

Repetitorium chemie II

Užitečné rovnováhy v roztocích elektrolytů:
*znovu o pH, co jsou pufry, rozpustnost,
omezeně rozpustné soli a směšné pravidlo,
a tklivá historie o rozpůlení dcery hostinské*

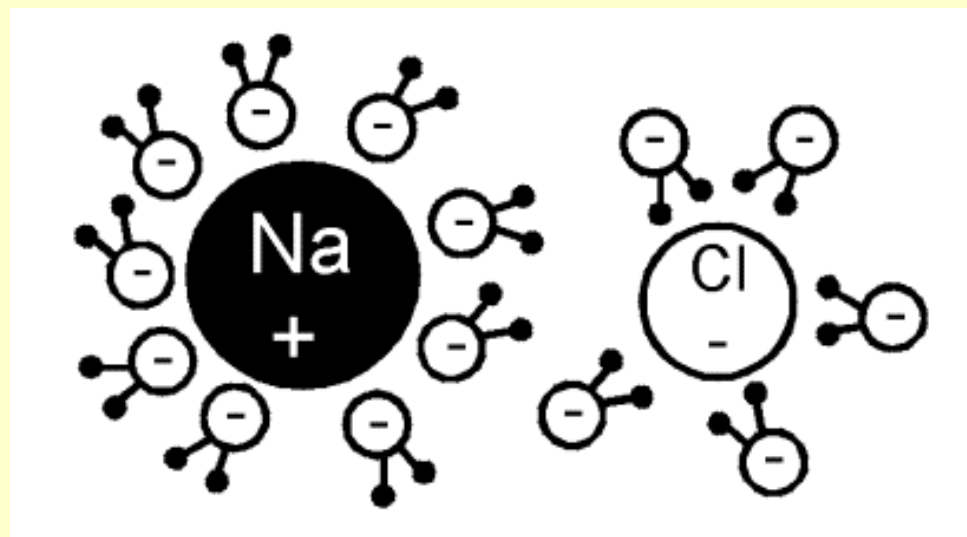
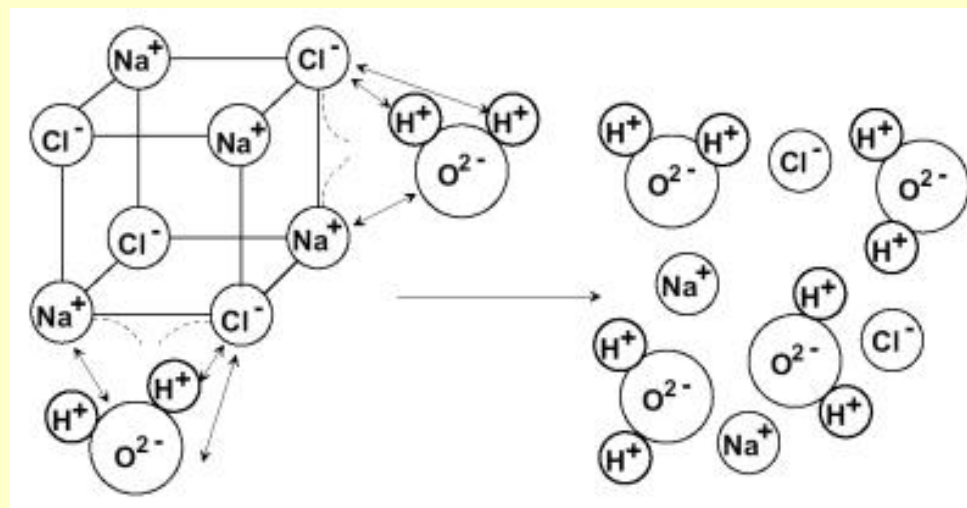
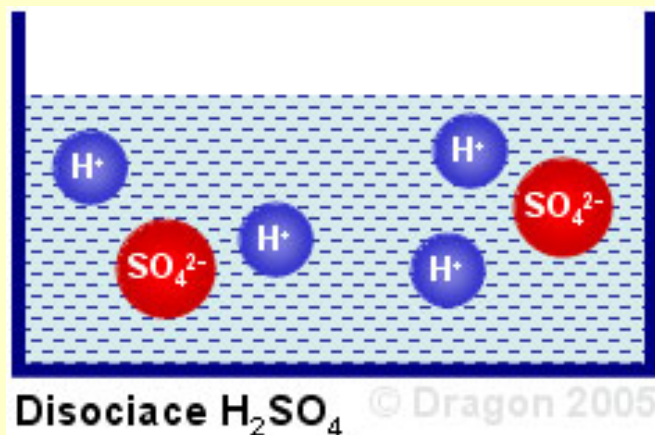
(2017)



Dissociace ve vodných roztocích elektrolytů

Disociace je děj, při kterém dochází k štěpení komplexů, molekul nebo solí na menší molekuly, **ionty** nebo radikály. Tento proces je často vratný.

Charakterizuje jej tzv. **dissociační konstanta**



Dissociace ve vodných roztocích elektrolytů

Dissociační konstanta: Pro reakci $\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}$
je podle Guldberg-Waagova zákona rovnovážná konstanta

$$K_D = [\text{A}] * [\text{B}] / [\text{AB}]$$

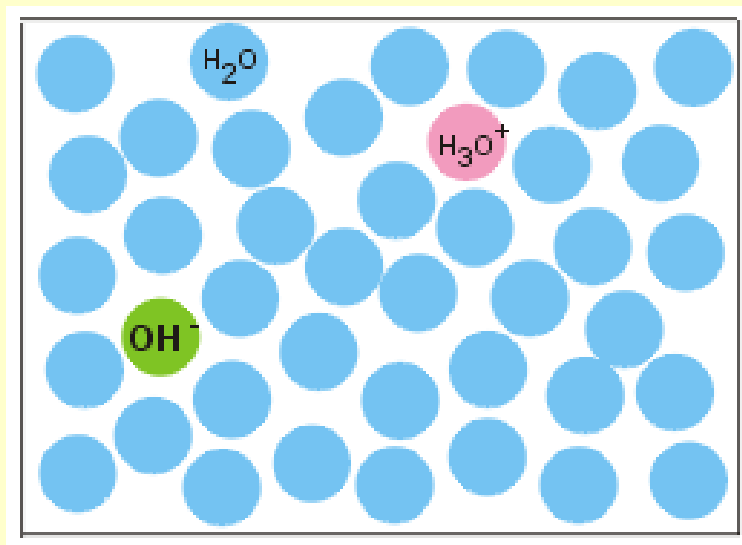
kde [A], [B] a [AB] jsou rovnovážné aktivity (resp. koncentrace) jednotlivých složek

U vody se nazývá **iontový součin vody**: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_3\text{O}^-$

protože disociace je nepatrná, koncentrace H_2O se shrne do konstanty:

$$K_w = [\text{H}^+] * [\text{H}_3\text{O}^-]$$

Připomínka: voda sama podléhá pouze částečné disociaci (rozpadu). Asi jedna molekula z 550 milionů vody je rozštěpena na ionty. Proto destilovaná voda nevede elektrický proud.



Iontový součin vody: $K_w = 10^{-14}$

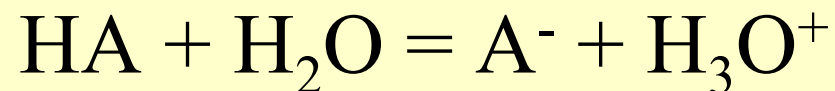
„operátor“ $p = -\log$ (záporný dekadický logaritmus)

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

(pro čistou vodu je $\text{pH} = 7,00$)

Vodné roztoky elektrolytů

Jednosytná kyselina HA disociuje ve vodě podle rovnice:



Rovnici charakterisuje rovnovážná konstanta K_A

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

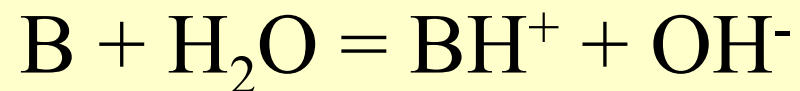
Je-li K_A mnohem menší než 1, jde o tzv. slabou kyselinu
a pro její roztoky lze odvodit vztah

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c$$

Kde c je celková koncentrace kyseliny (tj. $[\text{HA}] + [\text{A}^-]$)

Vodné roztoky elektrolytů

Jednosytná báze B disociuje ve vodě podle rovnice:



