# Teoretické předpoklady k vysvětlení pojmu pH, jeho významu a měření.

# Kyseliny a zásady

Patří mezi elektrolyty jak slabé tak i silné. První definici vypracoval **Arrhenius** - kyselina je látka odštěpovat proton H+ a zásada naopak odštěpuje OH-

Příklady kyselina octová, HCl ,KOH.

HCl H+ + Cl-

NaOH Na+ + OH-

 platí pouze pro vodné roztoky.

Pokročilejší teorie **Brondsted a Lowry** - tady je důležitý obecně přenos protonu proto se acidobazické reakce nazývají také protolytickými. Kyselina je látka schopná odevzdávat proton H+ a zásada je schopna tento proton přijmout.

HCl H+ + Cl-

kyselina Proton báze

Hlavní poznatek je že kyselina se může chovat jako kyselina pouze tehdy je li přítomna nějaká zásada schopná proton vázat.

Každé kyselině odpovídá konjugovaná báze a naopak. Také se této teorii říká teorie konjugovaných párů.

Nejčastěji bývá bází voda viz příklad zase s HCl

HCl + H2O = H3O + Cl

U protolytických reakcí platí že silná kyselina je konjugována se slabou bází a a slabá se silnou bází. V případě HCL je rovnováha posunuta ve silně do prava voda je ochotna přijímat proton ale Cl moc ne.

U slabé kyseliny například octové :

CH3COOH + H2O H3O+ + CH3 COO -

je snaha předat proton vodě poměrně malá ale CH3COO má silnou tendenci proton přijímat proto je rovnováha posunuta silně do leva což následně souvisí s sílou kyselin. Z tohoto pohledu mají velký vliv **rozpouštědla.**  Voda nižší alkoholy mají schopnost proton odštěpovat i přijímat říkáme jim **amfiprotní**, benzen nemá žádné tyto schopnosti **aprotní** a reakcí se tedy neúčastní, kyseliny odštěpují proton a jsou zvány **protogení** a naopak zásady které rády proton přijímají se nazývají **protofilní.**

Nejobecnější teorie kyselin a zásad **Lewisova** – zásada je látka mající volný elektronový pár, který může sdílet s jiným atomem za vzniku stabilnější konfigurace. A naopak. Pro neobvyklá prostředí.

# Slabé kyseliny a zásady

K vyjádření síly kyselin se používá disociační konstanta a to u slabých kyselin a zásad. U silných elektrolytů ztrácí význam protože rovnováha je tak silně posunuta napravo, že pojem disociační konstanta ztrácí u nich smysl a neobjevuje se ani v tabulkách.

U kyseliny octové uvést rovnici s vodou s aktivitou – pravá disociační konstanta K.. Vody jako rozpouštědla je velký nadbytek. Tím se reakcí nezmění aktivita jejich molekul a může se zahrnout do konstanty Ka. Pokud se dosazují koncentrace je to nepravá disociační konstanta označuje se jako Ká- .

Arrhenius zavedl pojem disociační stupeň alfa. Je to druhá odmocnina disociační konstanty a velikostí zředění. Roste se zředěním roztoku. Celková disociační konstanta je pak součinem jednotlivých konstant Ka1 a Ka2 u dvojsytné kyseliny.

**pH**

Disociace vody tzv. **autoprotolýza** je úzce svázaná s pojmem pH. Tato veličina udává koncentraci H3O+ iontů v roztoku. Vlastní autoprotolýza vody je velmi malá při 25 oC na dvojici iontů disociovaných připadá přibližně 555 milionů molekul nedisociovaných.

H2O + H2O H3O + OH

 vzniká rovnováha **Ka**

**Ka =**

**aH3O+  aOH-**

**aH2O**

 Protože disociace vody je tak malá můžeme aktivitu vody zahrnout do tím pádem nové konstanty **Kv** která se nazývá iontový součin(produkt) vody.

