

# Roztoky, pH

Aktivita, iontová síla, kyseliny a zásady, pH



# Aktivita roztoku

- ▶ Popisuje reálné chování roztoku. Aktivita jakékoliv čisté látky v jejím standardním stavu je definitoricky jednotková.
- ▶  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
- ▶  $\mu_i$  - chemický potenciál,  $\mu_i^0$  - 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
- ▶  $\log \gamma = -0,509 z^2 \sqrt{I}$
- ▶  $I$  - 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

## 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	0,533
KOH	0,798	0,756	0,903	3,23
$H_2SO_4$	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  $\text{H}^+$ , resp.  $\text{H}_3\text{O}^+$ , zásady uvolňují  $\text{OH}^-$
- ▶ Brønstedova teorie - kyseliny jsou donory protonů, zásady jejich akceptory
- ▶ Lewisova teorie - kyseliny jsou akceptorem elektronových párů, zásady donorem
- ▶  $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{NH}_3-\text{BF}_3$   
zásada      kyselina

# Kyseliny a zásady

- ▶ Silné kyseliny a zásady - zcela disociují
- ▶  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- ▶ Slabé kyseliny a zásady - disociují pouze z části
- ▶  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{pK_b} \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$
- ▶  $pK_a, pK_b$  - 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

# Kyseliny a zásady

- ▶ Konjugované páry kyselina a zásad
- ▶ Liší se o  $\text{H}^+$
- ▶  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- ▶  $\text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}^-$
- ▶  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
- ▶ 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 -  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- ▶  $pK_w = -\log K_w = 14$
- ▶ Pro konjugovaný pár kyselina-zásada platí:  
 $K_a K_b = K_w; pK_a + pK_b = pK_w$

# 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

# 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

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

# Roztoky solí

## Soli slabé kyseliny nebo slabé zásady

- ▶  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NH}_3 + \text{H}^+$
  - ▶  $pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_b + \log c)$
- 

- ▶  $\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^- + \text{HF} + \text{OH}^-$
  - ▶  $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log c)$
- 

- ▶  $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^- + \text{NH}_3 + \text{H}^+ + \text{HF} + \text{OH}^-$
- ▶  $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$

## Příklad

- ▶  $pK_a(\text{HF}) = 3,17$
- ▶  $pK_b(\text{NH}_3) = 4,75$
- ▶  $pH = 7 + \frac{1}{2}(3,17 - 4,75) = 6,21$

# 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
- ▶  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- ▶  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- ▶ 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	Rozsah pH
Acetátový	3,8 - 5,8
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	6,2 - 8,2
Borátový	8,25 - 10,25