2. PROTOLYTICKÉ REAKCE

Protolytické reakce představují všechny reakce spojené s výměnou protonů a jsou označovány jako reakce acidobazické.

Teorie Arrheniova (1884): **kyseliny** disociují ve vodě na vodíkový iont a příslušný aniont, např. $HNO_3 = H^+ + NO_3^-$, **zásady** ve vodě disociují na hydroxidový iont a kationt: $NaOH = Na^+ + OH^-$.

Vzájemná reakce kyseliny a zásady je **neutralizace** a jejími produkty jsou sůl a voda.

Brønsted (1923) a **Lowry** protonová teorie (i pro nevodné prostředí): je kyselinou látka schopná uvolňovat proton H^+, a zásadou je látka schopná protony vázat dle KYSELINA = H^+ + ZÁSADA.

Kyselina uvolněním protonu přestává být kyselinou a přechází v zásadu.

Naopak, zásada vázáním protonu přechází v kyselinu.

Kyselina a zásada z ní vzniklá odštěpením protonu představuje **konjugovaný pár**.

Příklady: mohou být kyselinami, resp. zásadami ionty i neutrální částice:

KYSELINA	**=**	**H^+ + ZÁSADA**
HCl	=	$H^+ + Cl^-$
H_2CO_3	=	$H^+ + HCO_3^-$
HCO_3^-	=	$H^+ + CO_3^{2-}$
H_2O	=	$H^+ + OH^-$
H_3O^+	=	$H^+ + H_2O$
CH_3COOH	=	$H^+ + CH_3COO^-$

Zde částice mají jednou charakter kyseliny, jindy zásady, např. H_2O nebo iont HCO_3^- nazýváme **amfolyty**.

Proton nemůže existovat samostatně, ihned se spojuje s molekulou zásady, která je k dispozici, nejčastěji s molekulou použitého rozpouštědla. A proto platí:

Kyselina nemůže uvolnit proton, není-li přítomna látka schopná proton vázat.

KYSELINA$_1$ + ZÁSADA$_2$ = ZÁSADA$_1$ + KYSELINA$_2$

Acidobazická reakce je reakce dvou konjugovaných párů, kdy kyselina páru K_1Z_1 předává svůj proton H^+ zásadě páru K_2Z_2 dle příkladů

$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

Rozdílná schopnost proton odštěpovat či vázat charakterizuje sílu kyselin a zásad.

Příklady síly kyseliny:

HNO_3 je silnou kyselinou, protože snadno odštěpuje proton a v roztoku jsou jen ionty NO_3^-, které jsou velmi slabou zásadou, protože váží protony neochotně a slabě.

HCN je velmi slabou kyselinou, protože odštěpuje proton jen velmi neochotně a v roztoku je převážně ve formě nedisociované molekuly HCN. Iont CN^- je silnou zásadou, protože váže snadno protony.

Ionty OH^- jsou podstatně silnější zásadou než molekuly NH_3: OH^- váží proton mnohem pevněji. Setkají-li se proto v protolytické reakci dvě různě silné zásady, např. ionty OH^- a molekuly NH_3, dojde nutně k posunu rovnováhy směrem doprava:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O.$$

Molekuly NH_3 jsou silnější zásadou než molekuly H_2O: NH_3 budou proto přednostně vázat protony za vzniku kyseliny NH_4^+ a dojde k opačnému posunu rovnováhy doleva

$$NH_4^+ + H_2O \leftarrow NH_3 + H_3O^+,$$

PerpHecT Line

PerpHecT® Electrodes, with either ROSS or Ag/AgCl references, offer the most accurate pH measurements possible when used with PerpHecT pH meters containing our patented digital LogR(tm); technology.

See **"PerpHecT pH"** for more details on digital LogR technology.

82-02

ROSS Line

The ROSS reference, a unique system developed by Thermo Orion, offers stable, fast results regardless of temperature or sample composition. The pH electrodes in the **ROSS line** contain the patented ROSS reference, giving you the best performance.

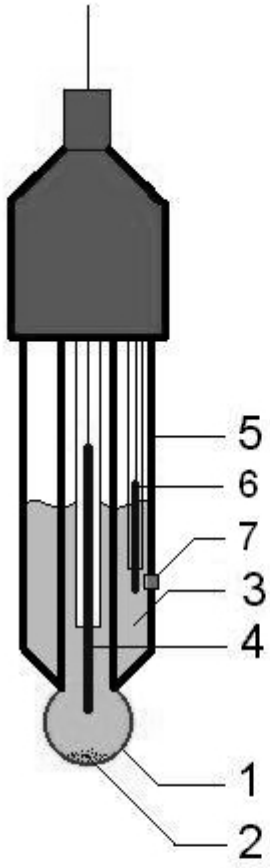
ROSS Sure-Flow® Electrodes have a unique reference junction that assures stable, drift-free potentials with an easy-to-clean design.

81-72

Standard Line

Silver/silver chloride, Ag/AgCl, references are widely used because of their accuracy and broad temperature range. Thermo Orion's Standard Line offers a variety of electrodes for any application.

91-02



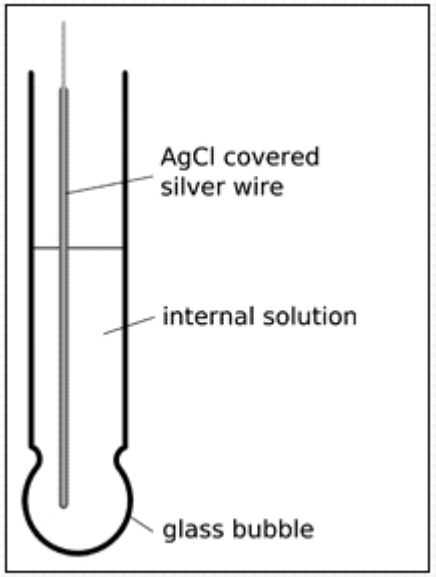
No higher resolution available.

Glass_electrode_scheme.jpg (160 × 436 pixels, file size: 10 KB, MIME type: image/jpeg)

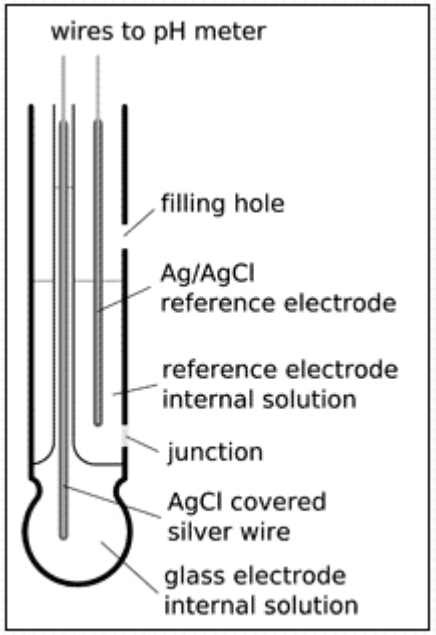
Add a note

English: Legend

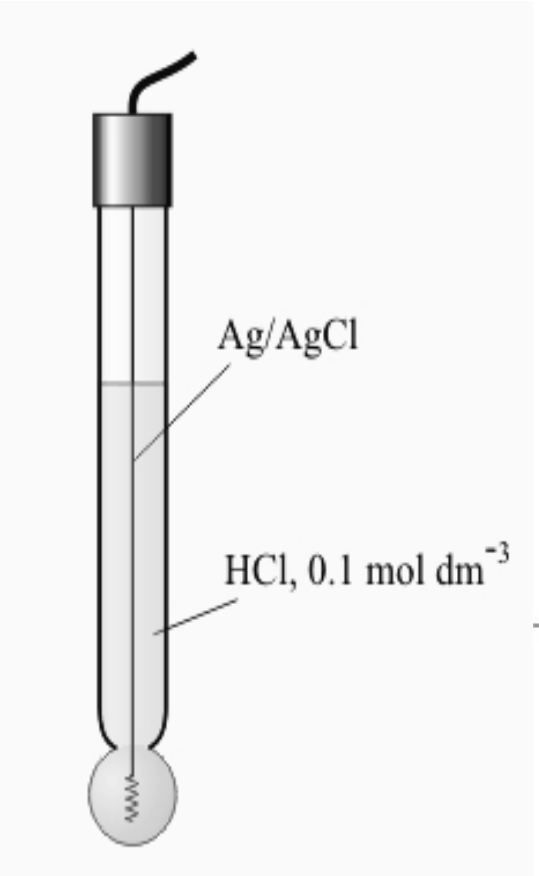
1. a sensing part of electrode, a bulb made from specific glass
2. sometimes electrode contain small amount of AgCl precipitate inside the glass electrode
3. internal solution, usually 0.1M HCl for pH electrodes or 0.1M MeCl for pMe electrodes
4. internal electrode, usually silver chloride electrode or calomel electrode
5. body of electrode, made from non-conductive glass or plastics.
6. reference electrode, usually the same type as 4
7. junction with studied solution, usually made from ceramics or capillary with asbestos or quartz fiber.

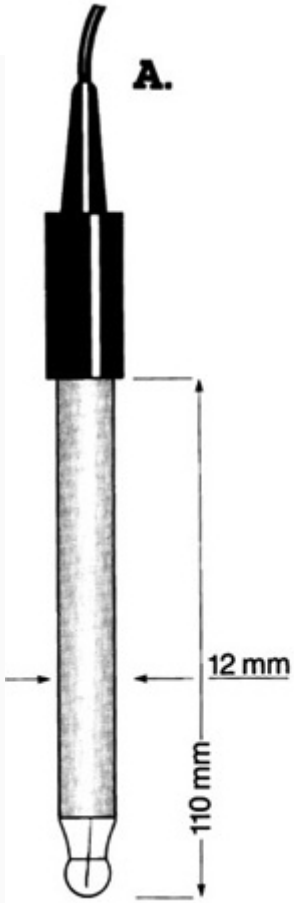


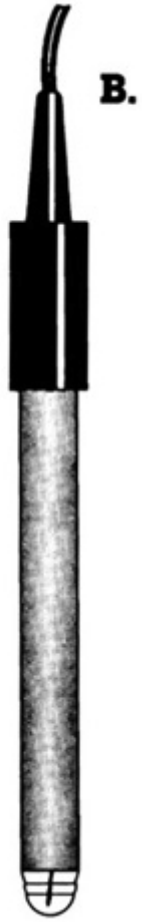
glass pH electrode



pH combination electrode







91-63

Specialty and Titration Line

Thermo Orion's Specialty Electrode Line contains special purpose pH and Titration electrodes.

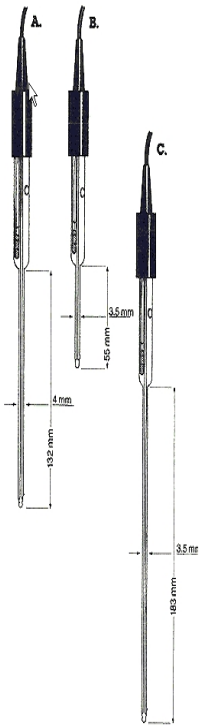
Examples include the Model 91-63 Combination pH Electrode with Spear Tip (left), Redox/ORP Electrodes and pH and Karl Fischer Endpoint Indicator Electrodes.

90-04

Sure-Flow® Reference Line

Thermo Orion's Sure-Flow Reference Electrode Line includes three

All three incorporate Thermo Orion's unique Sure-Flow reference junction. This junction design allows for easy, "push-button" cleaning of the reference junction, essentially creating a new electrode with each flush and eliminating the number one cause of electrode failure.

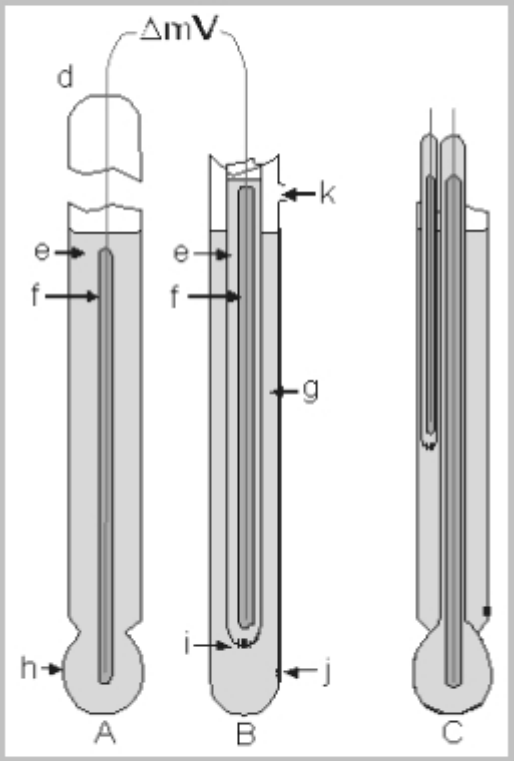


Různé typy skleněných elektrod k měření pH.

pH Electrodes

The majority of pH electrodes available are *combination electrodes*. That is, they combine the reference and pH sensing elements into a single electrode. Separate pH and reference electrodes can still be used, but this tends to be for highest precision, research measurements. Naturally, combination pH electrodes are much more practical to use.

