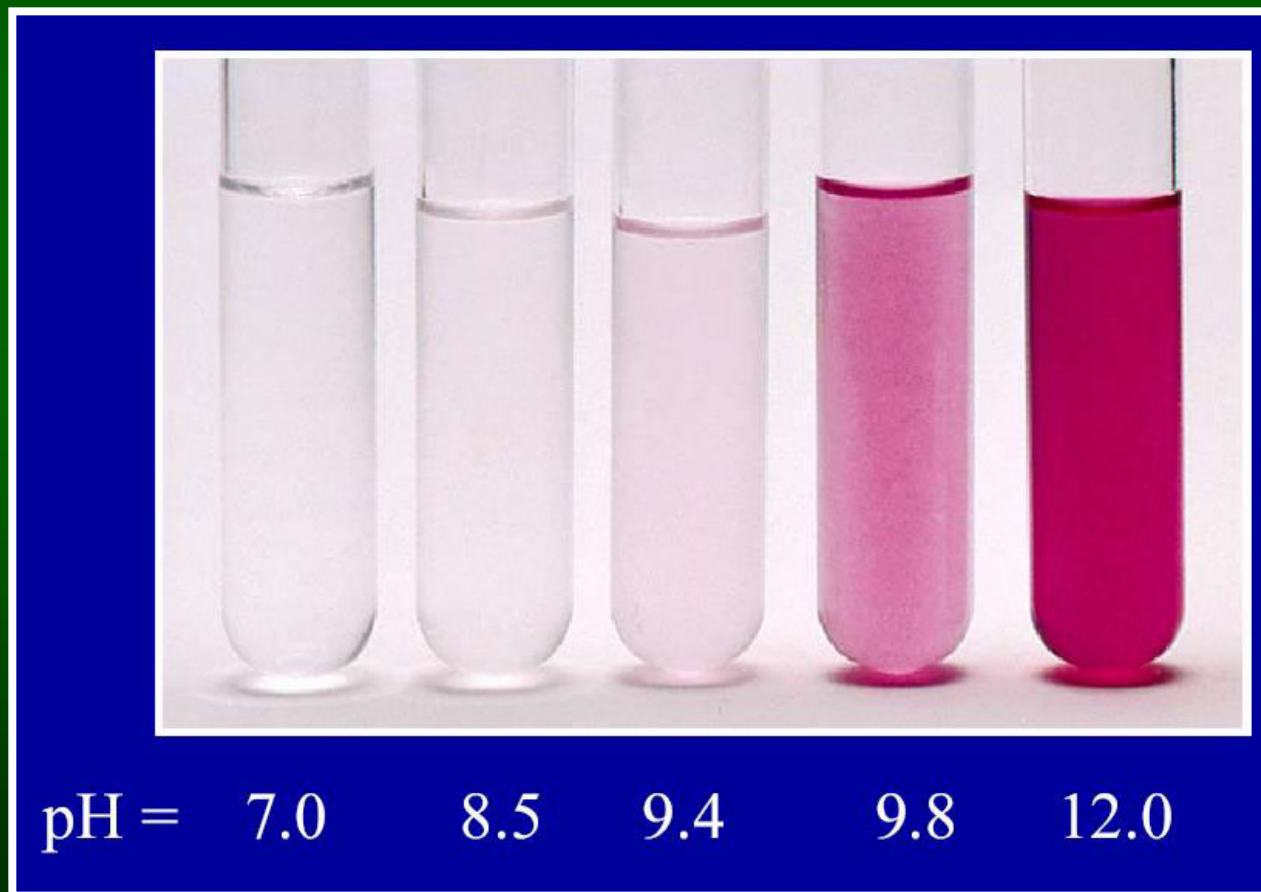
Amfolyt reaguje v čistej vode **zásadito** - ak  $K'_A < K'_B$

Roztok amfolytu je v čistej vode **neutrálly** - ak  $K'_A = K'_B$

**Izoelektrický bod** - koncentrácia  $H^+$ , pri ktorej je amfolyt  
v rovnakej miere disociovaný v oboch svojich funkciách  
- koncentrácia nedisociovaného amfolytu je vtedy maximálna

## Acidobázické indikátory

- sú slabými kyselinami alebo zásadami, ktorých disociácia je sprevádzaná zmenou štruktúry indikovanou zmenou farby  $\Rightarrow$  **menia farbu v závislosti od pH**



**Fenolftaleín**

# *Acidobázické rovnováhy v živých systémoch*

- metabolickými procesmi vzniká v organizme veľa kyslých a zásaditých látok

Krv – silný tlmivý roztok, nemení pH ani po pridaní 140 ml silnej minerálnej kyseliny

