

# **III. Rovnováhy v roztocích elektrolytů**

# Elektrolyty

Látky, které se v roztoku (či tavenině) štěpí na elektricky nabitě částice (**ionty**)

- **Kationty** = kladně nabitě ionty
- **Anionty** = záporně nabitě ionty

Roztoky elektrolytů vedou elektrický proud, přenašeči náboje jsou ionty

# Elektrolytická disociace

- Děj, při kterém dochází ke štěpení vazeb v elektrolytu a ke vzniku volných iontů
- Probíhá v důsledku silných interakcí molekul vody s molekulami nebo ionty iontových krystalů elektrolytů
- Ionty v roztoku silně interagují s vodou (polárním rozpouštědlem)
  - Primární solvatační (hydratační) vrstva – molekuly rozpouštědla silně vázány k iontu, v elektrickém poli se pohybují současně s tímto iontem
  - Sekundární solvatační (hydratační) vrstva – další molekuly rozpouštědla obklopující primární vrstvu, vázány již mnohem volněji, v elektrickém poli se s iontem zpravidla nepohybují.

# Elektrolyty

- **SLABÉ** - v roztoku disociují pouze částečně, ustanovuje se **disociační rovnováha**. Jsou to např. slabé organické kyseliny (kys. mravenčí, octová, propionová atd.)
- **SILNÉ** - v roztoku disociují kompletně. Např. silné anorganické kyseliny a báze, sole (např. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOH, NaCl atd.)

# Roztoky elektrolytů

- **IDEÁLNÍ**
  - Jejich vlastnosti jsou funkcí koncentrace iontů
  - Ionty se navzájem neovlivňují
  - Zředěné roztoky
- **REÁLNÉ**
  - Koncentrovanější roztoky
  - Ionty se navzájem ovlivňují elektrostatickými silami

# Popis chování reálných roztoků

- Zavádí se tzv. **aktivita**,
  - používá se místo koncentrace
  - zahrnuje vzájemné interakce iontů
- Pro aktivitu  $i$ -té složky platí:  $a_i = (c_i)_r f_i$   
 $f_i$ , aktivitní koeficient  $i$ -té složky,  $(c_i)_r$  relativní koncentrace iontu druhu  $i$
- Platí:  $\lim_{c_i \rightarrow 0} f_i = 1$ , tedy ve velmi zředěných roztocích  $a_i = (c_i)_r$

# Popis chování reálných roztoků

- Debyeův-Hückelův limitní zákon (pro malé hodnoty iontové síly,  $I < 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ ):

$$\log f_i = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

$f_i$  aktivitní koeficient,  $z_+$ ,  $z_-$  počet kladných, resp. záporných nábojů,  $A$  konstanta

- $I$ , iontová síla

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i z_i^2$$

$c_i$  molární koncentrace,  $z_i$  náboj iontu druhu  $i$

# Teorie kyselin a zásad

## Arrheniova teorie

- kyselina je látka schopná odštěpovat ionty  $H^+$  (např.  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ )



- zásada je látka schopná odštěpovat ionty  $OH^-$  (např.  $KOH$ )



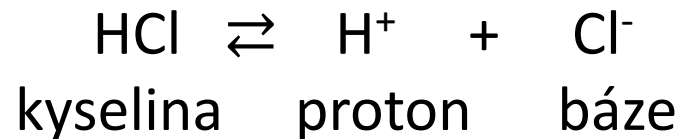
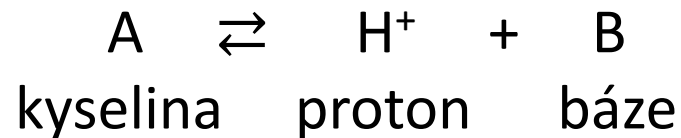
Jednoduchá, neumožňovala vysvětlení katalytických dějů, aplikovatelná jen na vodné roztoky.



# Teorie kyselin a zásad

## Obecná teorie kyselin a zásad (Brønsted a Lowry)

- kyselina je látka schopná odštěpovat ionty  $H^+$  (donor protonu)
- zásada je látka schopná se s protonem spojovat (akceptor protonu)



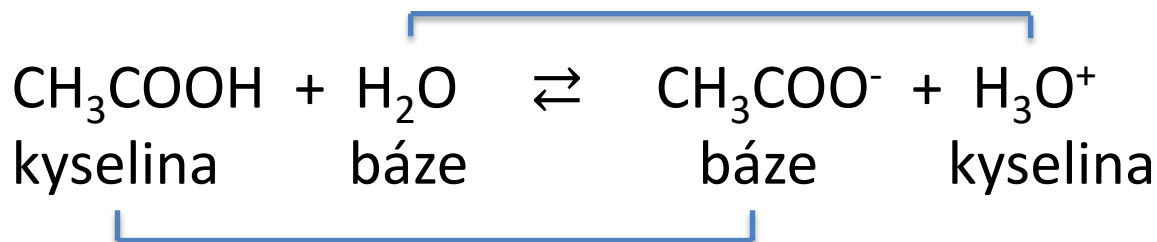
- Každé kyselině odpovídá tzv. konjugovaná báze a opačně.
- Této dvojici se říká konjugovaný pár neboli protolytický systém.