**Kv = 1,02.10-14 ( pro 25oC )**

Vzhledem k malým koncentracím je to v podstatě ideální roztok a aktivity můžeme nahradit koncentracemi Hodnota této konstanty je závislá pouze na teplotě. Při 25 stupních je 1,02 . 10-14. Tato konstanta platí nejen pro čistou vodu, ale i pro vodné roztoky. Jest li že zjistíme nějakým laboratorním postupem koncetraci jednoho z iontů jednoduše se dopočítáme koncentrace druhého, protože výsledek musí vždy dát **Kv**.

 Kyselost vodných roztoků určuje koncentrace oxoniových iontů H3O+.

Jejich koncentrace se může pohybovat od přibližně 10 mol.l až 10-15 mol.l Proto byla zavedena stupnice kyselosti pH což je záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových iontů. Přibližnou koncentraci vodných roztoků lze určit výpočtem

 **pH = - log [ H30+]**

Použijeme li znalost Kv které má přibližnou hodnotu 10-14 a víme že ve vodě je koncentrace H3O+ a OH- stejná můžeme napsat [H3O+] = [OH-]

**H3O+ = - log 10-7  = 7**

**-log c**

**pH =**

 Z toho odvozujeme, že pH 7 je neutrální- pro 25 stupňů C. V kyselém je koncentrace H3O větší a naopak. Pro silné kyseliny, které disocijují prakticky úplně lze potom napsat [ HCl] = [H3O+] pro kyselinu o koncentraci 10-4 mol.l pH = -log 10-4 = 4 . Pro zásady zavedeme označení pOH. Postup výpočtu pro silnou úplně disocijující zásadu je stejný jak u silné kyseliny pOH = -log [OH- ] = -log 10-4 = 4. Protože kyselost je funkcí koncentrace oxoniových iontů použijeme opět hodnoty Kv která musí dát 14. pKv =

14 = pH + pOH z toho pH = 14 – pOH – v tomto případě 10.

Toto platí především pro zředěné roztoky.

U roztoků koncentrovanějších (nad 10-3mol.l) víme, že je zde nutno ještě počítat s aktivitou a ne z koncentrací popř. s iontovou sílou.

Do vzorce musíme nahradit koncentraci aktivitou a = f . c . střední molární aktivitní koeficient f najdeme v tabulkách.

Pro HCl 0,1 mol.l je např. 0,796

Následný výpočet :

 **pH = -log (0,1 x 0796) = 1,1.**

Obdobně výpočet pro silný hydroxid.

**pH = 14 - ( c x f )**

U slabých kyselin a zásad vstupuje do úvahy jejich disociační konstantu. Takže výpočet pH těchto slabých elektrolytů je závislý na koncentraci a disociační konstantě. Vzorec pro přibližný výpočet :

**pH = 1/2(pKa - log c kys)**

**pH = ½ ( pKa – logc zás )**

**Pufry**

V řadě případů jak v analytické chemii tak i v živém organismu musí reakce probíhat pouze v určeném pH, nebo daný proces – hlavně u organismů – produkuje nadbytek H3O+  které by mohlo ohrozit další reakce organismu. Je třeba látek, které udrží pH na potřebné úrovni. Těmto látkám říkáme pufry – řadíme je mezi elektrolyty.

Princip funkce pufrů si lze vysvětlit na slabé kyselině. Víme že iontový součin vody Kv je stálý. Poklesne li jedna jeho složka musí se druhá povýšit. Přidáme li ke slabé kyselině (octová) zásadu – OH- dojde k porušení rovnováhy H3O + a OH- . Aby se rovnováha obnovila přebytečné OH- reagují s přítomnými H3O+ na nedisociovanou molekulu vody. Úbytek původních H3O+ povede k narušení disociační rovnováhy slabé kyseliny a ta se obnoví tím, že odpovídající část molekul této kyseliny zdisocijuje. Je tam zásadité prostředí – protofilní – slabá kyselina bude ochotněji disociovat. Tím se rovnováha Ka obnoví a pH se mění jen minimálně vlivem vzniknuté soli.