Telová tekutina	pH
krvná plazma	7,3 - 7,4
moč	7,3 - 7,7
sliny	5,8 - 7,1
žalúdočné šťavy	~ 2
slzy	7,3
pot	3,8 - 6,8

# Rovnováhy v roztokoch slabých elektrolytov

## Protolytické rovnováhy

*Protolytická rovnováha kyseliny  $H_nB$*



konštanta disociačná

$$K_{an} = \frac{[H^+][B^{n-}]}{[HB^{1-n}]}$$

konštanta protonizačná

$$K_{H1} = \frac{[HB^{1-n}]}{[H^+][B^{n-}]}$$

Vznik každej protonizovanej formy priamou reakciou zásady ( $B^{n-}$ ) s vodíkovými iónmi môžeme zapísať celkove reakciou



$$\beta_{Hk} = \frac{[H_k B^{k-n}]}{[H^+]^k [B^{n-}]}$$

*Celková protonizačná konštanta  $\beta_{Hk}$  zahŕňa všetky čiastkové protonizačné konštanty pre zúčastnené stupne*

$$\beta_{Hk} = K_{H1} K_{H2} \dots K_{Hk}$$

# Komplexotvorné rovnováhy

Komplexotvorná rovnováha kovového (centrálneho) iónu M s ligandom L



Vznik komplexu typu  $ML_n$  môžeme charakterizovať čiastkovými rovnovahami, ktorým prislúchajú *postupné konštanty stability*



• • •



**Celková konštanta stability**  $\beta_n$ , ktorá charakterizuje priamy vznik komplexu  $ML_n$  koordináciou  $n$  častíc ligandu  $L$  je súčinom všetkých **postupných konštánt stability**

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

Komplexotvorné rovnováhy v roztokoch sú ovplyvňované **vedľajšími reakciami** centrálného iónu  $M$ , ligandu  $L$ , prípadne aj komplexu  $ML$  s ďalšími zložkami roztoku  $\Rightarrow$  stabilita komplexov, odpovedajúca daným podmienkam sa vyjadruje **podmienenou (zdanlivou) konštantou stability**



$$\beta'_{ML} = \frac{[ML']}{[M'][L']}$$

- podmienené konštanty sú vyjadrené **podmienenými koncentráciami** - sú bilančným súčtom rovnovážnych koncentrácií všetkých foriem, na ktoré sa v danom prostredí premieňa uvažovaná zložka hlavnej komplexotvornej reakcie

# Oxidačno-redukčné rovnováhy

Oxidačno-redukčná rovnováha, ktorej sa zúčastňujú látky A a B vo svojich oxidovaných a redukovaných formách



- *rovnovážna konštanta*

$$K_a = \frac{(a_{A_{red}})^{n_B} (a_{B_{ox}})^{n_A}}{(a_{A_{ox}})^{n_B} (a_{B_{red}})^{n_A}}$$

- koná sa *elektrická práca* spojená s prevodom  $n = n_A n_B$  elektrónov z redukovanej formy látky  $B_{red}$  na  $A_{ox}$

$$-\Delta G^0 = n F E M N^0$$

- F je Faradayova konštanta (96 484,56 C/mol)

-  $E M N^0$  je štandardné elektromotorické napätie článku, v ktorom prebieha uvažovaná oxidačno-redukčná reakcia



# Rozpúšťacie rovnováhy, súčin rozpustnosti

Rozpúšťacia rovnováha medzi tuhou málo rozpustnou látkou a jej nasýteným roztokom



- konštanta rozpúšťacej rovnováhy sa nazýva *súčin rozpustnosti*

$$\left( K_s \right)_a = a_{\text{M}}^m a_{\text{N}}^n$$

**Ak**

$$a_{\text{M}} = [\text{M}^{n+}] \gamma_{\text{M}} \qquad a_{\text{N}} = [\text{N}^{m-}] \gamma_{\text{N}}$$

**potom**

$$K_s = [\text{M}^{n+}]^m [\text{N}^{m-}]^n = \frac{(\left( K_s \right)_a)}{\gamma_{\text{M}}^m \gamma_{\text{N}}^n}$$

***Rozpustnosť látky*** sa vyjadruje jej molárnou koncentráciou  $c$

$$c = c_{M_m N_n}$$

Zo stechiometrie tohto elektrolytu vyplývajú pomery pre látkové množstvá

$$n_{M_m N_n} : n_M : n_N = 1 : m : n$$

takže

$$\left[ M^{n+} \right] = m c \qquad \left[ N^{m-} \right] = n c$$

$\Rightarrow$  ***rozpustnosť elektrolytu*** je daná vzt'ahom

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$



*KONIEC*