# Teorie kyselin a zásad

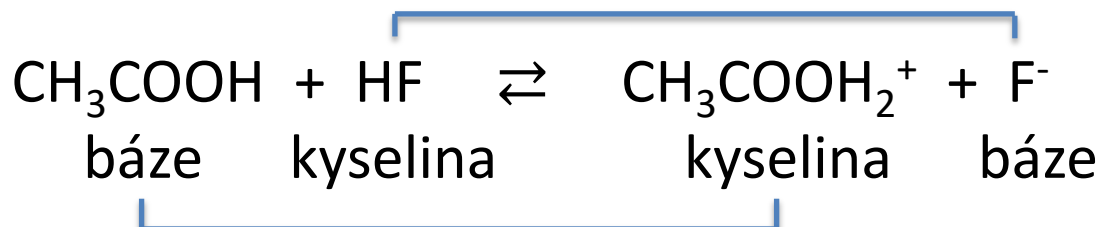
## Obecná teorie kyselin a zásad (Brønsted a Lowry)

### Kyselina octová ve vodě



Chová se jako slabá kyselina

### Kyselina octová v bezvodém HF



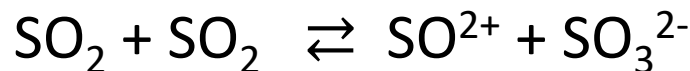
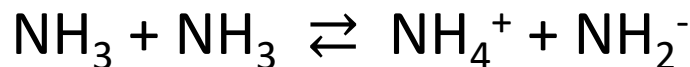
Chová se jako báze

**Pojem kyselina a báze jsou relativní a závisí na schopnosti látek vázat či uvolňovat proton**

# Teorie kyselin a zásad

## Rozpouštědlová teorie

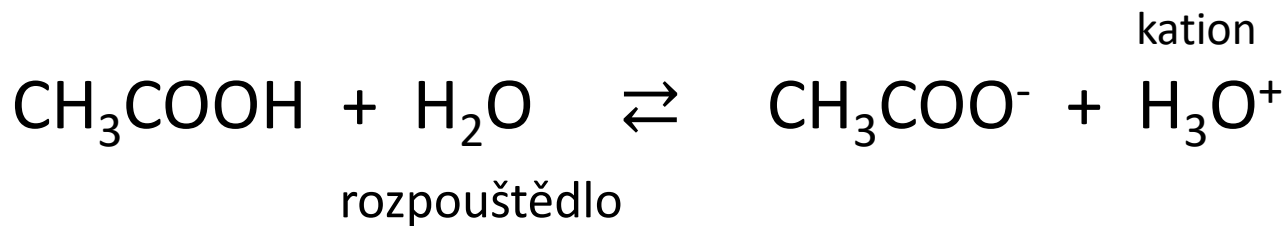
- **Kyselina** je látka, při jejíž reakci s rozpouštědlem se v roztoku zvyšuje koncentrace kationtů charakteristických pro čisté rozpouštědlo
- **Zásada** je látka, při jejíž reakci s rozpouštědlem se v roztoku zvyšuje koncentrace aniontů charakteristických pro čisté rozpouštědlo
- Rozpouštědlo musí být látka, která disociuje:



- Je-li rozpouštědlem látka obsahující proton ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), poskytuje tato teorie shodné výsledky jako teorie Brønstedova

