

Experimentální postupy

pH

celková acidita a bazicita

měření pH

výpočet pH

pH...

- Definice:

$$pH = - \log a_{H^+}$$

kde:

a_{H^+} - aktivita vodíkových iontů..

Ve zředěných roztocích běžně používáme místo aktivity vodíkových iontů jejich molární koncentraci c_{H^+} a dostáváme rovnici ve tvaru:

$$pH = - \log c_{H^+}$$

Stejným způsobem je dofinováno pOH:

$$pOH = - \log c_{OH^-}$$

Pokud si uvědomíme, že ve vodných roztocích platí:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Dostáváme vztah:

$$pH + pOH = 14$$

alkalita, acidita

- Oba parametry představují pufrační schopnost vody.
- Tato je dána obsahem rozpuštěných látek, zejména kombinací silných a slabých kyselin a hydroxidů.
- Představuje množství silné kyseliny (alkalita) nebo silného hydroxidu (acidita) které musíme přidat, abychom upravili hodnotu na určité pH.

- **Kyselinová neutralizační kapacita - alkalita**
 - **Zjevná** - množství kyseliny potřebné pro úpravu pH roztoku na hodnotu 8,3
 - **Celková** - množství kyseliny potřebné pro úpravu pH roztoku na hodnotu 4,5
 - Někdy se ještě zavádí parametr **hydroxidová** alkalita - množství kyseliny potřebné pro úpravu pH roztoku na hodnotu 10,6
- **Zásadová neutralizační kapacita – acidita**
 - **Zjevná** - množství hydroxidu potřebné pro úpravu pH roztoku na hodnotu 4,5
 - **Celková** - množství hydroxidu potřebné pro úpravu pH roztoku na hodnotu 8,3

Měření pH

- pH můžeme stanovit v podstatě dvěma způsoby
 - Vizuálně – pomocí barevných indikátorů
 - Potenciometricky

Vizuální stanovení pH

- Prostřednictvím acidobazických indikátorů, či jejich směsí.
 - Jsou to látky (většinou slabé kyseliny nebo zásady), které mění svou barvu v závislosti na hodnotě pH. Tento jev je způsoben odlišnou barvou disociované a nedisociované formy indikátoru.
 - Barevný přechod probíhá většinou v rozmezí cca 2 jednotek pH
 - Nelze stanovit hodnotu pH přesně.
 - Indikátory lze přidávat přímo do roztoku – při titracích nebo jsou k dispozici indikátorové papírky (indikátor, či směs indikátorů, je nanesen na proužku papírku) pro orientační stanovení pH

Potenciometrické měření pH

- Vycházíme z Nernstovy rovnice:

$$E_i = E_i^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

kde:

E_i - je elektrodový potenciál i -té elektrody

E_i^0 - je standardní elektrodový potenciál i -té elektrody

R - je univerzální plynová konstanta

T - je teplota v kelvinech

F - je Faradayova konstanta

z - je počet elektronů přenesených při elektrodové reakci

a_{red} a a_{ox} - jsou aktivity oxidované a redukované formy

- Pro měření pH lze v principu použít vodíkovou elektrodu (platinový plíšek potažený platinovou černí, sycená plynným vodíkem). V praxi se nepoužívá, má nestabilní potenciál a její použití je nepraktické.
- Pro měření pH se používá např. skleněná elektroda (Je tvořena tenkostěnnou skleněnou baňkou ze skla propouštějícího pouze vodíkové kationty. Tato baňka je naplněna roztokem kyseliny chlorovodíkové do něhož zasahuje stříbrný drátek potažený vrstvou chloridu stříbrného, čímž je uvnitř realizována argentchloridová elektroda).

Platí tedy:

$$E_{skl} = konst. + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = konst. - \frac{2,303RT}{F} \cdot pH$$

Výpočet pH - silné kyseliny a zásady

- Nejjednodušší případ, jsou v roztocích zcela disociovány. Aktivita je tedy rovna analytické koncentraci.

- Pro kyseliny plyne:

$$**pH = - \log [H^+] = - \log c**$$

- Pro hydroxidy plyne:

$$**pOH = - \log [OH^-] = - \log c**$$

Slabé kyseliny a zásady

- Protože tyto látky nejsou v roztocích zcela disociovány, nelze za aktivitu dosadit hodnotu analytické koncentrace.
- Musíme zjistit koncentraci H^+ v roztoku. Uvažujme roztok sledované látky ve vodě, bez přítomnosti dalších složek.

Z rovnice:



plyne, že molární koncentrace H^+ a A^- jsou stejné a platí tedy pro disociační konstantu vztah:

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

pro velmi slabou kyselinu platí, že tato je disociována jen velmi málo a proto se koncentrace nedisociované formy bude téměř rovnat analytické koncentraci. Za tohoto předpokladu pak dostaneme:

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{c} \quad \text{tedy platí} \quad [H^+] = \sqrt{K_A \cdot c}$$

- Po dosazení do definičního vztahu pro pH dostaneme:

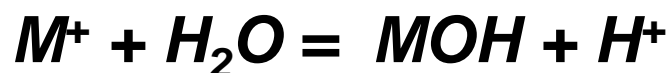
$$pH = -\log \sqrt{K_A \cdot c} = \frac{1}{2}(-\log K_A - \log c)$$

a tedy platí:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c)$$

Roztoky solí

- Výchozím předpokladem je skutečnost, že soli, jakožto silné elektrolyty jsou v roztoku zcela disociovány.
- V případě soli silné kyseliny a slabé zásady, dojde po disociaci k hydrolyze kationtu dle rovnice:



následně dojdeme ke vztahu:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_B + \log c)$$

Pro opačnou situaci pak dostaneme:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log c)$$

Pufry

- Roztoky soli silné zásady a slabé kyseliny společně s touto kyselinou a naopak.
- Přidáme-li k tomuto roztoku malé množství hydroxidu, dojde ke snížení koncentrace vodíkových iontů, tím bude porušena disociační rovnováha kyseliny. Proto dojde k disociaci další části nedisociované kyseliny a tím k nárůstu koncentrace vodíkových iontů.
- Přídavkem kyseliny proběhne opačný děj.

Pufry...

- Pro pufry tvořené slabou kyselinou a její solí se silnou zásadou platí:

$$pH = pK_A + \log \frac{C_{soli}}{C_{kyseliny}}$$

- Pro pufry tvořené slabou zásadou a její solí se silnou kyselinou platí:

$$pH = 14 - pK_B + \log \frac{C_{zásady}}{C_{soli}}$$

- Tlumičí (pufrační) kapacita je charakterizována množstvím silné kyseliny (zásady) potřebné ke změně pH pufru o jednu jednotku.
- Nejvyšší tlumičí kapacitu mají pufrы v oblasti, kdy je rovny koncentrace soli a kyseliny (zásady).
- Pracovní rozsah většiny pufrů je od poměru soli a slabé kyseliny (zásady) od 1:10 do 10:1