Know your pH electrode!



Key:

A - pH sensor

B - reference half-cell

C - combination pH electrode (A + B)

d - seal

e - internal filling solution

f - internal reference electrode

g - external filling solution

h - pH-sensitive glass membrane

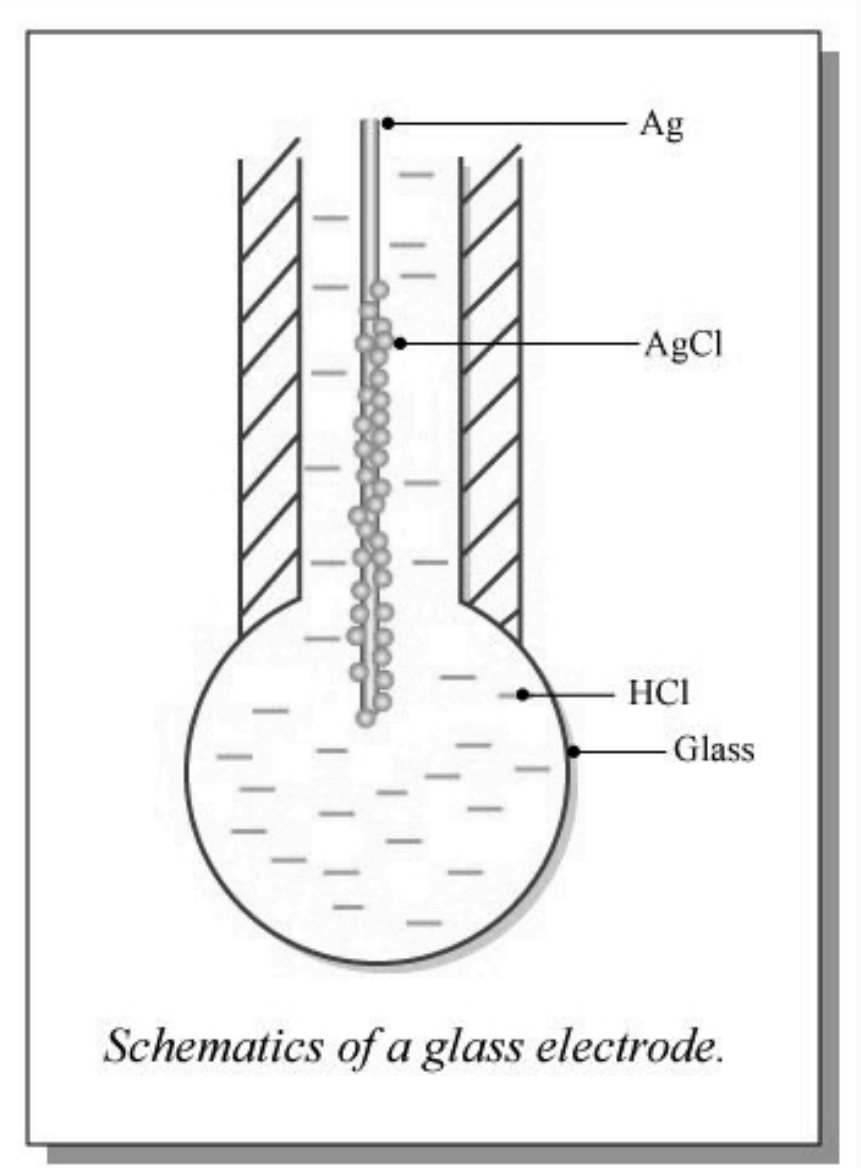
i - internal liquid junction

j - external liquid junction

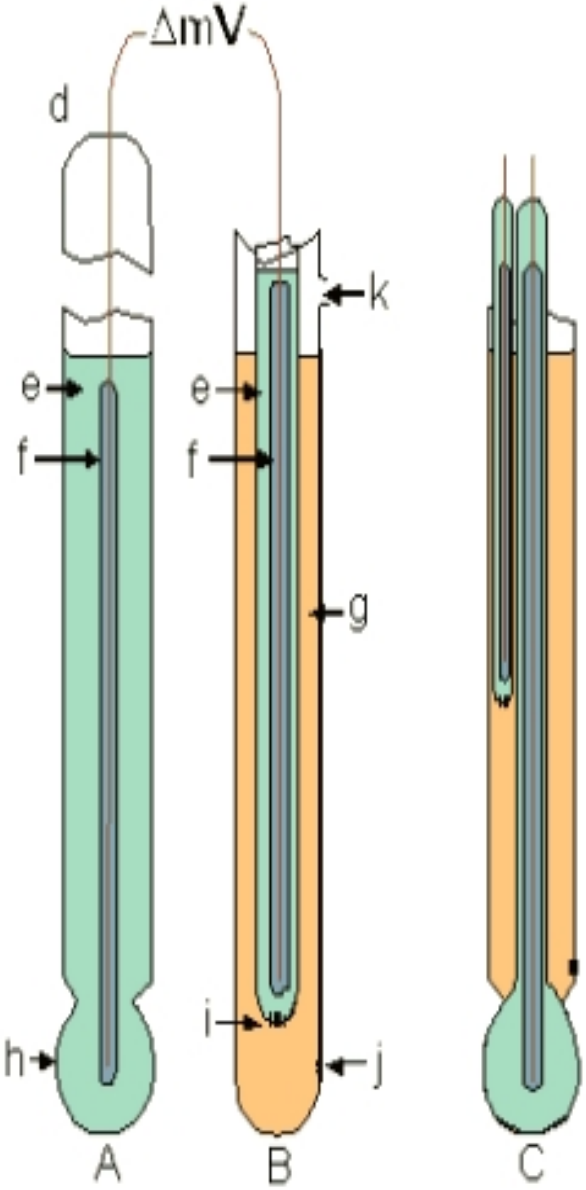
k - fill hole

Schematic of a Glass Electrode

ALL SIZES



Schematics of a glass electrode.



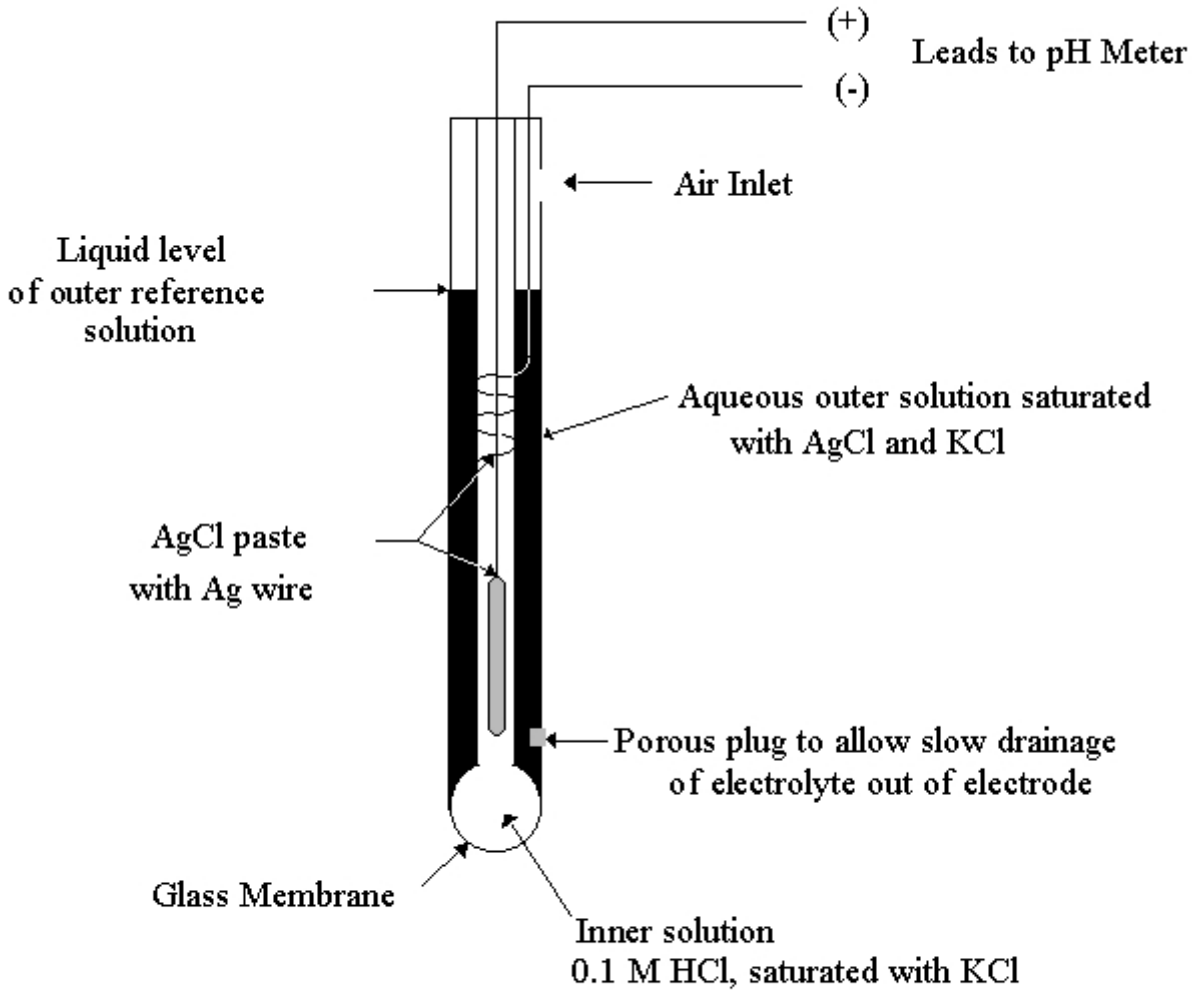
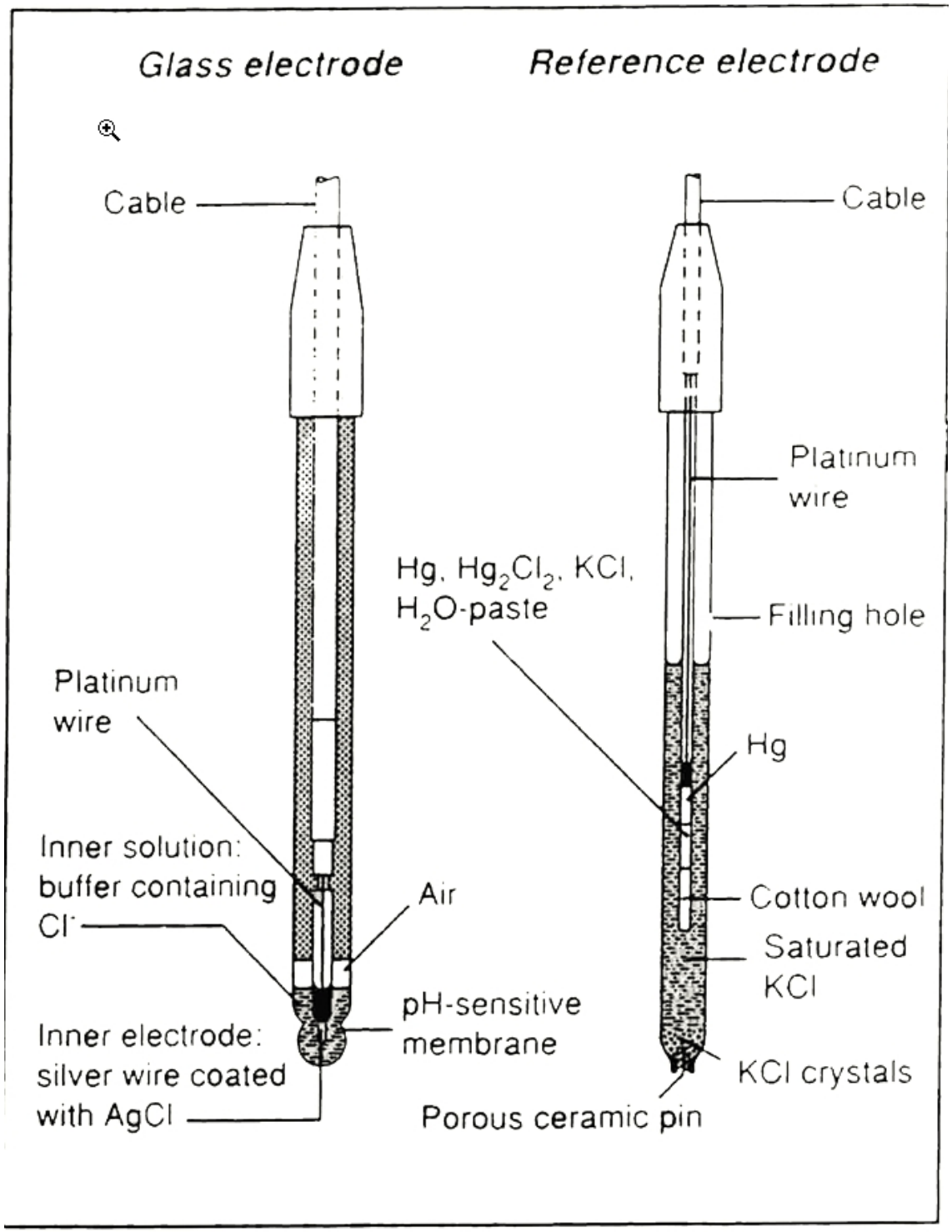