Rovnici charakterisuje rovnovážná konstanta K_B

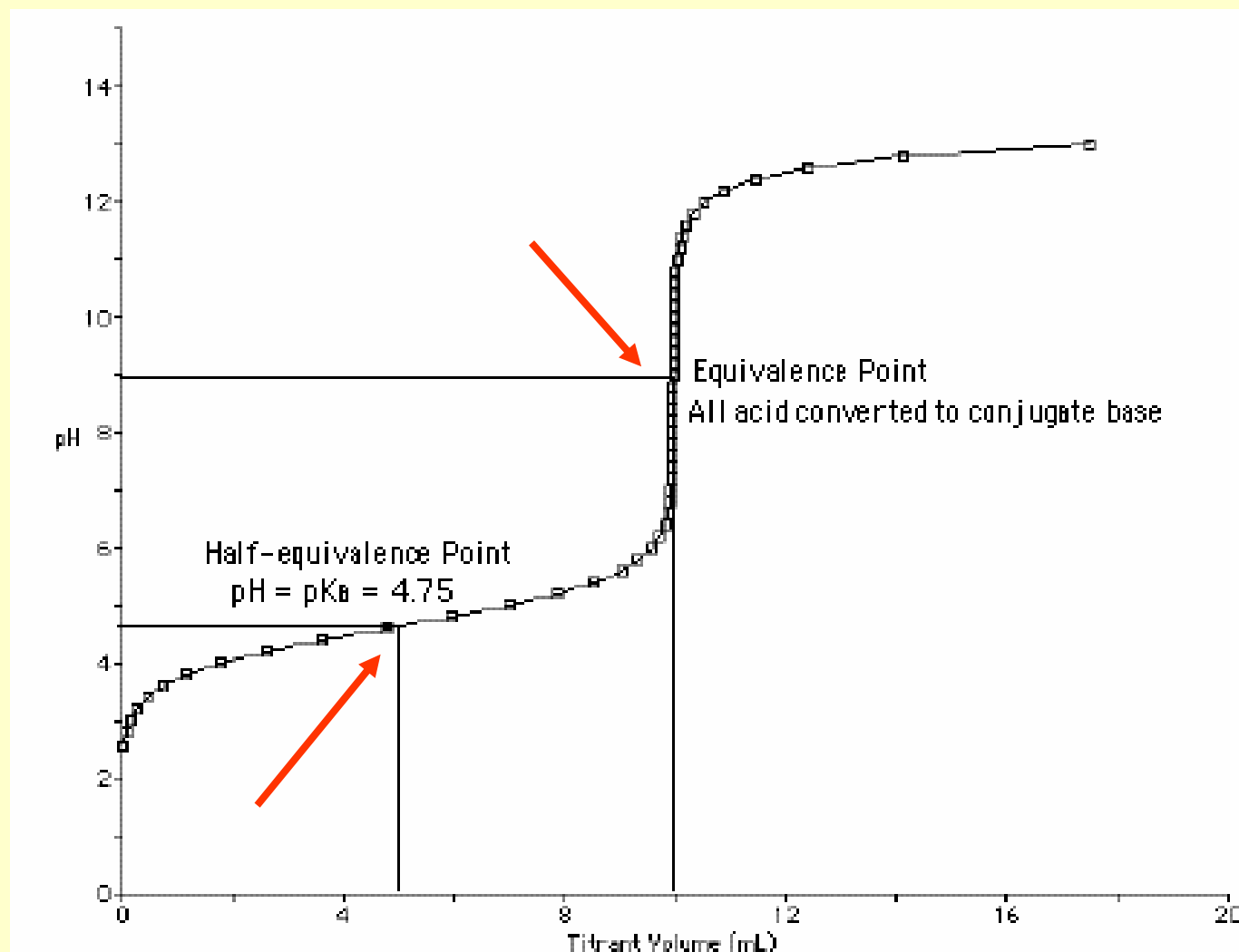
$$K_B = [\text{BH}^+].[\text{OH}^-]/[\text{B}]$$

Analogicky lze odvodit vztah pro pH zředěných roztoků slabých bází

$$\text{pH} \approx \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c$$

Kde c je celková koncentrace báze a pK_w je iontový součin vody

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



Průběh pH při přidávání louhu do kyseliny

Iontový součin vody

Pro běžné teploty se běžně bere $\text{pK}_w = 14$
ale přesně bylo změřeno:

Teplota (°C)	pK_w
0	14,9435
20	14,1669
30	13,8330
40	13,5348
60	13,0171

Příklady disociačních konstant:

Kyselina

octová
benzoová
uhličitá

pK_A

4,76
4,20
6,37

Báze

ethylamin
piperidin
pyridin

pK_B

10,67
11,12
5,19

Výpočet pH slabé kyseliny

Jaké je pH 0.1 M kyseliny octové ($K_A = 1.8 \times 10^{-5}$)

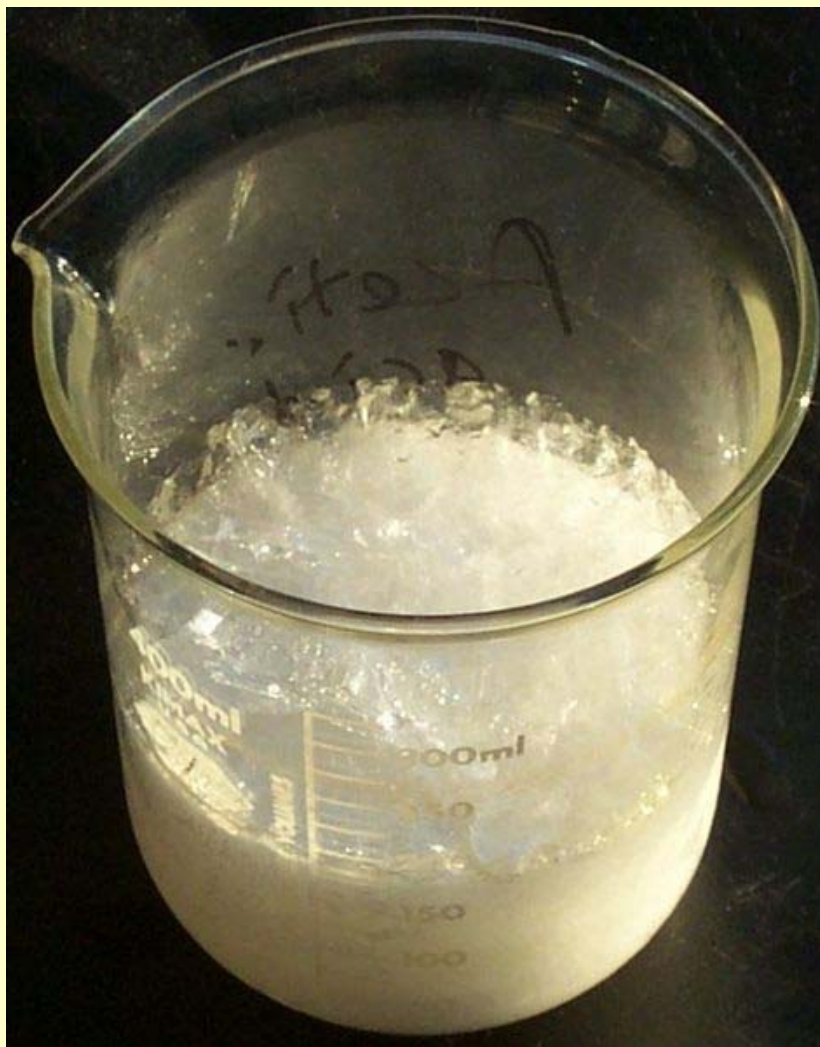
$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c$$

Logaritmováním konstanty dojdeme k $\text{p}K_A = 4.74$

$$\text{Potom } \text{pH} = \frac{1}{2} (4.74) - \frac{1}{2} (-1) = 2.37 + 0.5$$

$$\text{pH} = 2.87 \text{ (vypočtené)}$$

$$\text{pH} = 2.88 \text{ (změřené)}$$



„Ledová“ kyselina octová

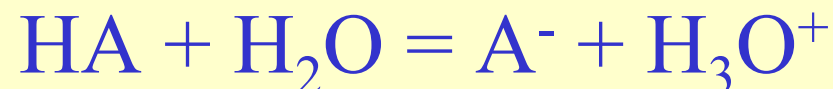
bod tání cca 16,7 °C

Krátce o **pH***

Takto se označuje
pH v „nevodném“
prostředí (**v organických
rozpouštědlech**)

Vodné roztoky elektrolytů

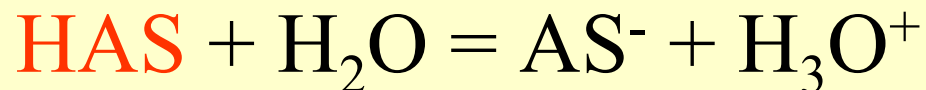
Přídavek silné kyseliny do roztoku slabé kyseliny (HA) :



Rovnici charakterisuje rovnovážná konstanta K_A

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

Přidáme-li silnou kyseliny (HAS) do roztoku:



Koncentrace kationtů vzroste a poruší se rovnováha daná rovnovážnou konstantou K_A ; část aniontů A^- se musí sloučit s přítomnými oxoniovými kationty a vytvořit další molekuly HA.

Vodné roztoky elektrolytů

Důsledek:

Slabé kyseliny jsou v kyselém prostředí nepatrně disociovány,
v zásaditém prostředí silně.

Slabé báze jsou v zásaditém prostředí slabě disociovány,
v kyselém prostředí silně.