Při přidání kyseliny nastává problém - podle předchozího schématu by se měla disociační rovnováha obnovit úbytkem H3O+ a vznikem nedisociovaných molekul slabé kyseliny, ale těch je málo a navíc v kyselém prostředí bude disociovat ještě méně. Tady je pufrační schopnost téměř nulová. Aby se dodalo dostatek aniontů octové je třeba ke kyselině přimíchat její sůl se silnou zásadou – např. .**Na.** Sůl jako silný elektrolyt plně disocijuje a Na se jako kationt silné zásady se neúčastní ovlivnění pH – nepodléhá hydrolýze. Zbytek aniont octové je pak k dispozici pro přijmutí nadbytečných H3O+. (vzniklý aniont octové poruší rovnováhu a ta se obnoví vznikem H3O+ z nedisociovaných molekul vody tím se vyrovná Ka kyseliny a v roztoku je přebytek OH ). Ideální poměr slabé kyseliny a její soli (nebo naopak) u těchto jednoduchých pufrů je 1:1. Obecně lze ovšem říci, že pufry mající funkční oblast v kyselém prostředí o něco lépe pufrují přidání zásady a naopak.

Pro výpočet **pH pufru :**  o koncentraci oxoniových iontů rozhoduje jednak vlastní slabá kyselina schopná určité disociace, tak její sůl která disocijuje úplně ovšem při procesu hydrolýzy kdy část aniontů kyseliny reaguje s vodou jako se zásadou..

rovnice Hendersonova – Haselbalchova

**je – li základem slabá kyselina**

 c soli

 pH = pKa + log

 c kyseliny

**je – li základem slabá zásada**

 c baze

nebo 14 - pKB - log ----------------

 c soli

Velmi důležitou vlastností pufrů je jejich **tlumivá kapacita** .Je vyjadřována látkovým množstvím kyseliny nebo zásady, které po přidání k litru pufru změní jeho pH o jednu celou pH.

  **d*n***

 **δ = -------------------**

 **dpH**

Kapacita roste s koncentrací pufru. Acetátový nebo amoniakální pufr tlumí pouze v úzkém rozmezí pH. Existují i složité universální pufry které jsou tvořeny směsí vícesytných kyselin a k nim se přidává různé množství NaOH podle požadovaného pH.

Existují roztoky které se mohou chovat jako kyseliny i jako zásady. Říkáme jim amfolyty. Protože mohou přijmout nebo ztratit proton vodíku (tvoří kation nebo aniont) mají také dvě rovnovážné konstanty. Pokud k roztoku amfolytu přidáváme silnou kyselinu nebo zásadu v určitém pH budou v roztoku obě formy amfolytu v rovnováze – **izoelektrický bod** – **pI**

**pI = ½ (pK1´ + pK2 ´)**

Jedním z nejdůležitějších amfolytů jsou aminokyseliny potažmo bílkoviny. Jsou vnitřně ionizovány mají COO- i NH3+

V pH kyselejším pH při pH = pI v zásaditějším pH

Než je pI než je pI

**COOH**

**R - CH2**

**NH3+**

**COO-**

**R - CH2**

**NH2**

**COO-**

**R - CH2**

**NH3+**

**kationt**

**amfiont**

**aniont**

Tímto se dostáváme k pufračním systémům v živém organismu. U hospodářských zvířat i u člověka je pH vnitřního prostředí velmi přesně dodržováno. Např. u krve je pH v oblasti 7,3 – 7,4. Bílkoviny a aminokyseliny jsou jedním ze tří hlavních pufračních systémů princip viz výše.

 **c HCO3-**

**pH = pK a´ + log ---------------------- = 6,1 + log 0,025 / 0,00125 = 7,4**

 **c H2CO3**

Uhličitá slabá málo disocijuje a navíc vyloučena v plicích – jako kysličník uhličitý.- enzymy.