Figure 18.4

A Standard Glass Combination pH Electrode



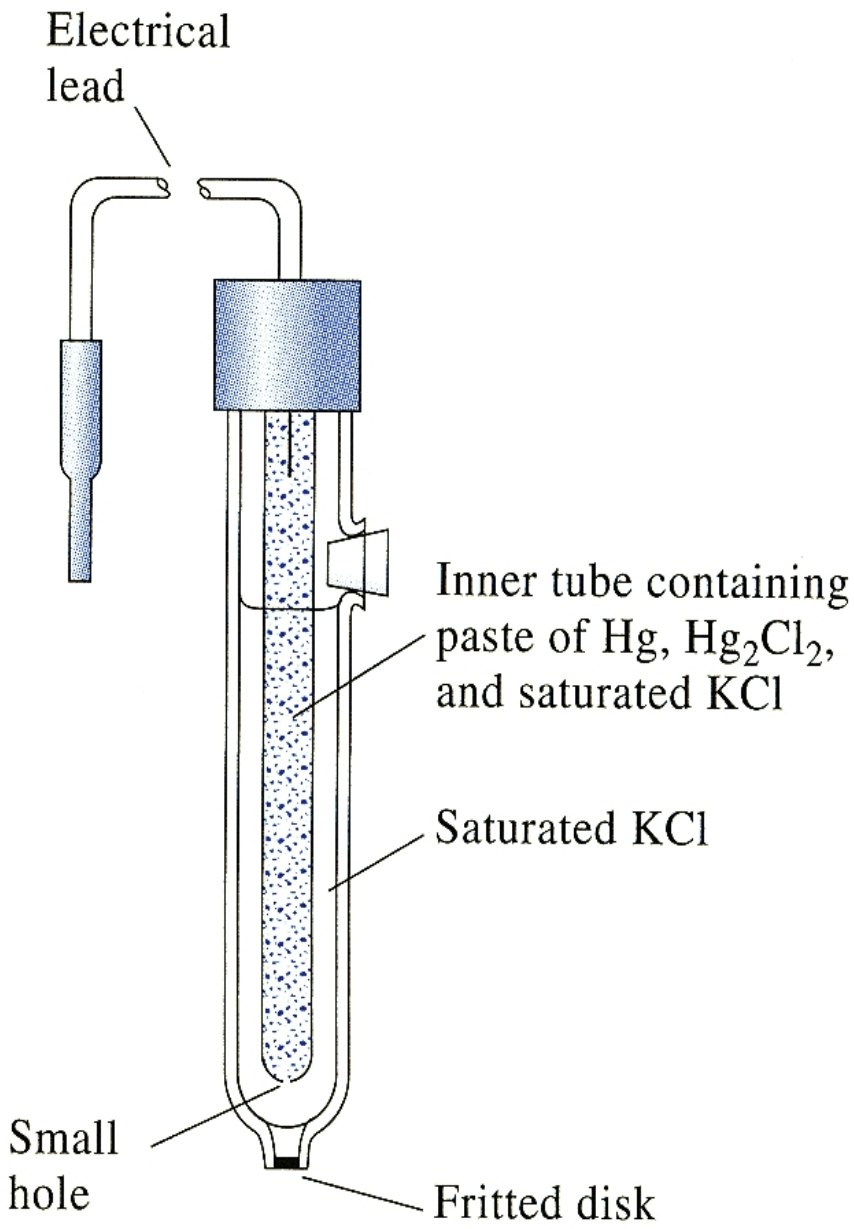
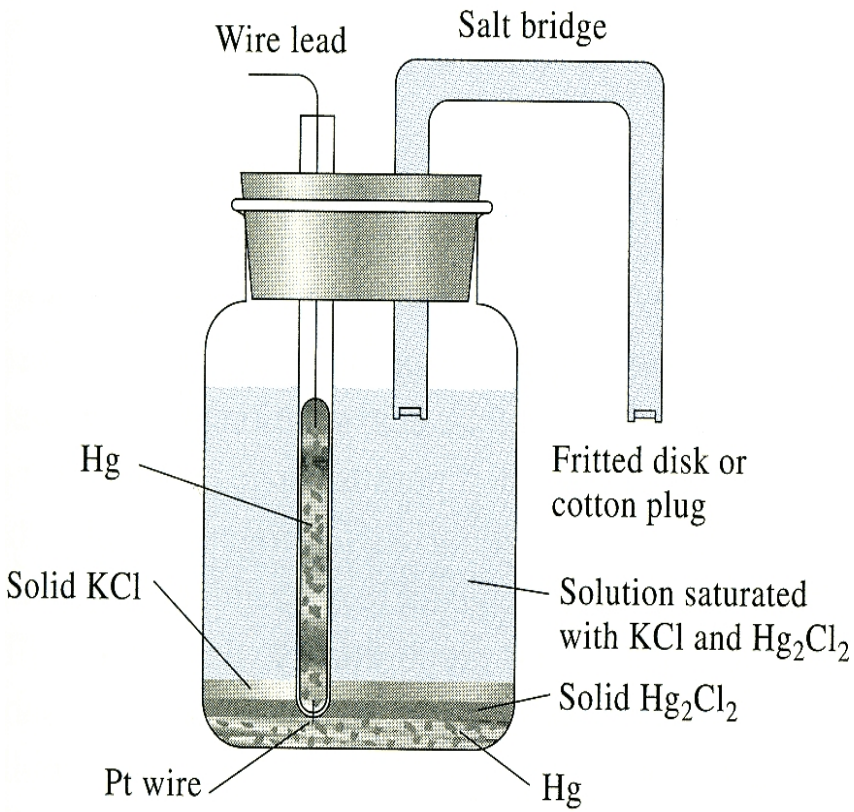


Figure 21-2 Diagram of a typical commercial saturated calomel electrode.



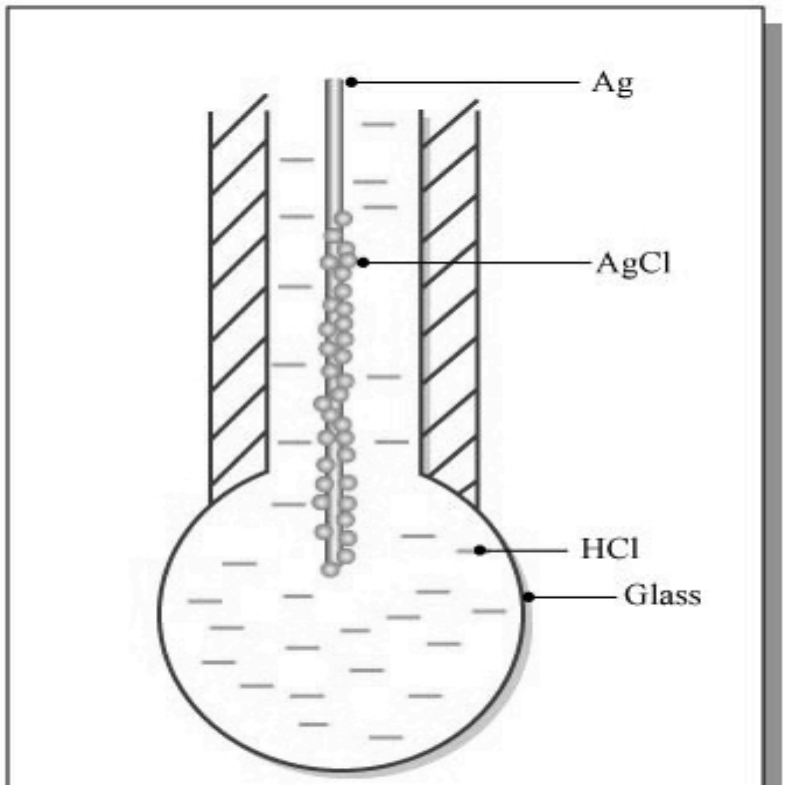
Half-reaction

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

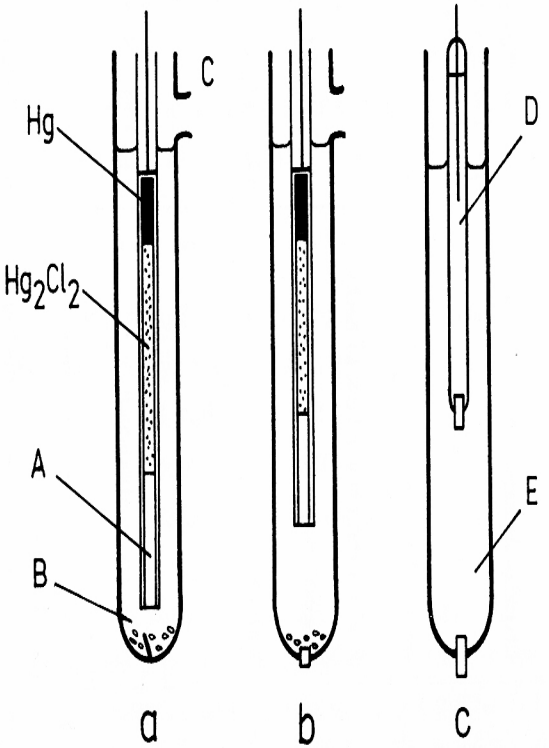
A saturated calomel electrode made from materials readily available in any

Schematic of a Glass Electrode

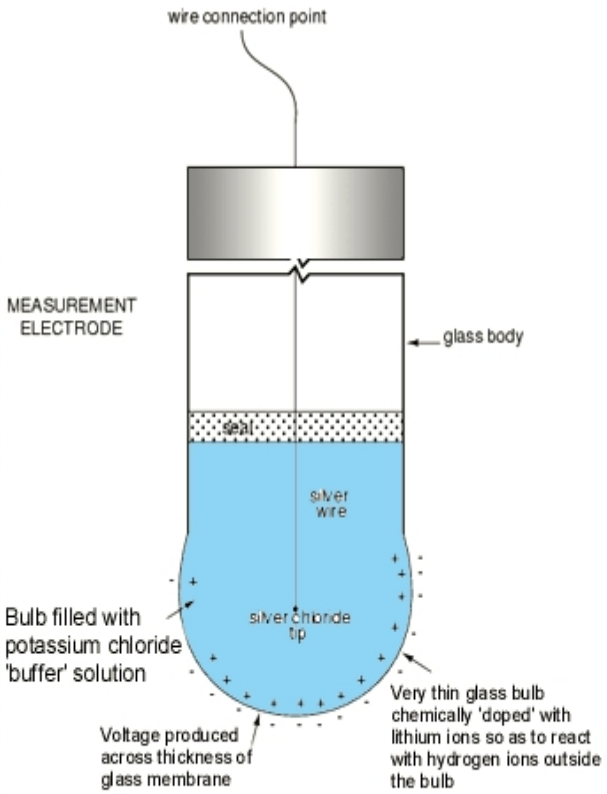
ALL SIZES



Schematics of a glass electrode.



Referentní elektrody dodávané k pH-metrům
a – kalomelová elektroda s azbestovým vláknem tvořícím kapalinový spoj, *b* – kalomelová elektroda s porézní fritou, *c* – Rossova referentní redoxní elektroda s kapalinovým můstkem, *A* – porézní ucpávka, *B* – nasycený roztok KCl, *C* – plnicí otvor, *D* – redoxní poločlánek, *E* – náplň kapalinového můstku



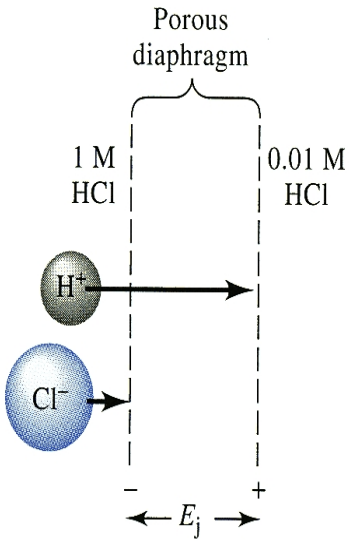


Figure 21-5 Schematic representation of a liquid junction showing the source of the junction potential, E_j. The length of the arrows corresponds to the relative mobilities of the ions.

Protolytické reakce se dělí do několika skupin:

1. Disociace, štěpení látky vlivem rozpouštědla **(solvolýza)**:

a) disociace kyselin: $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

$H_2PO_4^- + H_2O = HPO_4^{2-} + H_3O^+$

b) disociace zásad: $H_2O + CH_3NH_2 = OH^- + CH_3NH_3^+$

$H_2O + NH_3 = OH^- + NH_4^+$

c) disociace rozpouštědel: $H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$ **(autoprotolýza)**

2. Neutralizace: $H_3O^+ + OH^- = H_2O + H_2O$

3. Tvorba solí: $CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$

4. Hydrolýza: $H_2O + CH_3COO^- = OH^- + CH_3COOH$

$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

Látka je **kyselinou** teprve tehdy, je-li ve styku s látkou protofilnější.