(použití např. při izolaci alkaloidů či jiných bazických látek
z přírodního materiálu)

Pufry (tlumivé roztoky, /buffers/)

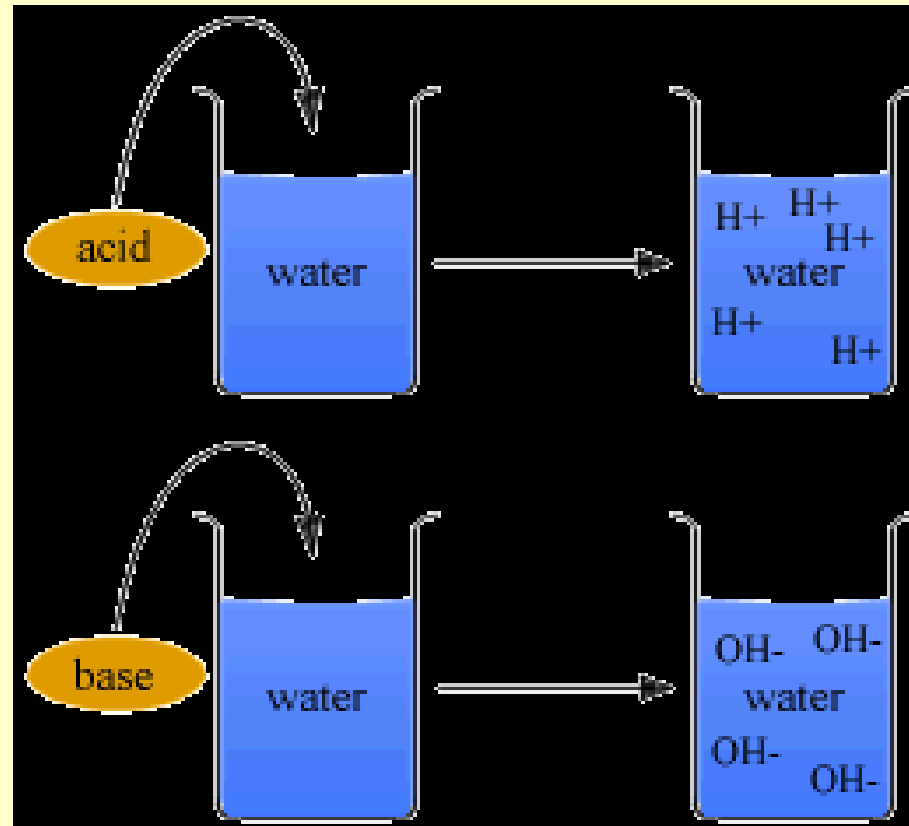
Roztoky, které udržují přibližně stejné pH v případě přidavku malého množství kyseliny nebo báze se nazývají pufry.

Příklad: krev, udržuje stále pH cca 7,4

Pufry jsou obvykle směsi slabých kyselin a jejich solí, nebo směsi slabých bazí a jejich solí.

(kyselina octová + octan sodný)

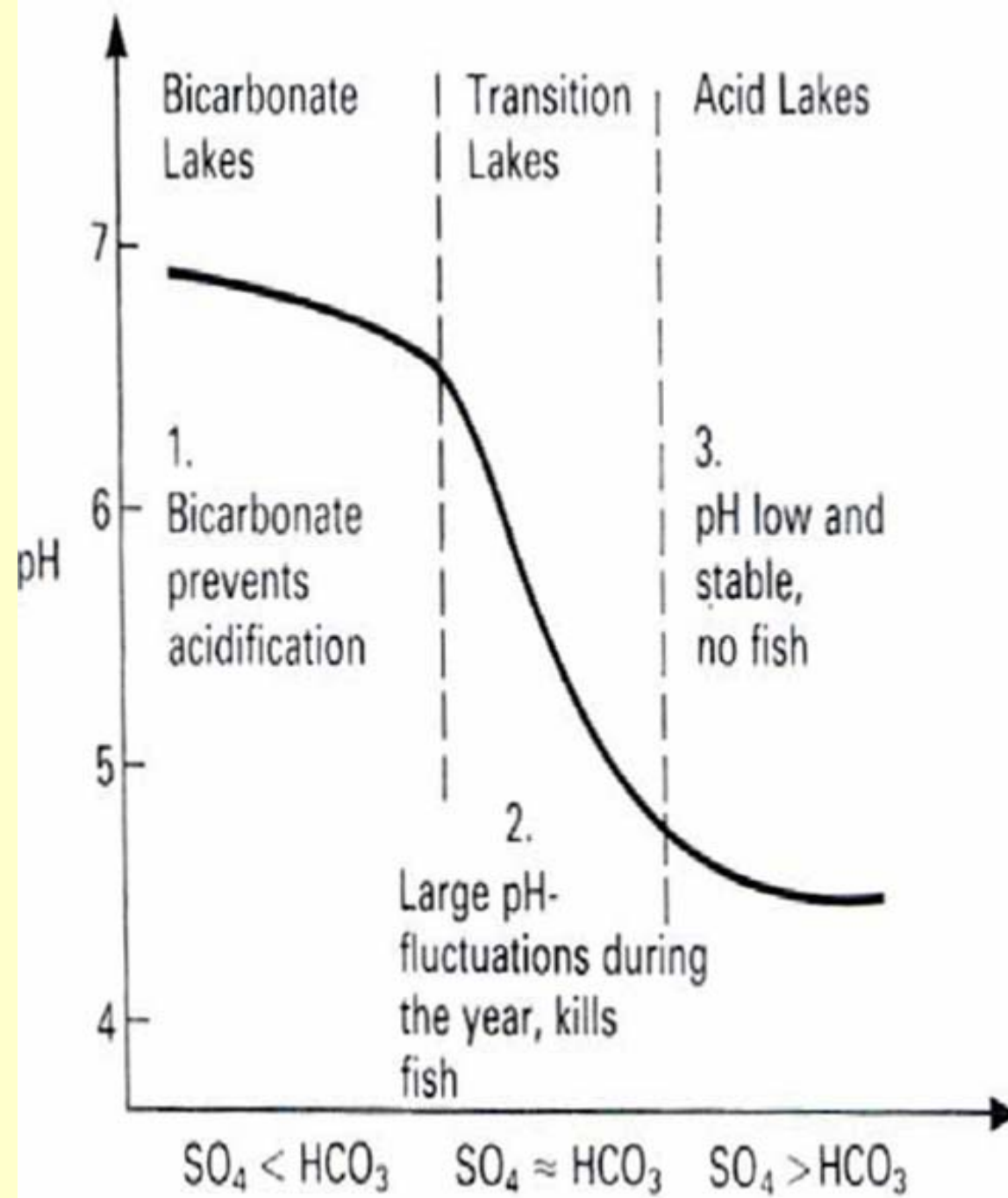
(hydroxid amonný + chlorid amonný / salmiak)



Přídavek kyseliny či báze do vody má za následek změnu pH

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$





Účel a účinek pufrů: udržování přibližně stálého pH

Water

1.00 L water + 0.010 mol OH^-



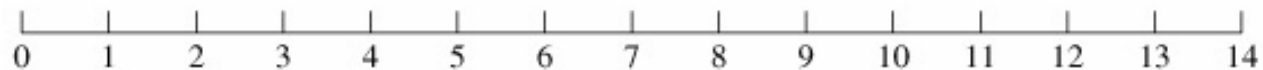
1.00 L water



1.00 L water + 0.010 mol H_3O^+



pH



Buffer solution

1.00 L buffer + 0.010 mol OH^-



1.00 L buffer



1.00 L buffer + 0.010 mol H_3O^+



Výpočet pH pufrů

Na základě předchozího výkladu je možné odvodit tzv. **Henderson-Hasselbachovu rovnici:**

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log ([\text{A}^-]/[\text{HA}]), \text{ neboli}$$