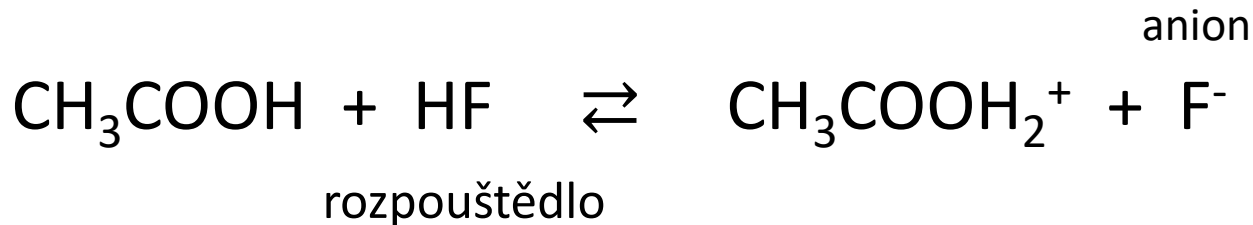
# Teorie kyselin a zásad

## Rozpouštědlová teorie



kation

**Chová se jako kyselina**



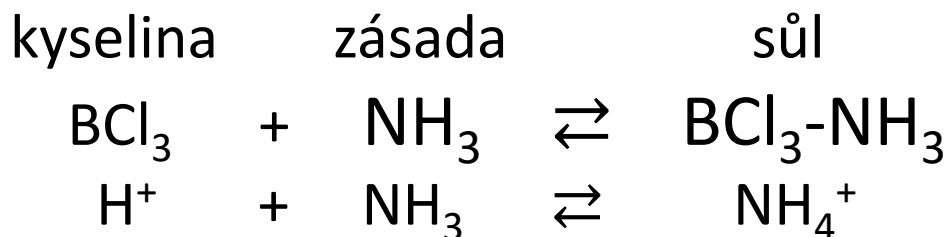
anion

**Chová se jako zásada**

# Teorie kyselin a zásad

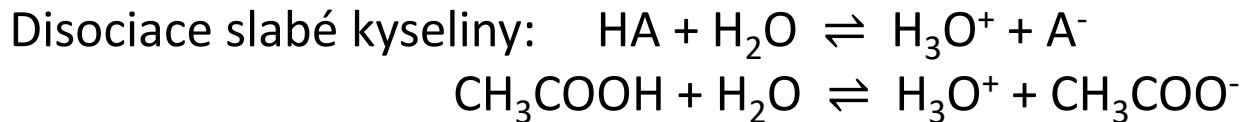
## Lewisova teorie

- Některé látky, které neodštěpují vodík, mají v katalýze řadu vlastností shodných s Brönstedovými kyselinami, např.  $\text{BCl}_3$  či  $\text{SnCl}_4$
- Tyto látky katalyzují stejné typy reakcí jako Brönstedovy kyseliny a snadno se slučují s Brönstedovými zásadami za vzniku komplexních molekul nebo iontů:



- **Lewisova kyselina** je látka, která má volný orbital a může být příjemcem (akceptorem) elektronového páru (např.  $\text{BCl}_3$ )
- **Lewisova zásada** je donorem elektronového páru (např.  $\text{NH}_3$ )

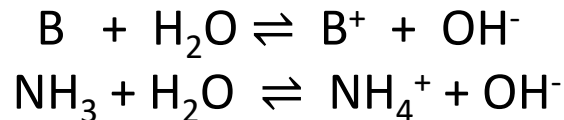
# Disociace kyselin a zásad



Rovnovážná konstanta - tzv. disociační konstanta slabé kyseliny  $K'_A$

$$K'_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

V roztocích slabých zásad:



$$K'_B = \frac{[B^+][OH^-]}{[B]} \quad K'_B \text{ disociační konstanta slabé zásady}$$

Čím menší je hodnota  $K'_A$  či  $K'_B$ , tím slabší je kyselina nebo zásada.

**$K'_A$  a  $K'_B$  vyjádřené pomocí koncentrací jsou tzv. zdánlivé (či koncentrační) disociační konstanty. Právě (tzv. termodynamické) disociační konstanty jsou definovány pomocí aktivit.**

# Disociace kyselin a zásad

Disociaci slabého elektrolytu kvantifikujeme **stupněm disociace  $\alpha$**

Celkové koncentraci elektrolytu  $c$ , rovnovážné koncentrace  $[H_3O^+]$  a  $[A^-] = c\alpha$ , rovnovážná koncentrace  $[HA] = c(1-\alpha)$

$$K'_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Je-li hodnota  $\alpha \ll 1$  (uvažujeme, že elektrolyt není příliš zředěný), pak můžeme ve jmenovateli  $\alpha$  proti jedničce zanedbat:

$$K'_A = c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K'_A}{c}}$$

**S klesající  $c$  hodnota  $\alpha$  roste!!!**



# Disociace vody (autoprotolýza)

Molekuly vody jsou částečně disociovány:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Disociační konstanta vody  $K'_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Disociační stupeň je v tomto případě velmi malý - koncentraci nedisociovaných molekul vody můžeme považovat za konstantní a spojit s  $K'_{\text{H}_2\text{O}}$  do nové konstanty, tzv. **iontového součinu vody**  $K'_v$ :

$$K'_v = K'_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$$

Ve vodných roztocích musí být koncentrace  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  a  $[\text{OH}^-]$  vždy takové, aby jejich součin byl roven  $K'_v$ .