Naopak ve styku s látkou protogennější se chová jako **zásada**.

Amfolyt: zvláštní postavení vody jako rozpouštědla vyplývá z její schopnosti protony odštěpovat i přijímat.

A další rozpouštědla jsou amfolytem, např.

kapalný amoniak: $2\ NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$

kyselina octová: $2\ CH_3COOH = CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$

methanol: $2\ CH_3OH = CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$

kyselina sírová: $2\ H_2SO_4 = H_3SO_4^+ + HSO_4^-$

Amfolyty se liší v afinitě k protonům: voda váže protony pevněji než ethanol, a je proto zásaditějším rozpouštědlem a kyseliny rozpuštěné ve vodě jsou více ionizovány než v ethanolu. Slabé báze alkaloidy jsou v ethanolu více ionizovány a vystupují v alkoholických roztocích jako silnější zásady než ve vodě.

Kyselá vlastnost roztoku: je způsobena protony solvatovanými v daném rozpouštědle, např. ionty H_3O^+, resp. $H_9O_4^+$ tj. $[H(H_2O)_4]^+$, dále ionty $CH_3COOH_2^+$, a pod.

Alkalická vlastnost roztoku: je způsobena stabilními solvatovanými ionty hydroxidovými $H_7O_4^-$, resp. $[OH(H_2O)_3]^-$.

Hydrolýza: rozpouštění protolytů ve vodě za vzniku kyselé nebo alkalické reakce roztoku.

1) Rozpouštěný protolyt má charakter **kyseliny**, a proto vznikají hydroxoniové ionty H_3O^+,

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$$

2) Rozpouštěný protolyt má charakter **zásady**, a proto vznikají hydroxidové ionty OH^-,

$$CN^- + H_2O = OH^- + HCN$$

$$CO_3^{2-} + H_2O = OH^- + HCO_3^-$$

3.1 Rovnovážné konstanty protolytických reakcí

Voda je slabý elektrolyt, který disociuje na ionty H^+, resp. H_3O^+ a ionty OH^-.

Disociační rovnováha: $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$ a dle Arrhenia $H_2O = H^+ + OH^-$ s

rovnovážnou konstantou disociace:

$$K(H_2O) = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{resp.} \quad K(H_2O) = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

při 25°C $K(H_2O) = 1{,}8.10^{-16}$ a látková koncentrace vody je 55,6 mol/l (1000:18) platí pro iontový součin vody $\boldsymbol{K(H_2O) \cdot [H_2O] = K_W \approx 10^{-14}}$

(Při 50°C je $K_W = 5{,}5.10^{-14}$, při 75°C $1{,}9.10^{-13}$ a při bodu varu je $4{,}8.10^{-13}$).

Autoprotolýza: iontový součin neboli autoprotolytická konstanta

kapalného amoniaku je při -50°C $K(2NH_3{=}NH_4^+{+}NH_2^-) = 10^{-33}$,

kapalného fluorovodíku při 0°C $K(3HF{=}H_2F^+{+}HF_2^-) = 8.10^{-12}$,

bezvodé kyseliny sírové ($2\ H_2SO_4 = H_3SO_4^+ + HSO_4^-$) $K(H_2SO_4) = 2{,}7.10^{-4}$ (25°C),

V čisté vodě $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = 1.10^{-7}$ mol/l je roztok označen jako neutrální. Je-li $[H^+] > 10^{-7}$ mol/l jsou roztoky kyselé, při $[H^+] < 10^{-7}$ mol/l jsou naopak zásadité.

Sørensen (1909): p*H* definoval jako záporný dekadický logaritmus aktivity, resp. koncentrace protonů $\mathbf{pH = -\log a(H^+)}$ a ve zředěných roztocích (vodných) je aktivitní koeficient $\gamma = 1$ a platí

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

Analogicky: $-\log [OH^-]$ jako p*OH* a $-\log K_W$ jako pK_W.

Pro iontový součin vody pak platí: $pK_W = pH + pOH = 14$

Příklad: Jaké p*H* přísluší roztoku, v němž je $[H^+] = 2.10^{-7}$ mol/l?

Řešení: $pH = -\log [H^+] = 6{,}7$

Odpověd: V tomto vodném roztoku je zároveň $pOH = 14 - 6{,}7 = 7{,}3$.

Příklad: Jaká je koncentrace iontů H^+ v roztoku o $pH = 6{,}8$?

Řešení: Z definice plyne, že $[H^+] = 10^{-6,8} = 1{,}6.10^{-7}$ mol/l

Odpověd: V tomto roztoku zároveň platí: $[OH^-] = K_W / 1{,}6.10^{-7} = 6{,}25.10^{-8}$ mol/l; $pOH = 7{,}2$

Disociační rovnováha:

Disociaci kyseliny octové $CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$ vyjadřuje rovnovážná konstanta ve tvaru:

$$K(CH_3COOH) = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

konkurenční reakce dvou zásad, a to molekul vody a iontů octanových vůči protonům.

Vysvětlení: Protože ionty CH_3COO^- jsou silnější bází a poutají pevněji protony než molekuly vody, je rovnováha disociace posunuta doleva a ve vodném roztoku budou převažovat nedisociované molekuly kyseliny octové.

Disociační konstanta kyseliny octové:

$$K(CH_3COOH) \cdot [H_2O] = K_A(CH_3COOH) = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8.10^{-5}$$

záporný dekadický logaritmus disociační konstanty je **– log K_A = pK_a** a $pK_A(CH_3COOH) = 4{,}75$.

Silné kyseliny: $K_A > 10^{-2}$, resp. $pK_A < 2$ ($HClO_4$, HNO_3, HCl),

Středně silné kyseliny: s K_A mezi 10^{-2} až 10^{-4} ($2 < pK_A < 4$),

Slabé kyseliny: K_A v rozmezí 10^{-5} až 10^{-9} ($5 < pK_A < 9$),

Velmi slabé kyseliny: K_A menší než 10^{-10} ($pK_A > 10$), např. fenolu.

Rovnovážné konstanty disociace zásad: příkladem je amoniak, který ve vodě disociuje na amonný a hydroxidový iont $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ a rovnovážná konstanta disociace je

$$K(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

A disociační konstanta amoniaku

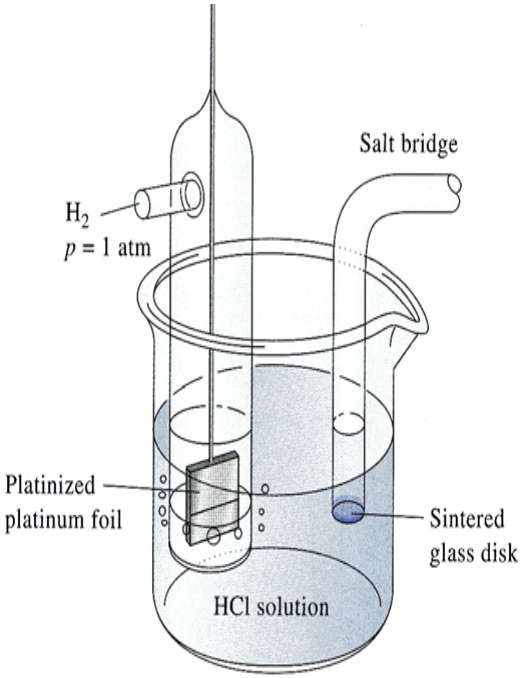
$$K_B(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8.10^{-5}$$

a $pK_B(NH_3) = 4{,}75$.

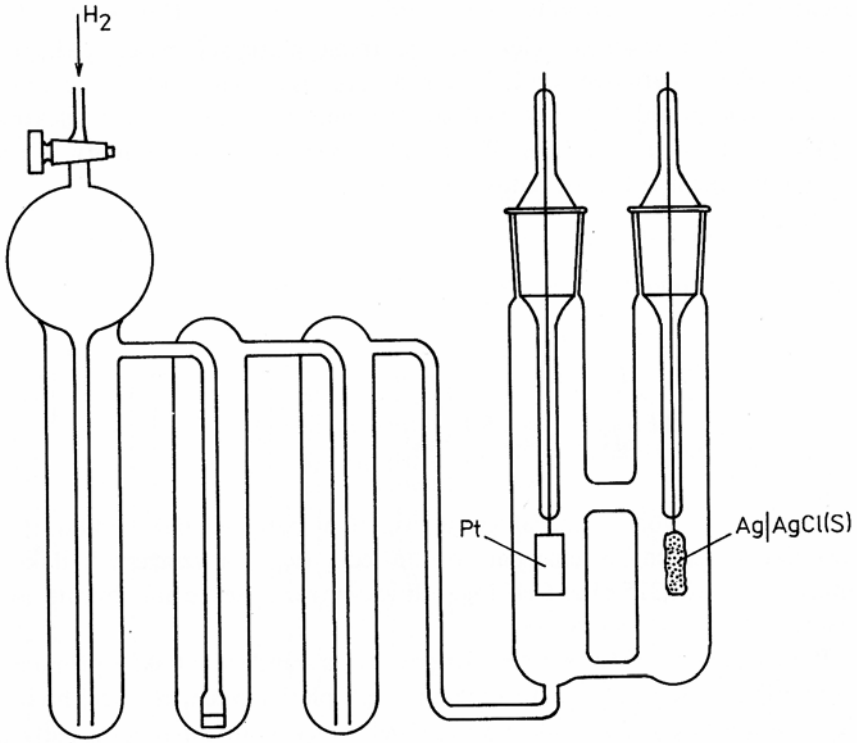
V literatuře: $\boldsymbol{K_A \cdot K_B = K_W}$ resp. $\mathbf{pK_A + pK_B = 14.}$

Amoniak: disociační konstanta $K_A(NH_4^+)$ má $K_W / K_B(NH_3) = 5{,}55.10^{-10}$ a $pK_A(NH_4^+) = 9{,}25$.

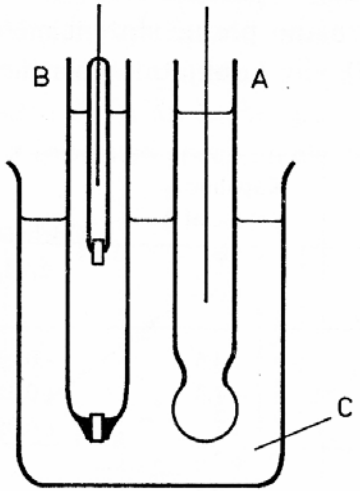
Pyridinium: $C_5H_5NH^+$ disociační konstanta $K_A = 7{,}1.10^{-6}$, a $pK_A = 5{,}14$.



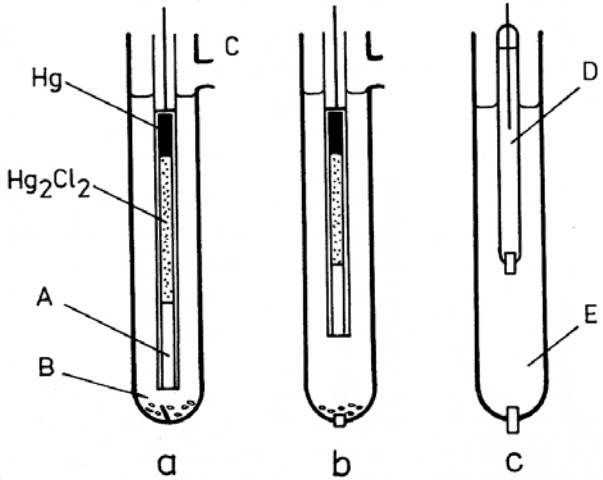
$[H^+] = xM$



Aparátek pro měření s vodíkovou a chloridostříbrnou elektrodou v prostředí těkavých rozpouštědel. Čistý vodík je přiváděn přes tři promývačky naplněné měřeným roztokem a je odváděn bočními rameny nad elektrodami na zadní straně aparátu (nejsou zakresleny)



Článek pro měření pH s Rossovými elektrodami
A – skleněná elektroda,
B – referentní redoxní elektroda s kapalinovým můstkem,
C – měřený roztok



Referentní elektrody dodávané k pH-metrům
a – kalomelová elektroda s azbestovým vláknem tvořícím kapalinový spoj, *b* – kalomelová elektroda s porézní fritou,
c – Rossova referentní redoxní elektroda s kapalinovým můstkem,
A – porézní ucpávka, *B* – nasycený roztok KCl, *C* – plnicí otvor,
D – redoxní poločlánek, *E* – náplň kapalinového můstku

Vícesytné kyseliny: (resp. zásady), mohou disociovat do více stupňů.