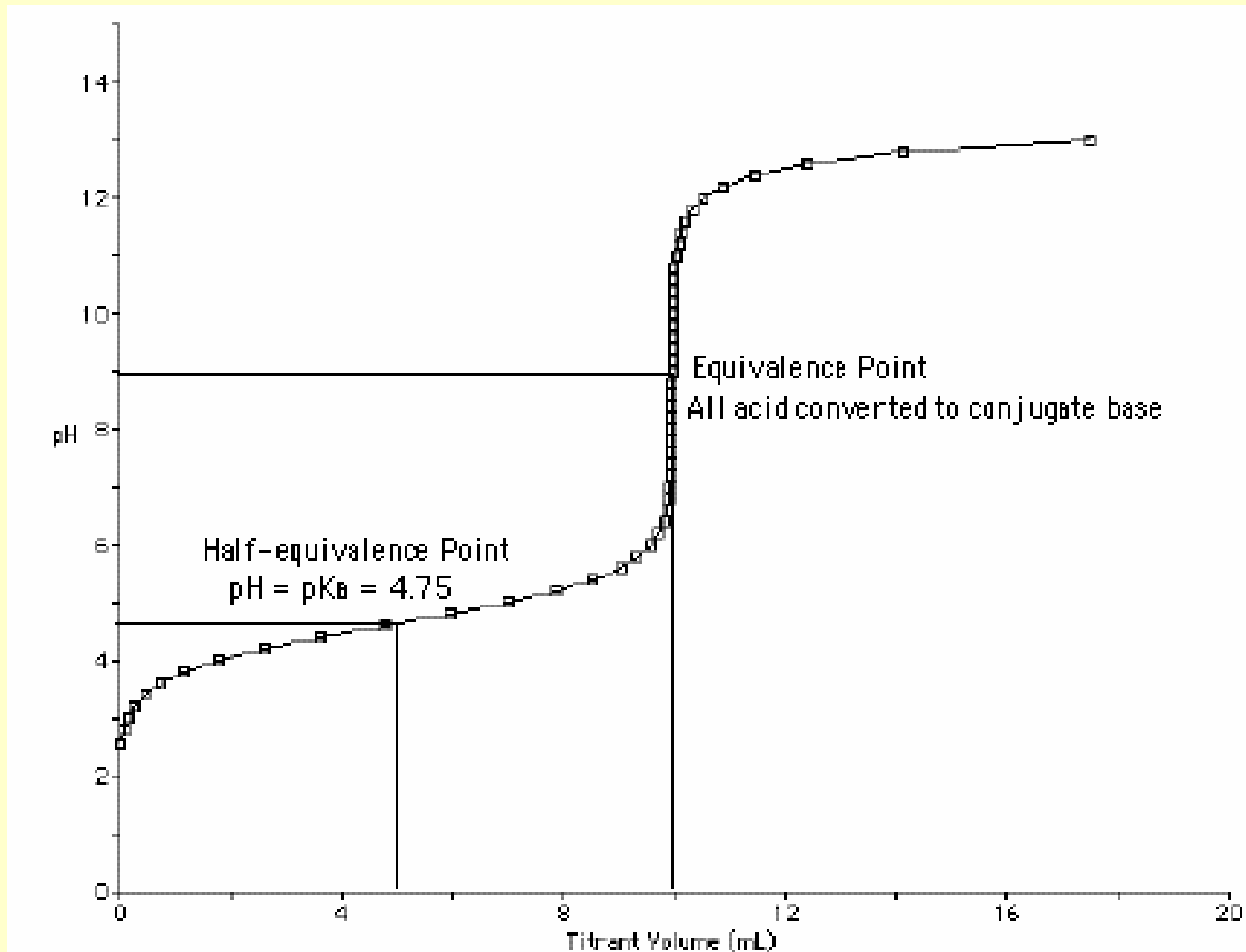
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

Pufry jsou nejúčinnější v oblasti $\text{pH} \approx \text{pK}_A$

(Praktická připomínka: pK_A je pH, při kterém je kyselina z poloviny disociována, prakticky se zjistí titrací kyseliny hydroxidem)

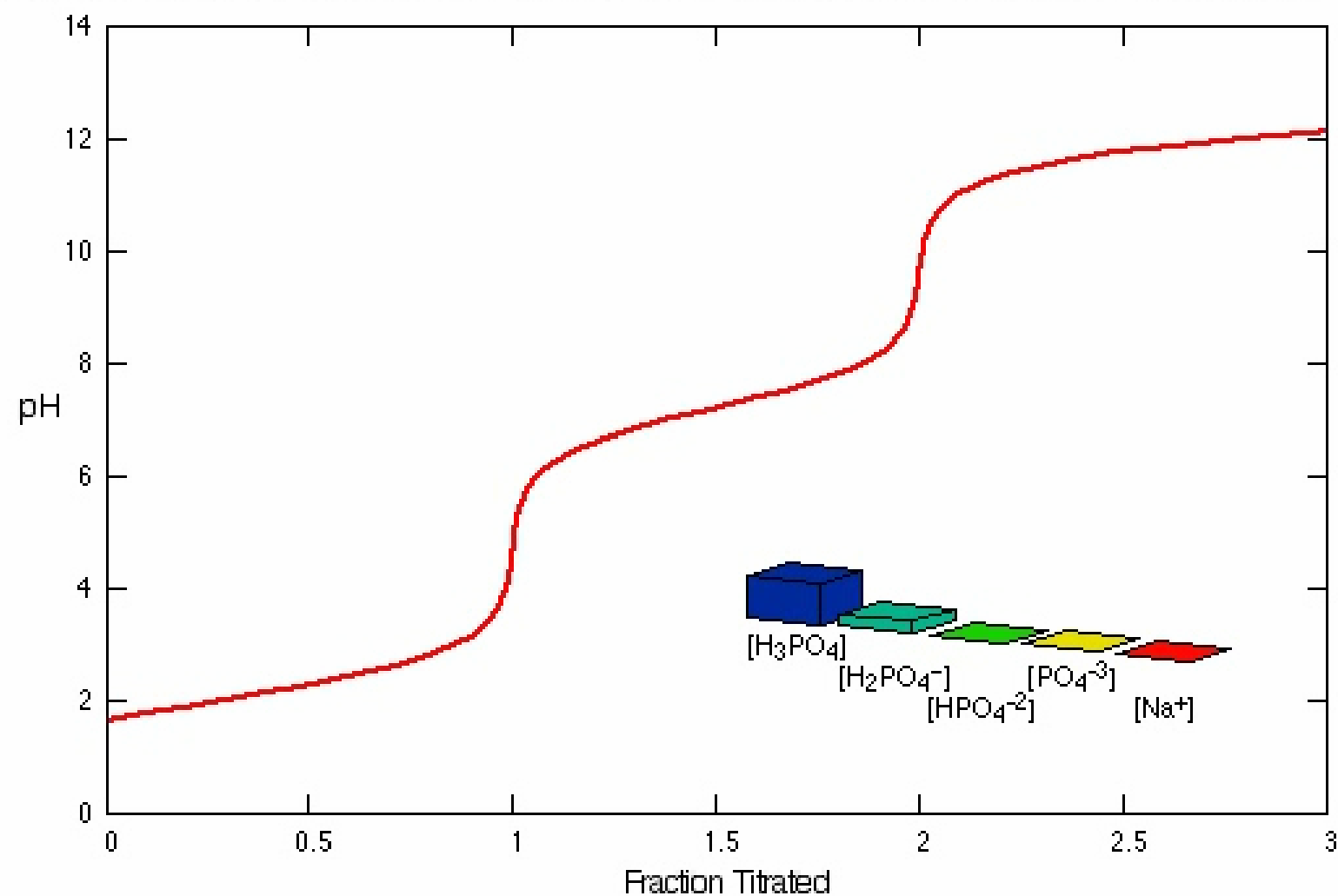
Henderson Lawrence Joseph (vysl. hendrsn, 1879–1942) – *americký lékař, od r. 1919 profesor lékařské chemie na Harvardu. Sestavil nomogramy pro výpočet pH krve, objasnil mechanismus acidobazické rovnováhy v živé hmotě (fyziologické pufry). Pro výpočet pH krve aplikoval Guldbergův-Waageův zákon, vzniklou rovnici pak převedl K. Hasselbalch do dnes běžného logaritmického tvaru. Viz H.-Hasselbalchova rovnice*