# Vodíkový exponent pH

Mírou kyselosti roztoku je aktivita (koncentrace) hydroxoniových iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

V neutrálním zředěném roztoku:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

V kyselém zředěném roztoku:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$

V bazickém zředěném roztoku:  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$

Pro zjednodušení byl zaveden Sørensen tzv. **vodíkový exponent pH**:  **$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$**   
kde  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$  je aktivita  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů

Ve zředěných roztocích můžeme použít vztah:  **$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$**

V čisté vodě:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$

Tedy  $\text{pH} = -\log [10^{-7}] = 7$

V neutrálním zředěném roztoku:  $\text{pH} = 7$

V kyselém zředěném roztoku:  $\text{pH} < 7$

V bazickém (alkalickém) zředěném roztoku:  $\text{pH} > 7$

Pro  $\text{p}K_v$  (což je  $-\log K_v$ ) platí:  $\text{p}K_v = \text{pH} + \text{pOH} = 14$

pH měříme pomocí tzv. pH-metru s použitím elektrody jejíž potenciál je selektivně citlivý na koncentraci iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

# Výpočet pH slabé kyseliny

Slabé kyseliny disociují pouze částečně:  $[H_3O^+] = c\alpha$ ,  $\alpha = \sqrt{\frac{K'_A}{c}}$

pak platí:  $[H_3O^+] = c\alpha = c\sqrt{\frac{K'_A}{c}} = \sqrt{K'_A c}$

a  $pH = -\log [H_3O^+] = \frac{pK'_A - \log c}{2}$

kde  $pK'_A = -\log K'_A$

# Hydrolýza solí

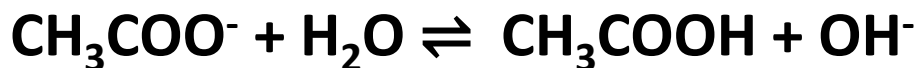
- Vodné roztoky solí silných kyselin a silných zásad (např. NaCl) reagují neutrálně
- Roztoky solí silných kyselin a slabých zásad (např. NH<sub>4</sub>Cl) reagují kysele
- Roztoky solí slabých kyselin a silných zásad (např. CH<sub>3</sub>COONa) reagují alkalicky

Důvodem tohoto chování je tzv. **hydrolýza**

Ve vodě octan sodný, který je silným elektrolytem, disociuje:



Protože octanový anion přísluší slabé kyselině octové, v roztoku se ustanoví tato rovnováha:



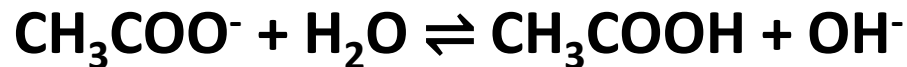
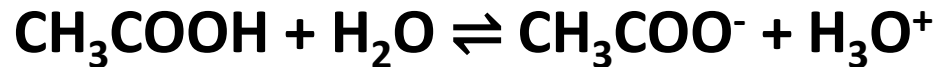
To vysvětluje alkalickou reakci roztoku octanu sodného.

Hydrolytickou reakci můžeme charakterizovat hydrolytickou konstantou  $K'_h$ :

$$K'_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K'_v}{K'_A}$$

# Pufry

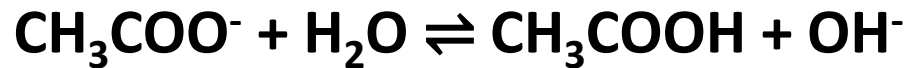
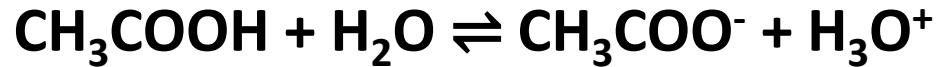
- Pufry jsou roztoky schopné udržovat přibližně konstantní pH při přidání kyseliny nebo zásady (i silné)
- Např. roztok slabé kyseliny o koncentraci  $c_{\text{kys}}$  a její soli se silnou zásadou o koncentraci  $c_{\text{sůl}}$
- Příkladem může být acetátový pufr, který obsahuje kyselinu octovou a octan sodný
- Tlumící schopnost tohoto pufru lze vysvětlit těmito reakcemi:



- Nejlepší tlumící schopnost má pufr obsahující slabou kyselinu (slabou zásadu) a její sůl v molárním poměru 1:1

# Pufry

- Acetátový pufr:



- Pro koncentraci  $\text{H}_3\text{O}^+$  platí:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K'_A[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$
- Pokud nebude roztok pufru příliš zředěný, potom stupeň disociace slabé kyseliny a stupeň hydrolyzy její soli bude malý
- Potom můžeme předpokládat:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{kys}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{sůl}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K'_A c_{\text{kys}}}{c_{\text{sul}}}$$

# Pufry

Zlogaritmováním a úpravou dostaneme:

$$pH = pK'_A + \log \frac{c_{sul}}{c_{kys}} \quad (pK'_A = -\log K'_A)$$

**Hendersonova-Hasselbalchova rovnice** pro výpočet pH pufru složeného ze slabé kyseliny a její soli

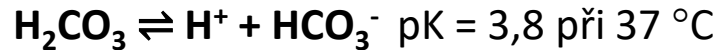
**Každý pufr má tlumící účinky jen v určité oblasti hodnot pH – kolem hodnoty  $pK'_A$  či  $pK'_B$  příslušné slabé kyseliny resp. zásady**

Pufr	Oblast pH
Octan sodný + kyselina octová	3.5 - 6.5
Citronan draselný + kys. citronová	2.2 – 3.6
$NH_3 + NH_4Cl$	8.0 – 11.0

# pH tělních tekutin

Na udržení fyziologické hodnoty pH se v lidském organismu podílejí tři systémy:

1. **Systém  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$**  (klíčový pro udržování vnitrobuněčného pH, ale i moči),  $\text{pK} = 7,2$
2. **Systém  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$**  (klíčový pro udržování pH krevní plasmy)



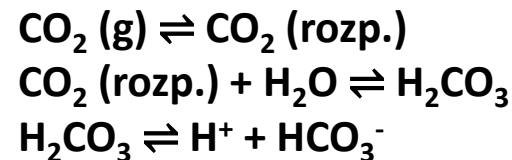
pK je daleko od fyziologického pH 7,4: systém při tomto nemá dostatečnou pufrací kapacitu.  
Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice:

$$\text{pH} = 7,4 = 3,8 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3981$ , koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  v krvi je  $\sim 20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , takže  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $\alpha = 0,9998$ , tedy nelze hovořit o pufru (i velmi malé množství  $\text{OH}^-$  by vyvolalo velkou změnu pH – to se neděje, protože pufrací systém je prostřednictvím  $\text{CO}_2$  **propojen** s okolím.

$\text{CO}_2$  ze vzduchu i ten co se uvolňuje z tkání je rozpuštěn v krvi:

a v roztoku je  $\text{CO}_2$  hydratován  
Dalším krokem je disociace



Kyselá složka tohoto pufracího systému je celkový  $\text{CO}_2$ , tedy  $\text{CO}_2 (\text{rozp.}) + [\text{H}_2\text{CO}_3]$  a je propojen s  $\text{CO}_2 (\text{g})$ . Ten doplňuje ztráty  $\text{H}_2\text{CO}_3$  v důsledku její disociace a tím udržuje pH krve na hodnotě přibližně 7,4.



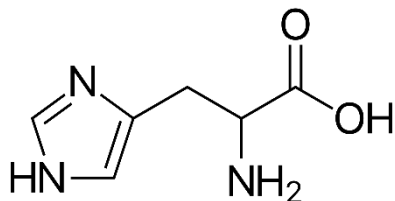
# pH tělních tekutin

**3. Bílkovinné pufrující systémy** – proteiny jsou polyelektrolyty, postranní řetězce některých aminokyselin pufrují v oblasti neutrálního pH – zejména imidazolová skupina histidinu (není to ale příliš často se vyskytující aminokyselina).

Výjimkou je hemoglobin, který jich obsahuje ve své molekule 38, připadá na něj asi 29% celkové pufrací kapacity krve, na zbývající proteiny pak jen 6%.

Hemoglobin má ještě další významnou vlastnost – v oxygenované formě ( $\text{HbO}_2$ ) je silnější kyselinou než v deoxygenované ( $\text{Hb}$ ). Toto propojení acidobazické a oxygenační rovnováhy je známe jako **Bohrův efekt**:

- V plicích uvolňuje  $\text{HbO}_2$  ionty  $\text{H}^+$  a tím porušuje rovnováhu mezi rozpuštěným  $\text{CO}_2$  a  $\text{HCO}_3^-$  ve prospěch  $\text{CO}_2$ , který je vydechován.
- Ve tkáních se naopak hemoglobin stává po uvolnění  $\text{O}_2$  akceptorem  $\text{H}^+$  a pufruje  $\text{H}_2\text{CO}_3$  vznikající metabolickými procesy.



Histidin