Kyselina uhličitá H_2CO_3: do dvou stupňů

$$K_1(H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-) = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}3.10^{-7}$$

$$K_2(HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}) = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}6.10^{-11}$$

Kyselině arseničné (trihydrogenarseničné) H_3AsO_4,: do tří stupňů

$$K_1(H_3AsO_4 = H^+ + H_2AsO_4^-) = \frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 5.10^{-3}$$

$$K_2(H_2AsO_4^- = H^+ + HAsO_4^{2-}) = \frac{[H^+][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 8{,}3.10^{-8}$$

$$K_3(HAsO_4^{2-} = H^+ + AsO_4^{3-}) = \frac{[H^+][AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} = 6.10^{-10}$$

3.2 Výpočty p*H* roztoků protolytů

3.2.1 Roztoky silných kyselin a zásad

Silné kyseliny a silné zásady jsou ve svých vodných roztocích úplně disociovány.

1a) HA: o koncentraci $5.10^{-7} < c_{HA} < 10^{-3}$ mol/l předpokládáme platnost $c_{HA} = [H^+]$ a z analytické koncentrace kyseliny c_{HA} se vypočte p*H*.

Příklad: Analytická koncentrace $c(HCl) = 1.10^{-4}$ mol/l = $[H^+]$; p*H* = – log $[H^+]$ = **4**

Příklad: Analogicky vypočítáme p*H* roztoku silné zásady. $c(NaOH) = 1.10^{-3}$ mol/l = $[OH^-]$; p*OH* = 3; p*H* = 14 – p*OH* = **11**

1b) H_2A: platí $[H^+] = 2 \cdot c(H_2A)$.

Příklad: Analytická koncentrace kyseliny sírové $c(H_2SO_4)$ je 5.10^{-5} mol/l; $[H^+] = 10.10^{-5}$ mol/l a z toho p*H* = **4**.

Příklad: p*H* roztoku silné dvojsytné zásady $Ba(OH)_2$ bude $c(Ba(OH)_2) = 2.10^{-4}$ mol/l; $[OH^-] = 4.10^{-4}$ mol/l; p*OH* = 3,4; p*H* = **10,6**

2) HA: o koncentraci větší než 10^{-3} mol/l: je třeba počítat s aktivitou iontu H^+ a uvažovat střední aktivitní koeficienty.

Příklad: Vypočteme p*H* roztoku $HClO_4$ pro analytickou koncentraci $c(HClO_4) = 0{,}1$ mol/l; $\gamma_\pm = 0{,}803$; $a(H^+) = c(HClO_4) \cdot \gamma_\pm = 8{,}03.10^{-2}$; p*H* = **1,10**

Příklad: Vypočteme p*H* roztoku NaOH pro analytickou koncentraci 5.10^{-2} mol/l, pro kterou je aktivitní koeficient $\gamma_\pm = 0{,}544$. Výsledkem je p*H* = **12,61**

3) HA: pro kyseliny o koncentraci menší než 5.10^{-7} mol/l se uplatňují také ionty H^+ a OH^- vzniklé autoprotolýzou vody. Vychází se ze tří podmínek 1., 2. a 3. druhu:

a) z podmínky pro látkovou bilanci: $c_A = [HA] + [A^-]$

b) z podmínky elektroneutrality: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

c) z iontového součinu vody K_W: $K_W = [H^+][OH^-]$

Řešení: zředěný roztok silné kyseliny, v němž je $[HA] = 0$ se dosadí do podmínky elektroneutrality a s použitím iontového součinu vody bude

$$[H^+] = c_A + \frac{K_W}{[H^+]}$$

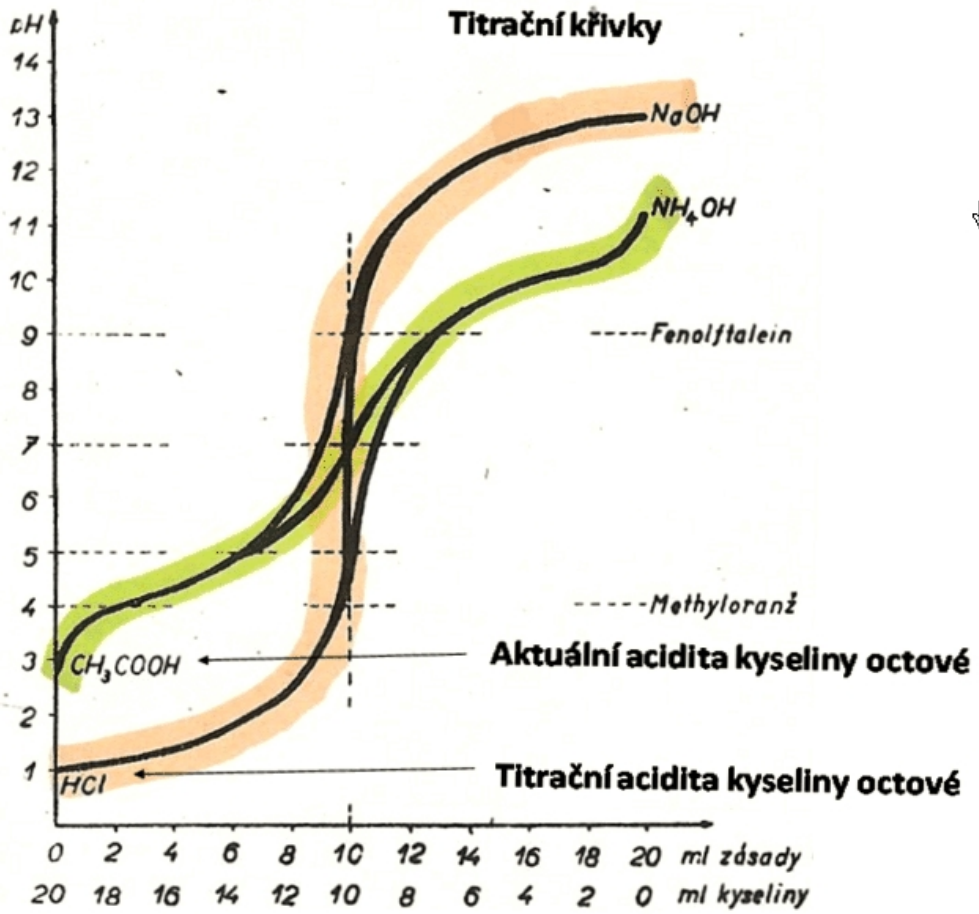
po úpravě vede na kvadratickou rovnici $[H^+]^2 - [H^+]\, c_A - K_W = 0$ a řešením $[H^+] = \frac{c_A \pm \sqrt{c_A^2 + 4K_W}}{2}$.

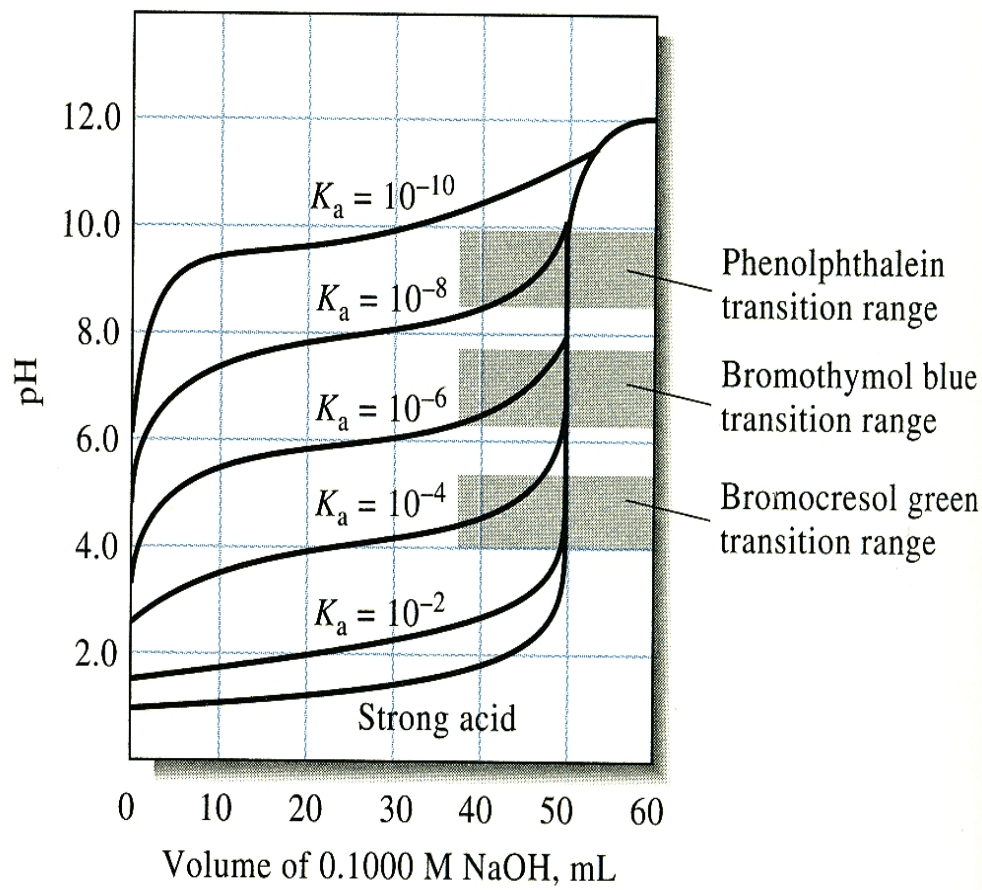
Příklad: Vypočtěte p*H* roztoku HCl o látkové koncentraci *c*(HCl) = 2.10^{-8} mol/l:

$$[H^+] = \frac{2.10^{-8} \pm \sqrt{4.10^{-16} + 4.10^{-14}}}{2} = 1{,}1.10^{-7}\ \text{mol/l}; \quad pH = \mathbf{6{,}96}$$

Příklad: Pro roztok KOH, jehož *c*(KOH) = 2.10^{-9} mol/l, vypočteme: p*H* = 7,004.

Při dostatečné koncentraci kyseliny platí $[H^+] >> [OH^-]$ a výpočet se zjednoduší na postup uvedený pro roztoky silných kyselin a zásad.





3.2.2 Roztoky slabých kyselin a zásad

V roztoku kyseliny octové budou převažovat nedisociované molekuly CH_3COOH:

$$CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Rovnovážná konstanta disociace je dána vztahem:

$$K_A(CH_3COOH) = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8.10^{-5}$$

Zjednodušeně: x disociovalo za vzniku protonů a octanových iontů:

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$$

$c - x$ $\quad$ x $\quad$ x $\quad$ přičemž: $\quad x = [H^+] = [CH_3COO^-]$

Dosazením do disociační konstanty získáme pro koncentraci protonů kvadratickou rovnici:

$$K_A = \frac{x^2}{c - x} = 1{,}8.10^{-5}$$

a úpravou: $\quad x^2 + K_A \cdot x - K_A \cdot c = 0 \quad$ kde: $\quad x = [H^+]$

Pro vodné roztoky kyselin, kde $K_A < 10^{-4}$, platí $c - x \approx c$, čili množství kyseliny, které podlehlo disociaci, je zanedbatelné ve srovnání s celkovou analytickou koncentrací. Kvadratická rovnice se pak zjednoduší: $[H^+]^2 = K_A(CH_3COOH) \cdot c(CH_3COOH)$ a dále

$$pH = \frac{pK_A(CH_3COOH) - \log c(CH_3COOH)}{2}$$

a obecně pH roztoku slabé kyseliny bude $\quad$ **pH = ½ (pK_A – log c_A).**

Příklad: $c(CH_3COOH) = 0{,}1$ mol/l; $pK_A(CH_3COOH) = 1{,}8.10^{-5}$; pH = **2,87**

Při řešení kvadratické rovnice bychom vypočítali $pH = 2{,}93$, což ukazuje na nepodstatný rozdíl obou způsobů výpočtu pH.

Obdobně lze uvažovat při výpočtu pH slabé zásady, málo disociované ve vodě. Např. pro roztok amoniaku platí disociační rovnováha:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

$c - x$ $\quad x \quad x$ přičemž: $x = [NH_4^+] = [OH^-]$

Za předpokladu, že $c - x \approx c$, můžeme po dosazení do disociační konstanty amoniaku psát:

$$K_B = \frac{x^2}{c - x} = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$ a dále: $[OH^-]^2 = K_B \cdot c$

a dále: $$pOH = \frac{pK_B(NH_3) - \log c(NH_3)}{2}$$

a obecně pro pOH roztoku slabé zásady bude $\mathbf{pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log c_B)}$.

Příklad: Pro 0,2 M roztok NH_3 při hodnotě disociační konstanty amoniaku $1{,}8.10^{-5}$ vypočteme hodnotu $pOH = 2{,}72$. Odpovídající hodnota pH je **11,28**.