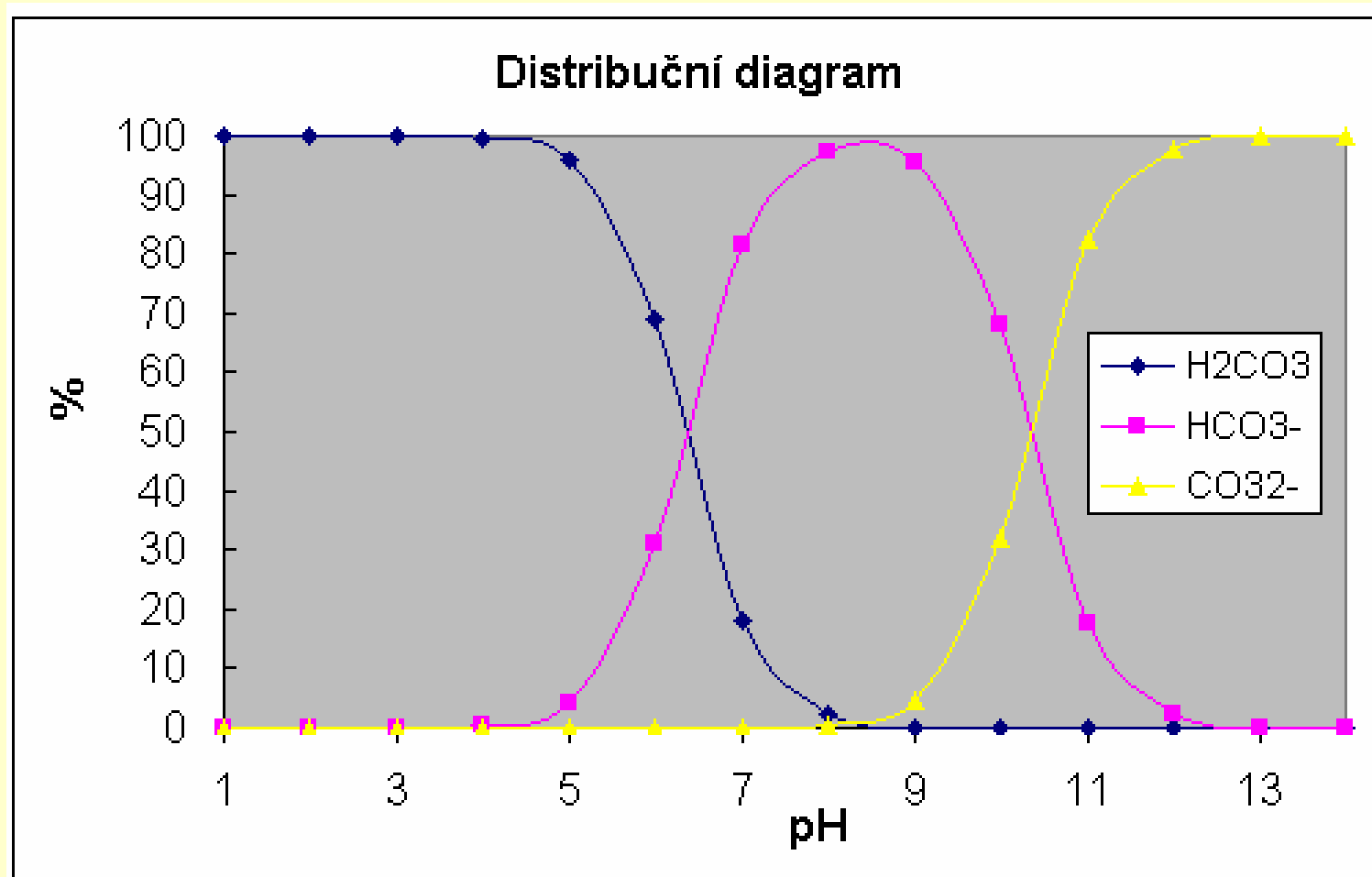
Hasselbalch Karl Albert (1874–1962) – *dánský lékař a biochemik. Byl jedním z průkopníků pochopení acidobazické rovnováhy, spolu s Ch. Bohrem popsal vztah mezi parciálním tlakem oxidu uhličitého a vazbou kyslíku na hemoglobin. Hendersonovu rovnici pro rovnováhu složek bikarbonátového pufru převedl do logaritmického tvaru vhodného pro jednoduchý výpočet pH. Viz Hendersonova-H. rovnice*

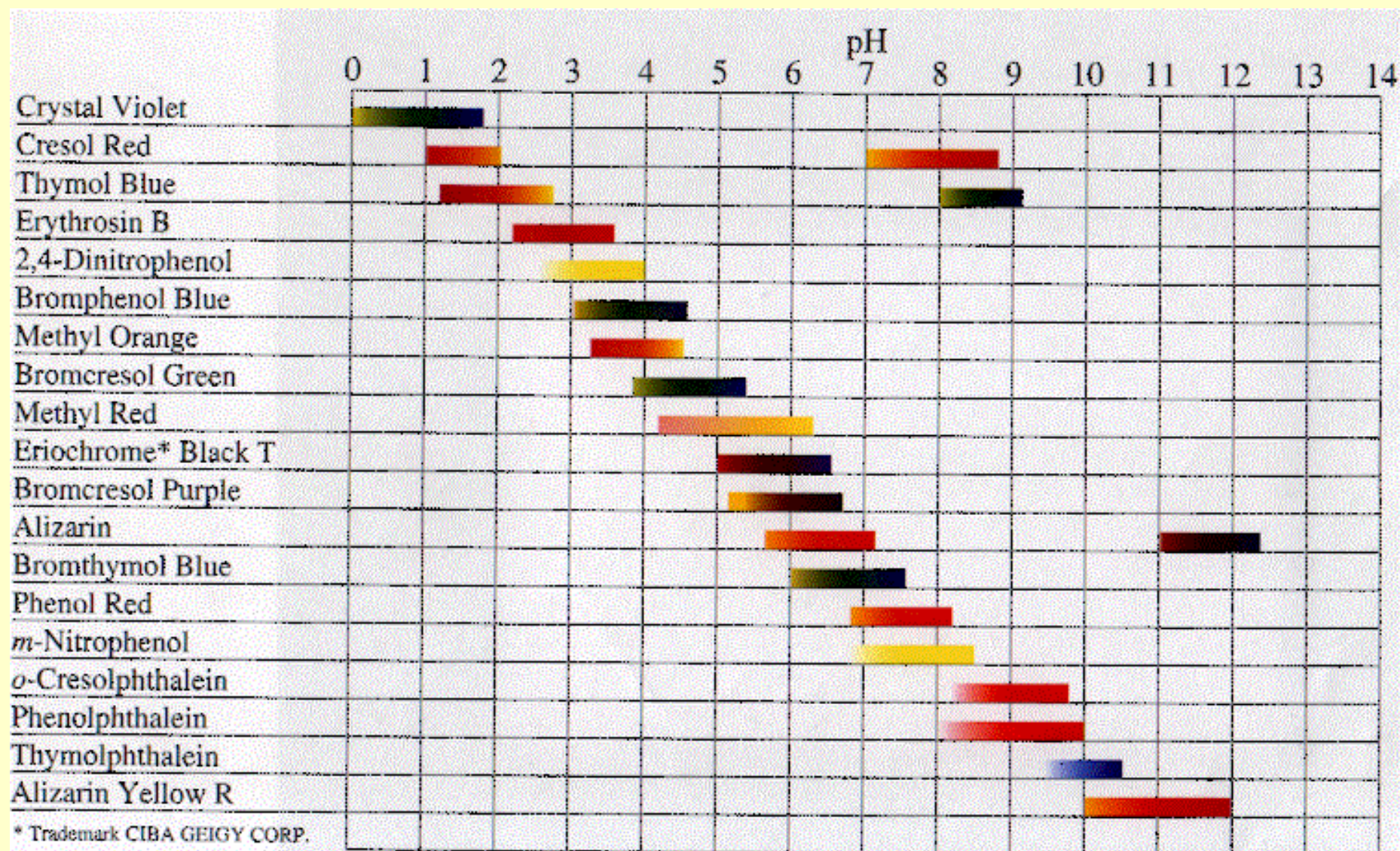


ukázka průběhu titrační křivky

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.076928$ $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.023072$ $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.000000$ $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.000000$ $[\text{Na}^+] = 0.000000$







The pH ranges shown are approximate. Specific transition ranges depend on the indicator solvent chosen.

Figure 15.8

Příklady barevných změn indikátorů:



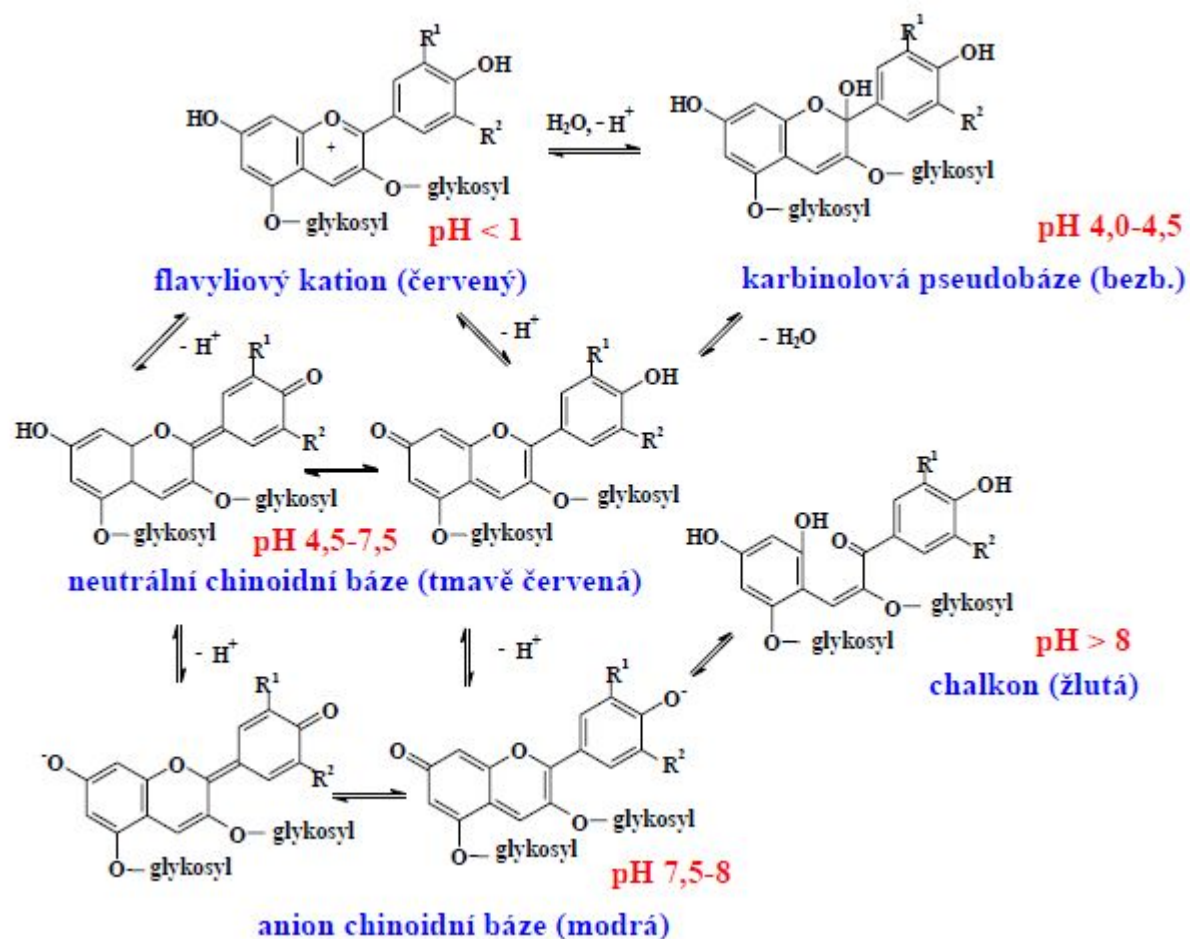
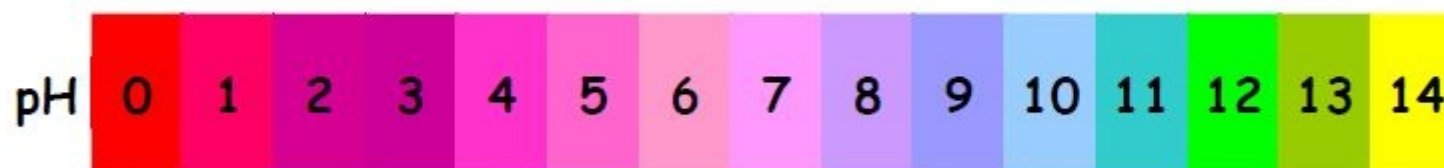
HCl



NaOH

methylořanŹ / methylčerveň / lakmus / bromthymolová modř / fenolftalein

Indikátor z červeného zelí



Výpočet pH pufrů – příklad 1

Jaké je pH roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.80 M octan sodný? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5} .

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

$$\text{p}K_A = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

$$[\text{báze}] = 0.80 \text{ M} \quad [\text{kyseliny}] = 0.50 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log (0.8/0.5) = 4.94$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

A. Hodnota pH před přidáním HCl:

$$\text{p}K_A = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

$$[\text{báze}] = 0.50 \text{ M} \quad [\text{kyseliny}] = 0.50 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log (0.5/0.5) = 4.74$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

B. Hodnota pH po přidavku HCl:

Předně poklesne koncentrace A^- (část se sloučí s protony na kyselinu octovou):

$$[A^-] = 0.50 \text{ M} - 0.01 \text{ M} = 0.49 \text{ M}$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

B. Hodnota pH po přidavku HCl:

Zvýší se tudíž koncentrace kyseliny octové:

$$[\text{kyseliny}] = 0.50 \text{ M} + 0.01 \text{ M} = 0.51 \text{ M}$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

B. Hodnota pH po přidavku HCl:

$$\text{pH (finální)} = 4.74 + \log (0.49/0.51) = 4.72$$

$$\text{pH (výchozí)} = 4.74$$

Tedy pH se sníží o dvě setiny.

Výpočet pH pufrů – příklad 3

Jaký poměr mravečnanu sodného a kyseliny mravenčí je nutný pro přípravu pufru o pH 3.85? Hodnota K_A pro kyselinu mravenčí je 1.8×10^{-4} .

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

Nejprve opět spočteme hodnotu $\text{p}K_A$

Logaritmováním vyjde 3.74

Dosazením do Henderson-Hasselbachovy rovnice vyjde

$$3.85 = 3.74 + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

Výpočet pH pufrů – příklad 3

Jaký poměr mravečnanu sodného a kyseliny mravenčí je nutný pro přípravu pufru o pH 3.85? Hodnota K_A pro kyselinu mravenčí je 1.8×10^{-4} .

$$3.85 = 3.74 + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

$$\log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}]) = 0.11$$

$$[\text{báze}]/[\text{kyseliny}] = 1.3$$

Koncentrace sodné soli kyseliny mravenčí tedy musí být 1.3 x více, než kyseliny mravenčí:

Např. 0.10 M HCOOH + 0.13 M HCOONa

Half

Ještě slíbená vsuvka o kvartování

aneb

*říkanka ze 17. století o tom,
kterak chtěli lotři rozpūlit*

dceru hostinské

na dva (2) úplně stejné díly...



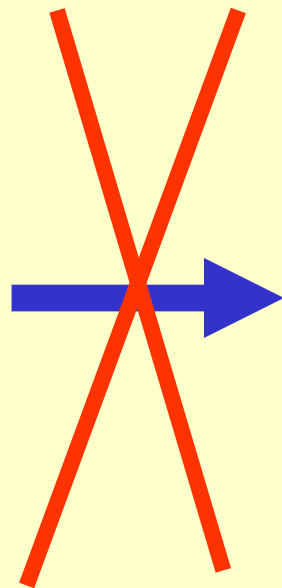
Ještě slíbená vsuvka o kvartování



*a proč
se jim to
nakonec*



Ještě slíbená vsuvka o kvartování



nepovedlo



Vyhláška Ministerstva zemědělství o odběrech a chemických rozbořech vzorků hnojiv

Příloha č. 2 k vyhlášce č. 273/1998 Sb.

Postupy laboratorního zkoušení výrobků

1. Úprava vzorků

Výrobky se upravují podle požadavku na jejich zkoušení. Úprava konečného vzorku je sled pracovních postupů (**kvartování, homogenizace, mletí, prosévání**), která se musí provádět tak, aby

- a) pro konečný vzorek byla reprezentativní i ta nejmenší navážka uvedená v metodách rozboru,
- b) změna jemnosti výrobku způsobená úpravou neovlivnila rozpustnost vzorku při vyluhování.

QUACHA TRAINING COURSE BOOK

QUALITY ASSURANCE FOR CHEMICAL ANALYSIS

Tabulka 3.5a.

Počty primárních vzorků, odebíraných z konzervovaných výrobků

Počet plechovek, balení nebo obalů v dávce Nejmenší počet primárních vzorků

1 – 25	1
26 – 100	5
101 – 250	10
> 250	15

Normy, které popisují standardy jakosti v analytických laboratořích, lze rozdělit do tří hlavních skupin:

- Normy založené na dřívějším, přepracovaném Pokynu ISO 25 (ČSN EN ISO/IEC 17 025 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří a ČSN EN ISO/IEC 15 189 Zdravotnické laboratoře – Zvláštní požadavky na jakost a způsobilost).
- **Série norem ČSN EN ISO 9000.**
- Zásady správné laboratorní praxe OECD

