

Roztoky, pH

Aktivita, iontová síla, kyseliny a zásady, pH



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

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

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 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.

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
 - $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{BF}_3$
zásada kyselina

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
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{pK}_a} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{pK}_b} \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$
- pK_a , pK_b - disociační konstanta
- $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}; K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$
- $\text{pK}_a = -\log K_a; \text{pK}_b = -\log K_b$

Kyseliny a zásady

Kyselina	pK_a
Fenol	9,89
H_2CO_3	pK_{a1} 6,35
	pK_{a2} 10,33
kys. octová	4,75
HNO_2	3,29
HF	3,2
H_3PO_4	pK_{a1} 2,16
	pK_{a2} 7,21
	pK_{a3} 12,32
H_3PO_3	pK_{a1} 2,00
	pK_{a2} 6,58
kys. trichloroctová	0,70

Zásada	pK_b
$Be(OH)_2$	10,30
nikotin	pK_{b1} 5,98
	pK_{b2} 10,88
NH_3	4,75
AgOH	3,96

Konjugované páry kyselina a zásad

- Liší se o H^+
- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}^-$
- $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
- 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
- $2 \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- Iontový součin vody:
 - $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- $\text{p}K_w = -\log K_w = 14$
- Pro konjugovaný pár kyselina-zásada platí:
 - $K_a K_b = K_w$
 - $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$

Kyseliny a zásady

pH a pOH

- $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
- $\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} = -\log[\text{OH}^-]$
- $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$
- $\text{pH} < 7$ - roztok je kyselé
- $\text{pH} = 7$ - roztok je neutrální
- $\text{pH} > 7$ - roztok je zásaditý

pH	pOH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$
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

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

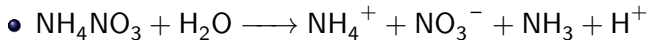
Slabé kyseliny a zásady

- $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}]_0}$
- $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\log c_{kys}$
- $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{pK}_b + \frac{1}{2}\log c_{zas}$

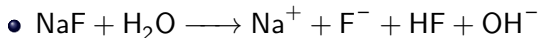
Soli silné kyseliny i zásady

- $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- Nedochozí k ovlivnění $[\text{H}^+]$ ani $[\text{OH}^-]$

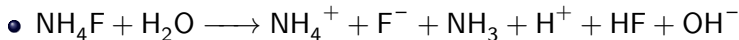
Soli slabé kyseliny nebo slabé zásady



- $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b + \log c)$



- $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c)$



- $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \text{pK}_b)$

Příklad

- $\text{pK}_a(\text{HF}) = 3,17$

- $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$

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

Kyseliny a zásady

Pufry, tlumivé (ústojné) roztoky

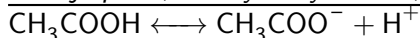
- Jde o směs slabé kyseliny a její soli nebo slabé zásady a její soli
- Příkladem je např. acetátový pufr - směs kyseliny octové a octanu sodného
- Rovnováhy v pufru lze popsat rovnicemi
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$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

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.

$$x = 0,0018$$

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