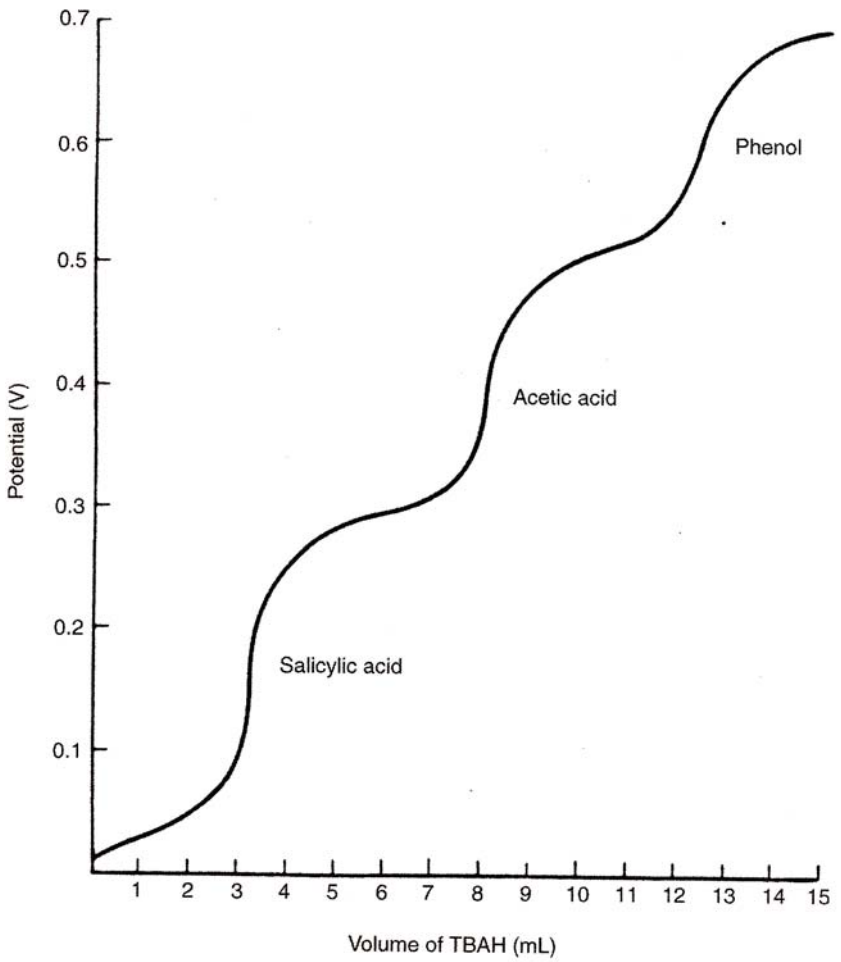
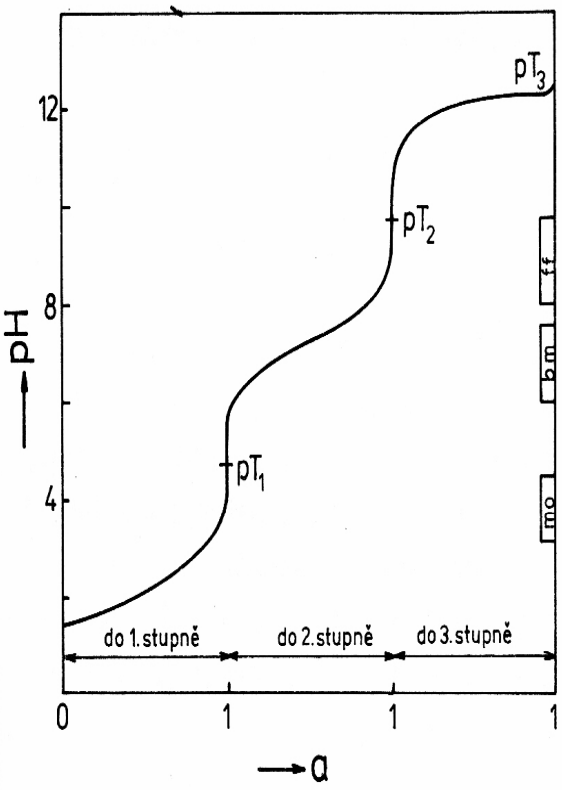
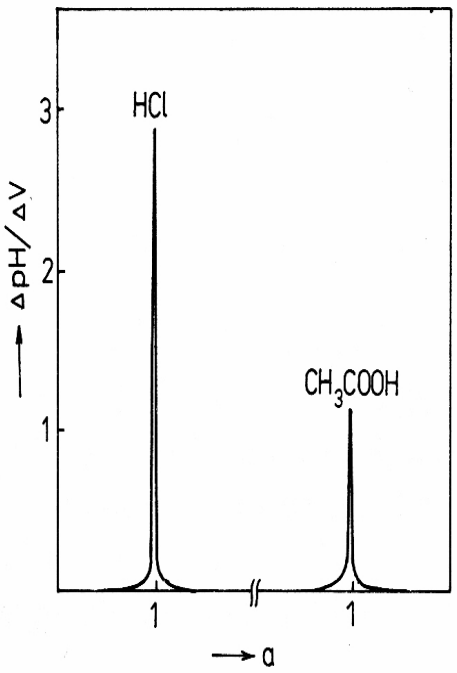


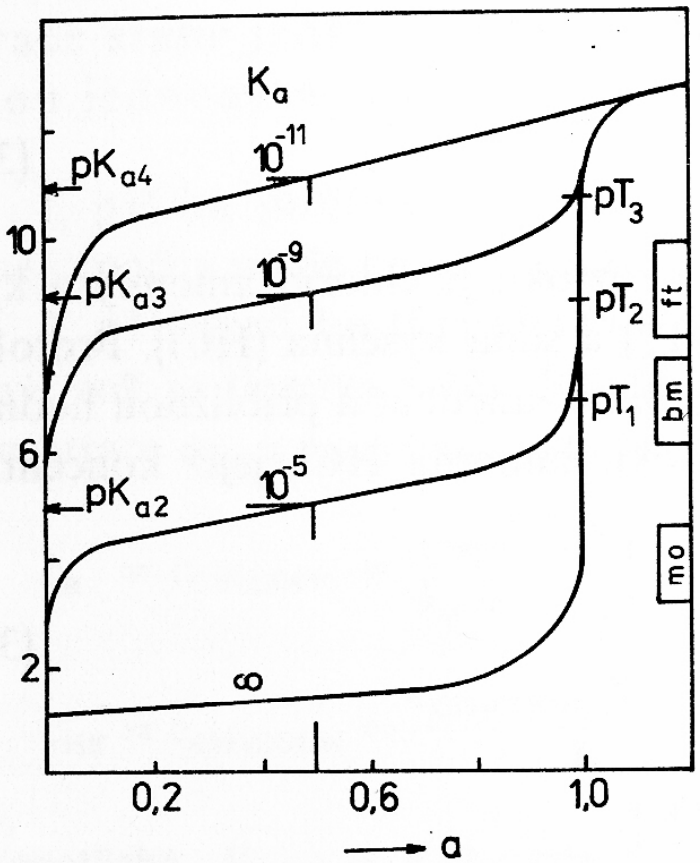
Figure 15.18 Schematic plot of the potentiometric titration of three weak acids with tetrabutylammonium hydroxide. Note the equivalence points after the addition of 3.5, 8.5, and 13.0 mL of titrant.



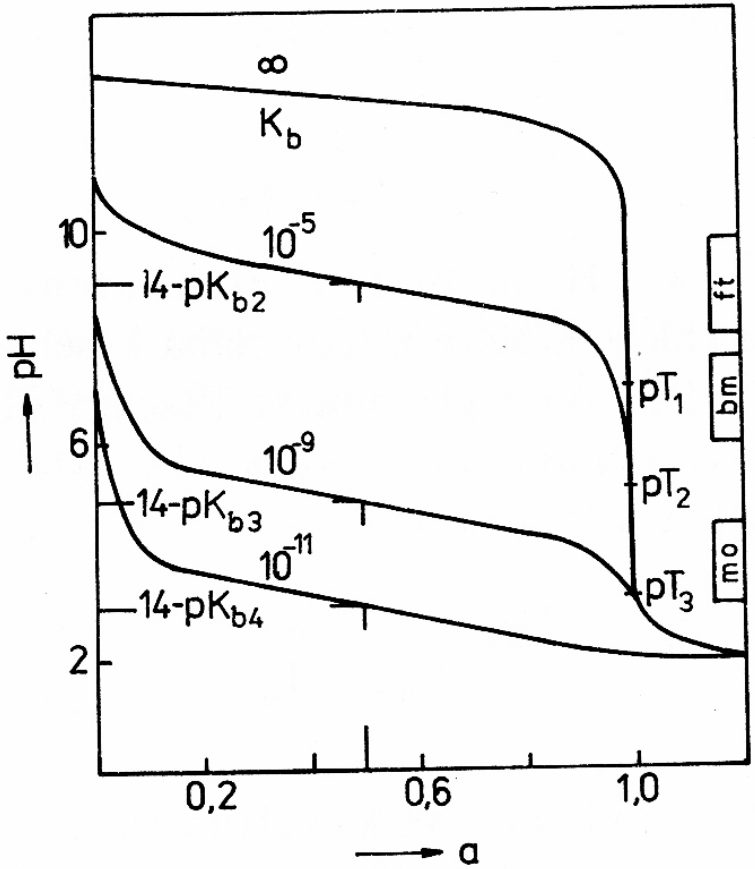
Titrační křivka trojsytné kyseliny (fosforečné) $c_{H_3PO_4} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, $c_{NaOH} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$; funkční oblasti indikátorů: mo – methylová oranž, bm – bromthymolová modř, ft – fenolftalein



Závislost titračního kvocientu ($\Delta pH/\Delta V$) na vytitrovaném podílu (a) pro silnou a slabou kyselinu $c_{HCl} = c_{CH_3COOH} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$; $c_{NaOH} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$; $\Delta V = 0{,}03\ \mathrm{ml}$



Titracní křivky jednosytných kyselin (HB), titrace silnou zásadou (pH počítáno z aktivit)
$c_{HB} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, $c_{NaOH} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$;
a – vytitrovaný podíl kyseliny;
pT_1 až pT_3 – titrační exponenty pro křivky *1* až *3*; při $a = 0{,}5$ je $pH = pK_a$;
funkční oblasti indikátorů: mo – methylová oranž, bm – bromthymolová modř, ft – fenolftalein



Titrační křivky jednosytných zásad (B), titrace silnou kyselinou (pH počítáno z aktivit)
$c_B = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, $c_{HCl} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$;
a – vytitrovaný podíl zásady; pT_1 až pT_3 – titrační exponenty pro křivky *1* až *3*;
při $a = 0{,}5$ je $pH = 14 - pK_b$

3.2.3 Roztoky vícesytných kyselin

Kyselina fosforečná (trihydrogenfosforečná) disociuje do tří stupňů:

$$H_3PO_4 + H_2O = H_3O^+ + H_2PO_4^- \quad K_{A1} = 6{,}02.10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O = H_3O^+ + HPO_4^{2-} \quad K_{A2} = 6{,}16.10^{-8}$$

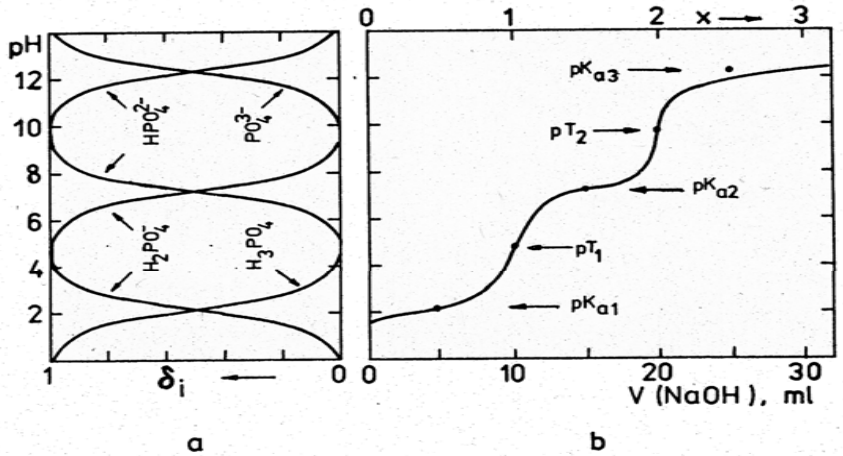
$$HPO_4^{2-} + H_2O = H_3O^+ + PO_4^{3-} \quad K_{A3} = 2{,}14.10^{-13}$$

Příklad: H_3PO_4 o $c = 2.10^{-2}$ mol/l vypočteme zjednodušeným výpočtem, že pH = 1,96 a zpřesněným výpočtem kvadratickou rovnicí $[H^+]^2 + K_{A1} \cdot [H^+] - K_{A1} \cdot c = 0$ bude pH = 2,27.

a) Je-li $K_{A1} > 10^4 \cdot K_{A2}$ (resp. $pK_2 - pK_1 > 4$), můžeme disociaci do druhého stupně zanedbat.

b) Je-li rozdíl obou konstant menší, vypočteme koncentraci protonů u vícesytné kyseliny podle

$$[H^+] = [H^+]_1 + K_{A2}$$



Distribučný diagram (a) a titračná krivka (b) kyseliny trihydrogénfosforečnej

Příklad: Kyselina jantarová má pK_{A1} = 4,16 a pK_{A2} = 5,61. Při výpočtu pH jejího 5.10^{-3} M roztoku nejprve vypočteme pH podle vztahu pro jednosytnou slabou kyselinu:

$$pH = \frac{pK_A - \log c_A}{2} = \frac{4{,}16 + 2{,}3}{2} = 3{,}23$$

Zpřesněným výpočtem pomocí kvadratické rovnice plyne pro $[H^+]$

$$[H^+] = \frac{-6{,}92.10^{-5} \pm \sqrt{(6{,}92.10^{-5})^2 + 4{,}5.10^{-3} \cdot 6{,}92.10^{-5}}}{2} = 1{,}54.10^{-4}\ \text{mol/l}; \quad pH = \mathbf{3{,}81}$$

Předpokládáme-li také podíl druhé disociační rovnováhy na výsledném pH roztoku kyseliny jantarové, vypočteme $[H^+]$ podle

$$[H^+] = 1{,}54.10^{-4} + 2{,}45.10^{-6} = 1{,}56.10^{-4}\ \text{mol/l}\ ; \quad pH = \mathbf{3{,}80}$$

Závěr: K dostatečně přesnému výpočtu pH roztoku dvojsytné kyseliny, jejíž disociační konstanty nejsou dostatečně rozdílné (není splněno $K_{A1} > 10^4 \cdot K_{A2}$), postačí kvadratická rovnice pro výpočet pH slabé jednosytné kyseliny.