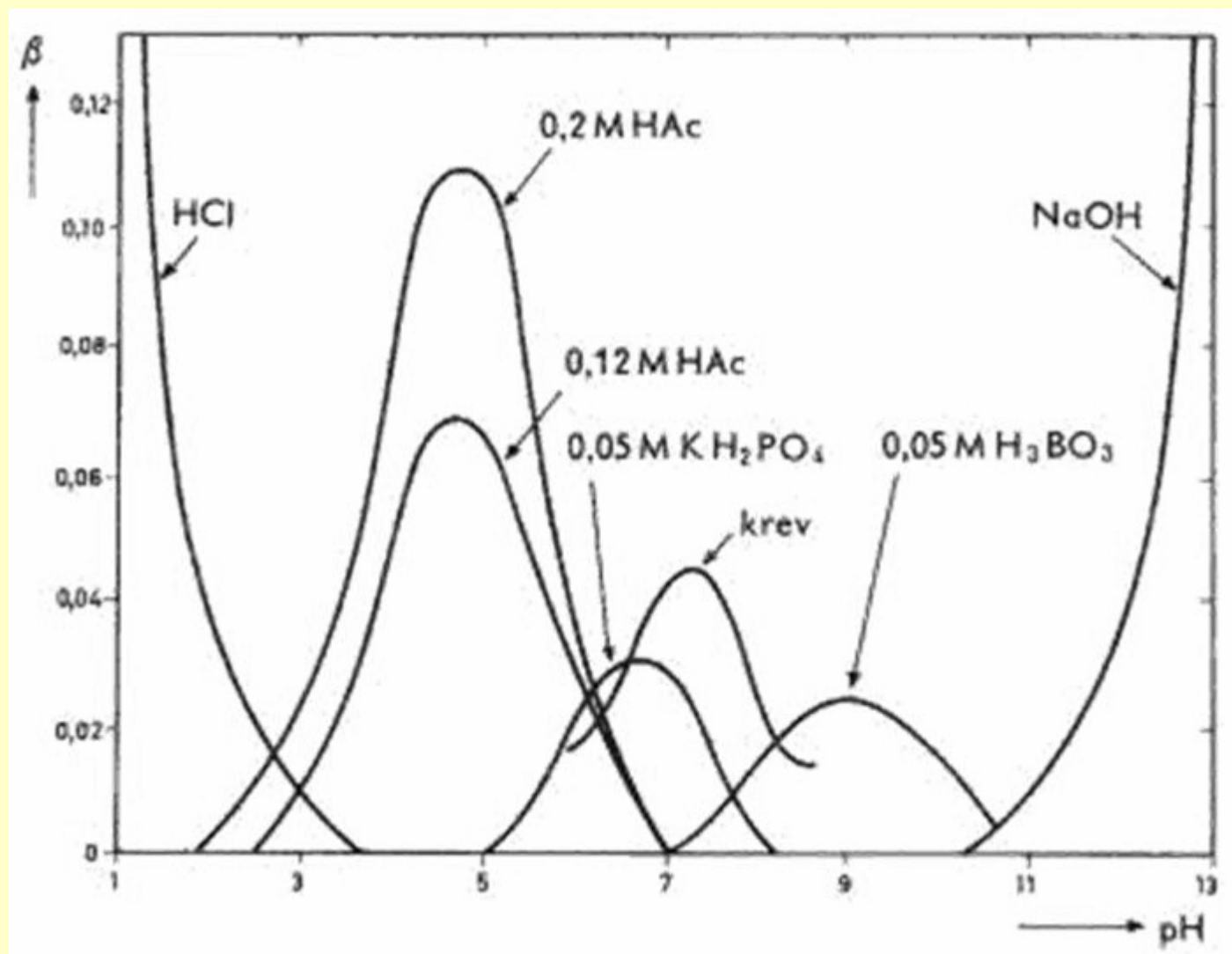
Pufrační kapacita

Účinnost pufru je charakterizována tzv. **pufrační kapacitou β** , která udává, jak je nutno změnit koncentraci silné kyseliny nebo zásady v roztoku, aby se uskutečnila určitá změna pH. Pro kyselý pufr:

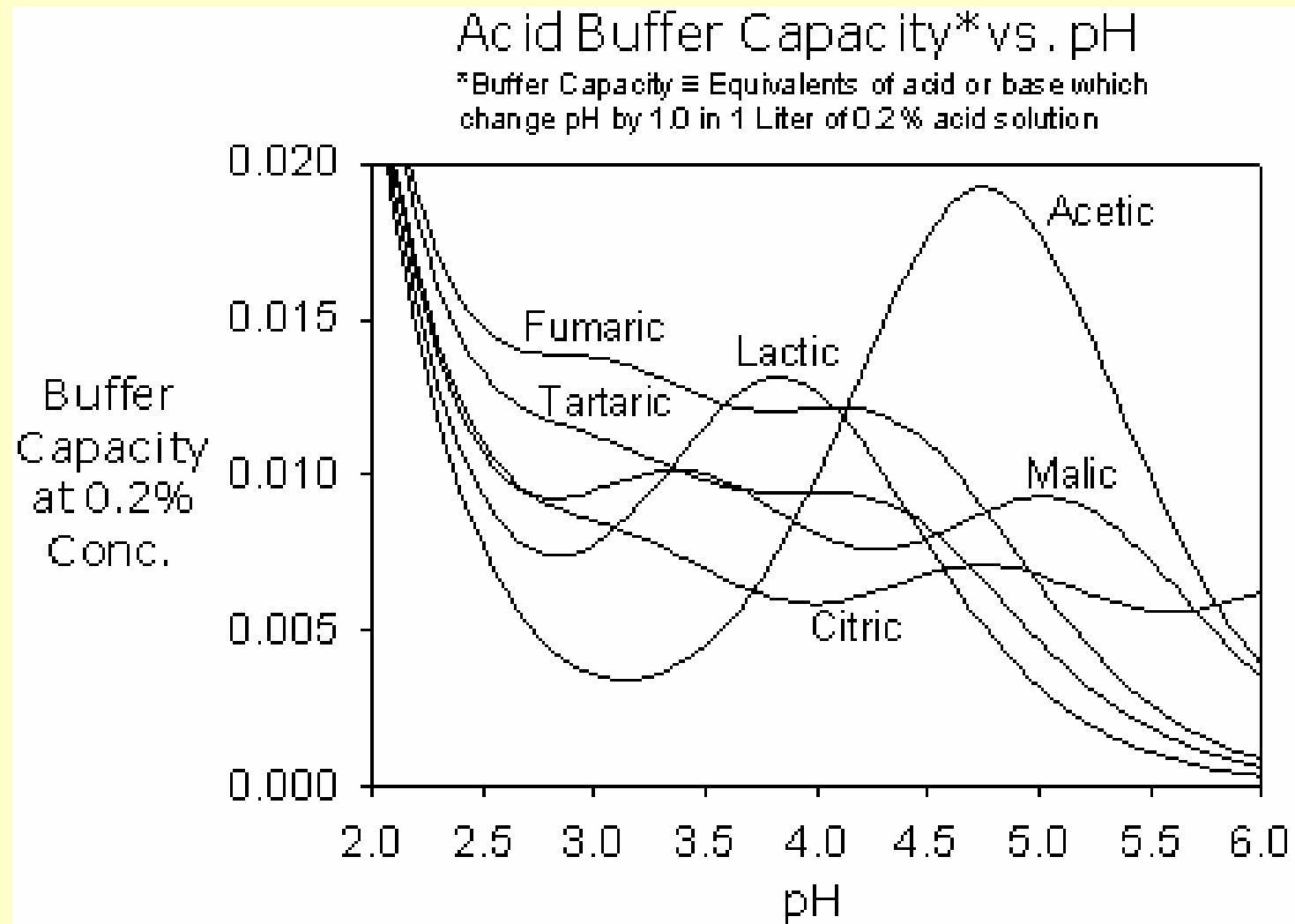
$$\beta = \frac{d [\text{báze}]}{d [\text{pH}]}$$

Čím více báze je třeba přidat, tím lepší je pufr.

Příklady pufrálních kapacit



Příklady pufracích kapacit



Příklady pufrů

Pufry jsou obvykle směsi slabých kyselin a jejich solí, nebo směsi slabých bazí a jejich solí.

Nejpoužívanější pufry v biologii jsou acetátový, fosfátový, citrátový, a dále pufry komerčně připravované ze složitějších organických látek, popř. jejich směsí (tris).

Příklad:

tris(hydroxymethyl)aminometan.HCl; Tris.HCl; $pK_A = 8.1$

Má použití v rozmezí pH 7 až 9.

Další příklady: HEPES, PIPES, ...

Common Name	pK _a	Buffer Range	Temp Effect (pH / °C)**	Mol. Weight	Full Compound Name
TAPS	8.43	7.7 – 9.1	–0.018	243.3	3- {[tris(hydroxymethyl)methyl]amino} propanesulfonic acid
Bicine	8.35	7.6 – 9.0	–0.018	163.2	N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycine
Tris	8.06	7.5 – 9.0	–0.028	121.14	tris(hydroxymethyl)methylamine
Tricine	8.05	7.4 – 8.8	–0.021	179.2	N-tris(hydroxymethyl)methylglycine
HEPES	7.48	6.8 – 8.2	–0.014	238.3	4-2-hydroxyethyl-1-piperazineethanesulfonic acid
TES	7.40	6.8 – 8.2	–0.020	229.20	2- {[tris(hydroxymethyl)methyl]amino} ethanesulfonic acid
MOPS	7.20	6.5 – 7.9	–0.015	209.3	3-(N-morpholino)propanesulfonic acid
PIPES	6.76	6.1 – 7.5	–0.008	302.4	piperazine-N,N'-bis(2-ethanesulfonic acid)
Cacodylate	6.27	5.0 – 7.4		138.0	dimethyl arsenate
MES	6.15	6.1 – 7.5	–0.011	195.2	2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid
Acetate	4.76	3.8 – 5.8		59.04	—

Citric acid-phosphate buffer

Make up 0.1M citric acid and 0.2M phosphate solutions then mix as follows:

Citric acid-phosphate buffers		
pH	0.2M Na ₂ HPO ₄ /ml	0.1M Citric Acid /ml
3.0	20.55	79.45
4.0	38.55	61.45
5.0	51.50	48.50
6.0	63.15	36.85
7.0	82.35	17.65
8.0	97.25	2.75

Příklad návodu na přípravu pufru

Příklady pufrů

Pro každou oblast pH je možné připravit vhodný pufr.

Tzv. **univerzální pufr** pufruje v celé oblasti pH (*reálně 1-12*)

Složení pufru **Britton-Robinson** (**používá se občas v chemii**):

0.1 M boric acid

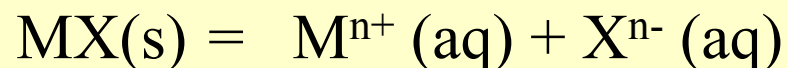
0.1 M acetic acid

0.1 M phosphoric acid

adjusted to pH 5.0 with 0.5 M NaOH

Omezeně rozpustné soli

Roztoky většiny solí ve vodě neobsahují molekuly, ale hydratované ionty (výjimky např. CdSO_4 , HgCl_2):



Rovnováha je popisována rovnovážnou konstantou:

$$K = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]/[\text{AgCl}]$$

Neboť je koncentrace AgCl konstantní, nezahrnuje se do rovnice a veličina

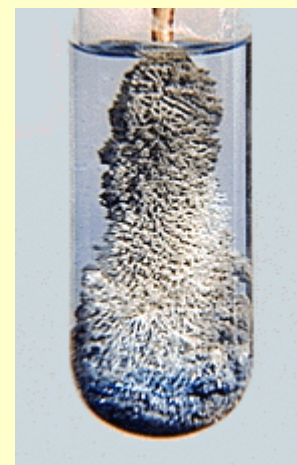
$K_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$ se nazývá „součin rozpustnosti“.

dusičnany	všechny jsou rozpustné
všechny chloridy mimo Ag, Hg, Pb	jsou rozpustné
všechny sírany mimo Ca, Sr, Ba, Hg, Hg ₂ , Pb, Ag	jsou rozpustné
hydroxidy mimo alkal.kovů, Sr a Ba(OH) ₂	jsou nerozpustné
uhličitany mimo alk.kovy	jsou nerozpustné
sulfidy mimo alkal.kovy, alkal.zeminy a amonné sulfidy	jsou nerozpustné



Dusičnan stříbrný AgNO_3
dobře rozpustný
„lapis infernalis“
leptavé účinky
vypalování bradavic

*Z roztoku dusičnanu stříbrného
lze snadno získat kovové stříbro
např. vložení měděné tyčinky*



Omezeně rozpustné soli – příklad 1

Molární koncentrace Ag^+ a Cl^- v nasyceném roztoku AgCl je $1.25 \times 10^{-5}\text{M}$. Jaký je součin rozpustnosti AgCl ?

$$K_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

$$K_s = (1.25 \times 10^{-5}). (1.25 \times 10^{-5}) = 1.56 \times 10^{-10}$$

Součin rozpustnosti chloridu stříbrného je 1.56×10^{-10}

.....

Pro CaF_2 ale platí, že $K_s = [\text{Ca}^{2+}].[\text{F}^-]^2$

a dále je nutno si při výpočtu uvědomit, že $[\text{F}^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}]$

Omezeně rozpustné soli – příklad 2

K_s pro PbSO_4 je 1.6×10^{-8} . Kolik gramů PbSO_4 se rozpustí v litru vody?

Molární rozpustnost $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$

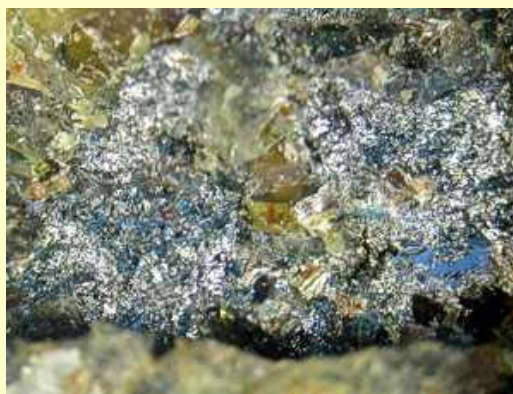
$$K_s = (x^2) = 1.6 \times 10^{-8} \quad ; \quad x = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

M_w PbSO_4 je cca 303

po přepočtu $x = 3.9 \times 10^{-2} \text{ g/L}$

Příklady málo rozpustných solí:

Sloučenina	pK_s	K_s
HgS	51,8	$1,58 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ S	49,2	$6,31 \cdot 10^{-50}$



*vlevo rumělka
vpravo akantit*

$$pK_s = - \log K_s$$

Příklady málo rozpustných solí:

Sloučenina

pK_s

K_s

$\text{Fe}(\text{OH})_3$

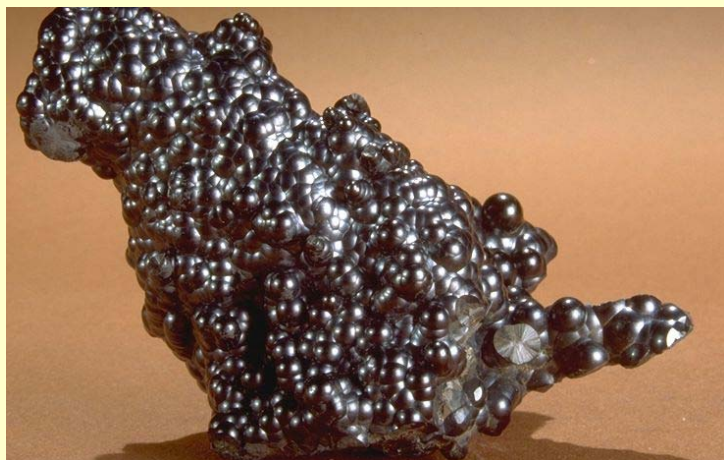
39,43

$3,75 \cdot 10^{-40}$

BaSO_4

9,96

$1,10 \cdot 10^{-10}$



L limonit
P baryt

$$pK_s = -\log K_s$$

Příklady málo rozpustných solí:

Sloučenina	pK_s	K_s
Cu_2S	47,6	$2,51 \cdot 10^{-48}$
$Co(OH)_3$	40,5	$3,16 \cdot 10^{-41}$
CdS	26,1	$7,94 \cdot 10^{-27}$



L chalkocit
P greenockit

$$pK_s = -\log K_s$$

Chemické složení barev zmíněných při zkouškách chromové žluti z obrazů Vincenta van Gogha *Břehy Seiny* a *Pohled na Arles s kosatci*. Pramen: Pigments through the Age.

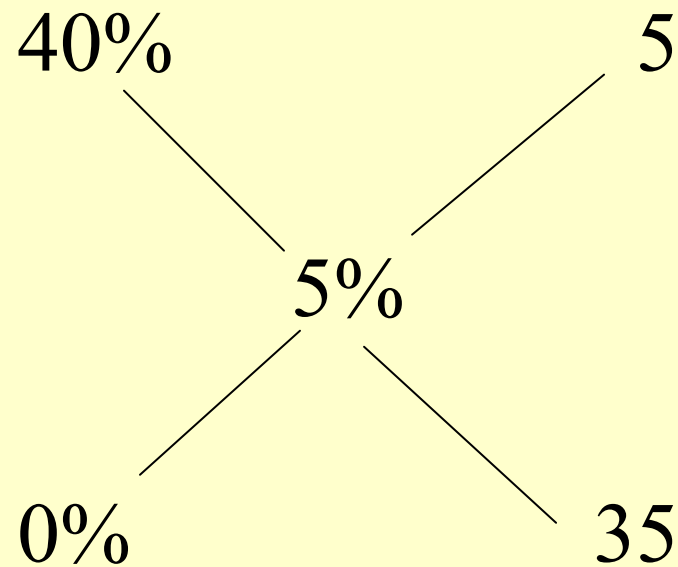
barva	chemické složení pigmentu	použití v malbě	toxická	
	chromová žlut ¹⁾	PbCrO ₄	po roce 1810	ano
	kadmiová žlut ²⁾	CdS	po roce 1840	ano
	neapolská žlut	Pb(Sb ₂ O ₃) ₂ · Pb ₃ (Sb ₃ O ₄) ₂	po roce 1830	ano
	auripigment (královská žlut)	As ₂ S ₃	od antiky	ano
	žluté železité okry	oxidy a hydroxidy železa	od pravěku	ne
	viridiánová zeleň	Cr ₂ O ₃ · 2H ₂ O	od 16. stol.?	ne
	svinibrodská (smaragdová) zeleň	Cu(CH ₃ COO) ₂ · 3Cu(AsO ₂) ₂	po roce 1814	ano
	olovnatá běloba	Pb(OH) ₂ · 2PbCO ₃	od antiky	ano
	litoponová běloba	BaSO ₄ · ZnO	1853	ne
	baryová běloba	BaSO ₄	1782	ne
	zinková běloba	ZnO	1844	ne
	berlínská (pruská, pařížská) modř	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ · 15H ₂ O	po roce 1706	ne
	lampová čern	C (saze)	od pravěku	ne

Pozn.: 1) sloučeniny Cr^{VI} jsou karcinogenní; od roku 2011 zákaz užití v EU

2) sloučeniny Cd jsou karcinogenní

Ředění roztoků – směšovací pravidlo

(**Připomínka:** připravte ze 40% roztoku NaCl 5% roztok.)



(5 dílů 40% roztoku smícháme s 35 díly vody.)

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)