3.2.4 Roztoky směsí kyselin

a) Vodné roztoky dvou kyselin, kde jedna je kyselinou podstatně silnější než druhá, je výsledné p*H* blízké p*H* samotné silnější kyseliny. Zanedbáváme zde přítomnost slabší kyseliny.

b) Ve směsi dvou kyselin, které se liší jen málo svými disociačními konstantami, platí pro výslednou koncentraci protonů obecný vztah:

$$[H^+] = \frac{K_1 \cdot c_1}{K_1 + [H^+]^*} + \frac{K_2 \cdot c_2}{K_2 + [H^+]^*} + \frac{K_W}{[H^+]^*}$$

který lze zjednodušit za předpokladu, že $K_2 < [H^+] > K_1$. Hodnotu $[H^+]^*$ vypočteme

$$[H^+]^{*2} = K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2 + K_W$$

Členy s iontovým součinem vody v obou rovnicích můžeme zanedbat.

Příklad: Vypočtete p*H* roztoku, který obsahuje směs kyseliny octové o koncentraci $c_1(CH_3COOH) = 0{,}01$ mol/l a kyseliny mravenčí o koncentraci $c_2(HCOOH) = 10^{-3}$ mol/l. $pK_A(CH_3COOH) = 4{,}75$; $pK_A(HCOOH) = 3{,}75$.

Řešení: $[H^+]^2 = 1.10^{-2} \cdot 1{,}78.10^{-5} + 1.10^{-3} \cdot 1{,}78.10^{-4} = 3{,}56.10^{-7}$

$[H^+] = 5{,}97.10^{-4}$ mol/l ; **p*H* = 3,22**

Protože je splněna podmínka, že $K_2(HCOOH) < 5{,}97.10^{-4} > K_1(CH_3COOH)$, lze využít pro výpočet druhou rovnici.

Závěr: Vypočteme p*H* směsi pomocí prvé rovnice a bude **p*H* = 3,28**. Rozdíl je zanedbatelný.

3.2.5 Roztoky solí

Sůl neobsahuje v krystalové mřížce protony ani ionty OH^-. Její složky po rozpuštění ve vodě mohou v důsledku hydrolýzy vyvolat kyselou nebo zásaditou reakci roztoku.

3.2.5.1 Roztoky solí silných kyselin a silných zásad

Soli typu NaCl, $NaNO_3$ ve vodných roztocích vykazují p*H* = 7 a jsou neutrální.

Je-li rozpouštědlem čistá voda, je p*H* jejich roztoků rovno 7.

Je-li roztok v rovnováze se vzduchem, který obsahuje normální množství CO_2, klesá p*H* přibližně na hodnotu 6 až 6,5 v důsledku reakce:

$$CO_2 + 2\ H_2O = H_3O^+ + HCO_3^-$$

3.2.5.2 Roztoky solí slabých kyselin a silných zásad

Anionty těchto solí jsou dle Brønstedovy teorie zásadami a mohou proto vázat protony.

Např. octan sodný, kyanid draselný nebo uhličitan sodný.

2. Zásaditou vlastnost kyanidového iontu vysvětluje reakce $CN^- + H_2O = HCN + OH^-$

Ionty CN^- představují konjugovanou bázi kyseliny kyanovodíkové a rovnovážná konstanta této báze je definována stejně jako disociační konstanty jiných zásad. Platí:

$$K_B(CN^-) = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]}$$

$K_B(CN^-)$ je vázána přes K_W na konstantu $K_A(HCN)$ lze psát:

$$K_B(CN^-) = \frac{K_W}{K_A(HCN)} = \frac{[OH^-][H^+][HCN]}{[H^+][CN^-]}$$

a k výpočtu pH použijeme předpokladů

$$CN^- + H_2O = OH^- + HCN$$

$$c - x \qquad\qquad x \qquad x$$

Kde $[OH^-] = [HCN] = x$ a $c(CN^-) - x \approx c(CN^-)$

Dosazením obdržíme:

$$\frac{10^{-14}}{K_A(HCN)} = \frac{[OH^-]^2}{c(CN^-)}$$

V roztoku kyanidu o koncentraci $c(CN^-) = 0{,}1$ mol/l při $K_A(HCN) = 5.10^{-10}$ plyne pro pOH:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0{,}1}{5.10^{-10}}} = 1{,}4.10^{-3} \text{ mol/l}$$

pOH = – log $[OH^-]$ = **2,85**; odpovídající hodnota pH = **11,15**

Obecný výraz pro výpočet pH solí slabých kyselin a silných zásad vyplývá ze vztahu:

$$[OH^-]^2 = \frac{K_W \cdot c_S}{K_A} \qquad \text{kde:} \qquad c_S = c(CN^-) \qquad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_S}{K_A}}$$

$$pOH = 7 - \tfrac{1}{2}\, pK_A - \tfrac{1}{2} \log c_S \qquad \text{a} \qquad pH = 7 + \tfrac{1}{2}\, pK_A + \tfrac{1}{2} \log c_S$$

$$\mathbf{p}\boldsymbol{OH} = \mathbf{\tfrac{1}{2}\,(p}\boldsymbol{K}_\mathbf{B} \mathbf{- log}\ \boldsymbol{c}_\mathbf{S}\mathbf{)}$$

2. Pokládáme-li aniont soli za konjugovanou zásadu příslušné kyseliny, např. iont CN^- za konjugovanou zásadu kyseliny kyanovodíkové HCN, můžeme výpočet pH této soli převést na výpočet pOH slabé zásady CN^- podle známého vztahu:

$$pOH = \tfrac{1}{2}\,(pK_B - \log c_B)$$

Pro KCN o koncentraci $c(CN^-) = 0{,}1$ mol/l pak bude

$$pK_B(CN^-) = 14 - pK_A(HCN) = 4{,}70; \quad pOH = \mathbf{2{,}85} \quad \text{a} \quad pH = \mathbf{11{,}15}$$

Závěr: Oba postupy vedou ke stejnému výsledku, i když pro kratší výpočet lze doporučit způsob druhý.

3. Soli dvojsytných slabých kyselin reagují ve vodných roztocích ve dvou stupních.

Příklad: uhličitan sodný Na_2CO_3, můžeme jeho hydrolýzu vyjádřit dvěma reakcemi:

1. $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$, ($K_A = 5{,}6.10^{-11}$)
2. $HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^-$, ($K_A = 4{,}3.10^{-7}$)

První reakce se uplatňuje v podstatně větší míře, jak vyplývá z pK HCO_3^-.

Tuto úvahu potvrzují hodnoty ionizačních konstant konjugovaných bází odpovídajících kyselin:

$$K_B(CO_3^{2-}) = K_W / K_A(HCO_3^-) = 10^{-14} / 5{,}6.10^{-11} = 2{,}4.10^{-4}$$

$$K_B(HCO_3^-) = K_W / K_A(H_2CO_3) = 10^{-14} / 4{,}3.10^{-7} = 2{,}3.10^{-8}$$

Pro výpočet pH roztoku Na_2CO_3, v němž na základě předchozích úvah předpokládáme pouze první hydrolytickou rovnováhu, můžeme použít stejný postup jako pro soli jednosytných slabých kyselin.

Příklad: Vypočtěte pH vodného roztoku Na_2CO_3 o látkové koncentraci c = 0,2 mol/l:

$$CO_3^{2-} + H_2O \quad = \quad HCO_3^- + OH^-$$

$$c - x \qquad\qquad x \qquad x$$

kde platí předpoklad: $[HCO_3^-] = [OH^-] = x$ a dále: $c(CO_3^{2-}) - x \approx c(CO_3^{2-})$

$$\frac{K_W}{K_A(HCO_3^-)} = K_B = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{c(CO_3^{2-})}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0{,}2}{5{,}6.10^{-11}}} = 5{,}98.10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$pOH = 2{,}22; \quad pH = \mathbf{11{,}78}$$

Shodný výsledek získáme převedením výpočtu pH soli na výpočet pOH iontu CO_3^{2-} jako konjugované zásady kyseliny HCO_3^-:

$$pOH = ½ \, (pK_B(CO_3^{2-}) - \log c_S(CO_3^{2-}))$$

Pro roztok uhličitanu sodného koncentrace $c(CO_3^{2-})$ = 0,2 mol/l zjistíme hodnotu pOH = 2,22, resp. pH = 11,78.

3.2.5.3 Roztoky solí slabých zásad a silných kyselin

Ve smyslu Brønstedovy teorie je za kyselinu považován každý kationt, který ve vodném roztoku zvýší koncentraci protonu.

Typickým příkladem jsou amonné soli, jejichž amonný kationt reaguje s vodou dle

$$NH_4^+ + H_2O = H_3O^+ + NH_3$$

Rovnovážná konstanta kyselosti iontu NH_4^+ je definována výrazem:

$$K_A(NH_4^+) = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Úpravou, že $K_A(NH_4^+)$ představuje disociační konstantu konjugované kyseliny k zásadě NH_3, které přísluší konstanta $K_B(NH_3)$, a že jejich součin je roven iontovému součinu vody K_W, obdržíme vztah:

$$K_A(NH_4^+) \cdot K_B(NH_3) = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_W$$

Výpočet pH roztoku tohoto typu solí ukážeme na chloridu amonného o $c(NH_4Cl) = 0{,}01$ mol/l a $K_B(NH_3) = 1{,}8.10^{-5}$:

$$\begin{array}{ccccc} NH_4^+ & + H_2O & = & NH_3 & + H_3O^+ \\ c - x & & & x & x \end{array}$$

kde $[NH_3] = [H_3O^+] = x$ a $c(NH_4Cl) - x \approx c(NH_4Cl)$

$$\frac{K_W}{K_B(NH_3)} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{c(NH_4Cl)} = K_A(NH_4^+)$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_W \cdot c(NH_4Cl)}{K(NH_3)} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{-2}}{1{,}8.10^{-5}} = 0{,}55.10^{-11}$$

$$[H_3O^+] = 2{,}35.10^{-6}\ \text{mol/l}\ ; \quad pH = \mathbf{5{,}63}$$

Zlogaritmováním výrazu obdržíme obecný vztah pro výpočet p*H* solí slabých zásad a silných kyselin:

$$pH = 7 - ½\ pK_B - ½ \log c_S$$

$$\mathbf{pH = ½\ (pK_A - \log c_S)}$$

Ke stejnému výsledku dospějeme za předpokladu, že iont NH_4^+ je konjugovanou kyselinou zásady NH_3. Výpočet pak spočívá ve zjištění p*H* kyseliny NH_4^+ podle vztahu:

$$pH = ½\ (pK_A - \log c_A) = ½\ (pK_A(NH_4^+) - \log c(NH_4Cl))$$

$$pK_A(NH_4^+) = 14 - pK_B(NH_3) = 9{,}25; \quad pH = \mathbf{5{,}63}$$

3.2.5.4 Roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad

Vodné roztoky solí slabých kyselin a slabých zásad reagují kysele nebo zásaditě podle relativní síly kationtu jako kyseliny nebo aniontu jako zásady.

Příkladem je kyanid amonný NH_4CN. V jeho vodném roztoku se uplatňují dvě rovnováhy:

1. $CN^- + H_2O = HCN + OH^-$
2. $NH_4^+ + H_2O = H_3O^+ + NH_3$

Kyselost, resp. zásaditost, roztoku závisí na tom, do jaké míry jednotlivé reakce probíhají. Pro výpočet p*H* roztoku soli uvedeného typu lze odvodit pomocí vztahů k výpočtu p*H* slabých kyselin a slabých zásad spolu s kombinací s iontovým součinem vody jednoduchý výraz:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{A2}}{K_{B1}}}$$

$$\mathbf{p}\boldsymbol{H} = 7 + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{p}K_{A2} - \tfrac{1}{2}\,\mathrm{p}K_{B1} = \mathbf{\tfrac{1}{2}\,(p}\boldsymbol{K}_{\mathbf{A1}} \mathbf{- p}\boldsymbol{K}_{\mathbf{A2}}\mathbf{)}$$

Tohoto výrazu nelze použít pro výpočet p*H* roztoků s velkou, nebo naopak s velmi nízkou koncentrací soli.

Příklad: Roztok NH_4CN o koncentraci $c = 0{,}1$ mol/l; $K(HCN) = 5.10^{-10}$; $K_W = 10^{-14}$; $K(NH_3) = 1{,}8.10^{-5}$. Vypočtená koncentrace iontu H_3O^+ je $5{,}27.10^{-10}$ mol/l; p*H* = **9,28**

Závěr: Při rovnosti hodnot $\mathrm{p}K_A$ a $\mathrm{p}K_B$ (např. u octanu amonného) je výsledné p*H* = 7.

3.2.5.5 Roztoky hydrogensolí

Neúplnou neutralizací dvojsytných kyselin vznikají soli, obsahující proton v molekule. Tyto soli reagují s vodou dvojím způsobem, např. hydrogenuhličitan sodný $NaHCO_3$:

$$HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^-$$

$$HCO_3^- + H_2O = H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Proto označujeme hydrogensoli jako **amfolyty**. Výsledné p*H* roztoku bude závislé na převládající reakci.

Třetí rovnováha je důsledkem prvních dvou reakcí $H_3O^+ + OH^- = 2\ H_2O$.

Vyjádřením rovnovážných konstant uvedených reakcí získáme následující vztahy:

pro první rovnováhu vyjádříme konstantu zásady HCO_3^-:

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = K_B = \frac{K_W}{K_{A1}} \qquad K_{A1} = 4{,}3.10^{-7}$$

pro druhou rovnováhu vyjádříme konstantu kyseliny HCO_3^-:

$$\frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = K_{A2} \qquad K_{A2} = 5{,}6.10^{-11}$$

pro třetí rovnováhu platí: $[H_3O^+][OH^-] = K_W = 10^{-14}$

Vynásobením prvních dvou výrazů a kombinací s iontovým součinem vody obdržíme vztah:

$$\frac{[H_2CO_3][CO_3^{2-}] \cdot K_W}{[HCO_3^-]^2} = \frac{K_W \cdot K_{A2}}{K_{A1}} = 1{,}3.10^{-18}$$

Pro výpočet pH roztoku $NaHCO_3$ o koncentraci 0,2 mol/l můžeme psát:

$$[HCO_3^-] = 0{,}2 \text{ mol/l} ; \qquad [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] = x$$

Dosazením do výrazu vypočítáme x: $\quad (x / 0{,}2)^2 = 1{,}3.10^{-4}; \quad x = 2{,}28.10^{-3}$ mol/l $= [CO_3^{2-}]$

Dosazením do vztahu pro K_{A2} obdržíme:

$$\frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+] \cdot 2{,}28.10^{-3}}{0{,}2} = K_{A2} = 5{,}6.10^{-11}$$

$$[H_3O^+] = \frac{5{,}6.10^{-11} \cdot 0{,}2}{2{,}28.10^{-3}} = 4{,}91.10^{-9} \text{ mol/l}; \qquad pH = \mathbf{8{,}31}$$

stejný výsledek získáme vynásobením výrazu pro K_{A1} a K_{A2}:

$$K_{A1} = \frac{K_W}{K_B} = \frac{[H_3O^+][OH^-][HCO_3^-]}{[H_2CO_3][OH^-]}$$

$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \qquad K_{A1} \cdot K_{A2} \quad \frac{[H_3O^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Za předpokladu, že $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$, platí jednoduchý vztah pro $[H_3O^+]$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} \qquad \mathbf{p}\boldsymbol{H} = \frac{\mathbf{p}\boldsymbol{K}_{\mathbf{A1}} + \mathbf{p}\boldsymbol{K}_{\mathbf{A2}}}{\mathbf{2}} \qquad pH = \mathbf{8{,}31}$$

Z výpočtu provedeného druhým způsobem i z odvozeného obecného vztahu pro pH amfolytů vyplývá, že v jejich roztocích není pH závislé na koncentraci rozpuštěné látky, pokud nejde o extrémně koncentrované nebo zředěné roztoky. Platnost obecného vztahu bude ukázána v kapitole o titračních křivkách vícesytných kyselin.

3.2.6 Tlumivé roztoky - pufry

Tlumivé roztoky (pufry) jsou

a) směsi slabých kyselin a jejich solí se silnými zásadami (např. směs kyseliny octové a octanu sodného) nebo

b) směsi slabých zásad a jejich solí se silnými kyselinami (např. směs amoniaku a chloridu amonného).

Mají schopnost tlumit přídavek silné kyseliny nebo zásady a tím udržovat p*H* roztoku na konstantní hodnotě.

Účinek pufrů typu slabá kyselina a její konjugovaná zásada (např. CH_3COOH - CH_3COO^-) závisí na rovnováze protolytické reakce:

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

Rovnovážná konstanta této protolytické reakce představuje disociační konstantu kyseliny octové:

$$K_A(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8.10^{-5}$$

Rovnovážná koncentrace octanového iontu $[CH_3COO^-]$ je c_S,

rovnovážná koncentrace nedisociované kyseliny octové $[CH_3COOH]$ c_A.

Rovnovážná konstanta je

$$K_A = \frac{c_S}{c_A} [H_3O^+]$$

Zlogaritmovaný výraz je **Henderson-Hasselbalchova rovnice** pro výpočet p*H* pufrů:

$$\mathbf{p}\boldsymbol{H} = \mathbf{p}\boldsymbol{K}_\mathbf{A} + \mathbf{log} \frac{\boldsymbol{c}_\mathbf{S}}{\boldsymbol{c}_\mathbf{A}}$$

$$pH = pK_A + \log c_S - \log c_A$$

Příklad: Octanový pufr obsahuje v 1000 ml roztoku 0,2 molu CH_3COOH a 0,5 molu CH_3COONa, $K_A(CH_3COOH) = 1{,}8.10^{-5}$; $pH = 4{,}75 + \log(0{,}5/0{,}2) =$ **5,138**. Tlumivý účinek octanového pufru, obsahujícího v 1000 ml 0,5 mol CH_3COOH a 0,5 mol CH_3COONa a jehož $pH = 4{,}75$ ($pH = pK_A$).

Řešení: Do 1000 ml uvedeného pufru je přidáno 10 ml 0,1 M HCl, tj. 10^{-3} mol HCl. Přidaná kyselina reaguje s 10^{-3} moly octanu sodného za vzniku 10^{-3} mol CH_3COOH. Nové složení pufru pak je $c(CH_3COOH) = 0{,}501$ mol/l a $c(CH_3COONa) = 0{,}499$ mol/l.

$$pH = 4{,}75 + \log(0{,}499/0{,}501) = \mathbf{4{,}738}.$$

Závěr: Výsledek svědčí o tom, že se původní p*H* roztoku prakticky nezměnilo. Stejný přídavek HCl do 1000 ml čisté vody však změní její p*H* (přibližně 7) o 4 jednotky, neboť vznikne 1010 ml HCl o koncentraci $9{,}9.10^{-4}$ mol/l, jejíž $pH = 3$.

Příklad: Přídavek 0,1 mol NaOH k 1000 ml octanového pufru, obsahujícího stejná množství kyseliny a octanu sodného, způsobí úbytek 0,1 mol CH_3COOH za vzniku 0,1 mol CH_3COONa. Nové složení roztoku je 0,6 mol/l CH_3COONa a 0,4 mol/l CH_3COOH při zanedbání změny objemu. Výsledné p*H* má hodnotu:

$$pH = 4{,}75 + \log(0{,}6/0{,}4) = \mathbf{4{,}936}.$$

Přídavek 0,1 mol NaOH do 1000 ml čisté vody však změní její p*H* řádově o 6 jednotek, neboť vznikne roztok 0,1 mol/l NaOH, jehož p*OH* = 1 a p*H* = 13.

Podobný tlumící účinek proti změně p*H* vykazují alkalické pufry, obsahující směs slabé zásady a její soli se silnou kyselinou. Příkladem je amonný pufr obsahující směs amoniaku a chloridu amonného, představující opět konjugovaný pár zásady a kyseliny.

Při výpočtu p*H*, resp. p*OH*, vycházíme z ionizační konstanty amoniaku, odvozené pro ionizační reakci amoniaku ve vodě použitím Guldberg-Waagova zákona:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

$$K_B(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8.10^{-5}$$

Podobně jako v případě octanového pufru nahradíme v konstantě rovnovážnou koncentraci iontu NH_4^+ analytickou koncentrací amonné soli, tvořící součást pufru, a rovnovážnou koncentraci nedisociovaného podílu NH_3 analytickou koncentrací přítomného amoniaku. Pro ionty OH^- pak platí:

$$[OH^-] = K_B(NH_3)\ \frac{c_B}{c_S}$$ a zlogaritmováním: $$\mathbf{p}\boldsymbol{OH} = \mathbf{p}\boldsymbol{K_B} + \mathbf{log}\ \frac{\boldsymbol{c_S}}{\boldsymbol{c_B}}$$

Pro p*H* plyne: p*H* = 14 – p*OH* = 14 – pK_B – log (c_S / c_B), což jest obdoba Henderson-Hasselbalchovy rovnice.

Příklad: Amoniakální pufr obsahuje v 1000 ml roztoku 0,4 mol NH_3 a 0,5 mol NH_4Cl.

$$pH = 14 - 4{,}74 - \log(0{,}5/0{,}4) = \mathbf{9{,}16}$$

Funkci amonného pufru při přídavku silné kyseliny lze vysvětlit rovnicí, znázorňující předpokládanou reakci: $NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$

Přídavek silné kyseliny způsobí úbytek amoniaku a současný vznik dalšího podílu amonné soli. Změněný poměr c_B/c_S však znamená jen malou změnu p*H* roztoku pufru.

Příklad: Přídavek 0,1 mol HCl k 1000 ml pufru původního složení $c_B = 0{,}4$ mol/l a $c_S = 0{,}5$ mol/l vyvolá úbytek 0,1 mol amoniaku a vznik 0,1 mol chloridu amonného. Nové složení při zanedbání změny objemu je $c_B = 0{,}3$ mol/l a $c_S = 0{,}6$ mol/l. Výsledné p*H* má hodnotu 8,96, což znamená změnu původního p*H* (9,16) o 0,2 jednotky. Změna je opět zanedbatelná proti změně, kterou by vyvolal stejný přídavek HCl do 1000 ml čisté neutrální vody.

Přídavek silné zásady k roztoku amonného pufru vyvolá na základě reakce:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

snížení koncentrace amonné soli a zvýšení koncentrace amoniaku. Ani v tomto případě změna poměru c_S/c_B nemá za následek výraznější změnu p*H*.

Obecně je oblast p*H*, v níž je pufr účinný, definována vztahem:

$$\mathbf{p}\boldsymbol{H} = \mathbf{p}\boldsymbol{K}_\mathbf{A} \pm \mathbf{1} \qquad \text{resp.:} \qquad \mathrm{p}OH = \mathrm{p}K_B \pm 1$$

Univerzální pufr Brittonův-Robinsonův je směs kyseliny fosforečné, borité a octové, zneutralizované roztokem NaOH do určitého stupně v rozsahu p*H* 2 až 12.

Příklady tlumivých roztoků a odpovídající tlumivé intervaly.

Složky tlumivého roztoku	*Tlumivý interval*
HCl + KCl	1,0 - 2,2
HCl + glycin + NaCl	1,1 - 3,7
Kyselina citronová + NaOH	2,2 - 6,5
Kyselina mravenčí + NaOH	2,8 - 4,6
Kyselina octová + octan	3,6 - 5,6
$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	5,9 - 8,0
$H_3BO_3 + Na_2B_4O_7$	7,0 - 9,2
$NH_4Cl + NH_3$	8,3 - 10,2
$NaOH + Na_2HPO_4$	11,0 - 12,0

Pufr je charakterizován tlumivou (pufrační) kapacitou, která je největší při obsahu ekvimolárních množství jednotlivých složek. **Tlumivá kapacita** je počet molů silné kyseliny nebo zásady, potřebných k vyvolání jednotkové změny p*H* jednoho litru roztoku pufru.

Příklad: Tlumivá kapacita octanového pufru 0,5 mol CH_3COOH + 0,5 mol CH_3COONa, je 0,41 mol NaOH, resp. 0,41 mol HCl, kdy je výsledný poměr c_S/c_A přibližně 10, resp. 0,1.

Výklad acidobazické titrace

formou videozáznamu najde student na internetu:

http://is.muni.cz/el/1433/test/s_zakazky/ode/053-Jancar/index.html