

# **Roztoky elektrolytů: pH, hydrolýza solí, pufry**

© Biochemický ústav LF MU (E.T.) 2013

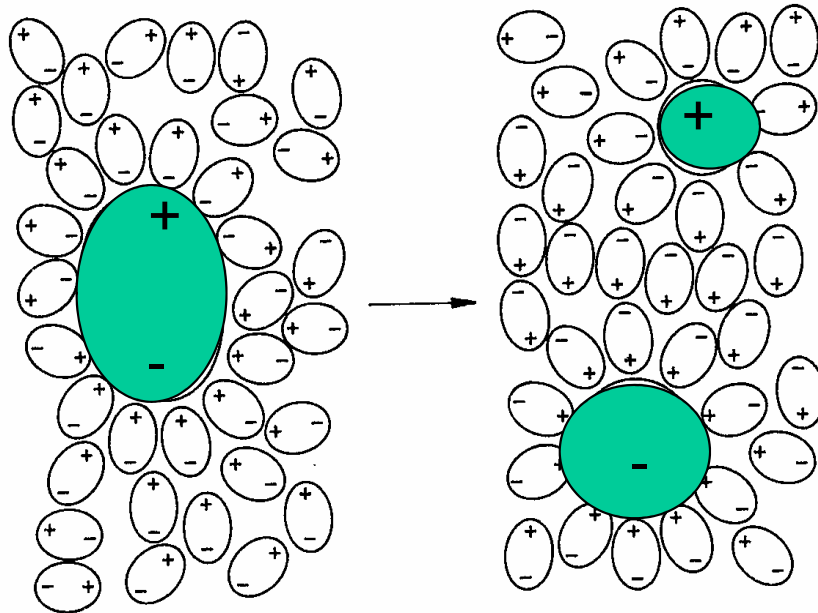
## **Pojmy, jejichž znalost ze střední školy je nezbytná pro porozumění přednášené látce :**

- elektrolyty, jejich chování, typy elektrolytů
- chemická rovnováha, její ovlivnění, rovnovážná konstanta
- kyseliny, zásady, konjugované páry,
- autoprotolýza vody, pH
- silné a slabé kyseliny a zásady
- výpočet pH silných kyselin a zásad
- hydrolýza solí

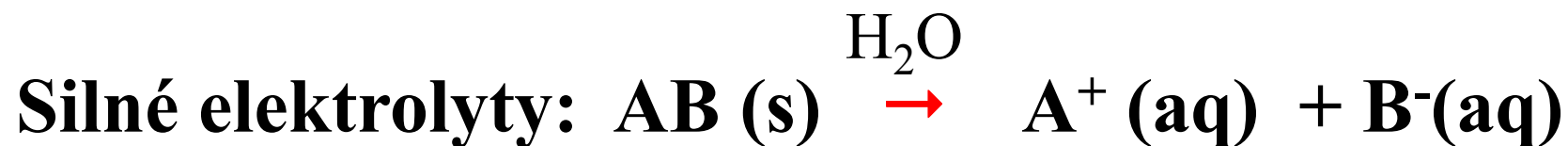
Tyto pojmy jsou zopakovány ve skriptu Lékařská chemie I

# Elektrolyty

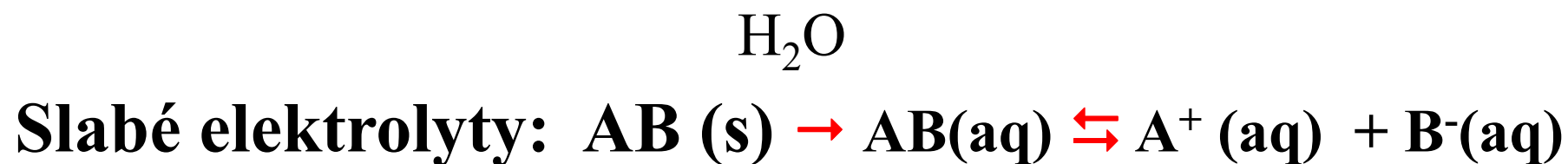
Látky, které při interakci s molekulami polárního rozpouštědla disociují na ionty



# Klasifikace elektrolytů



Disociace je úplná



Disociace je částečná

Srovnejte šipky u rovnic disociace:

Silný elektrolyt  $\rightarrow$

Slabý elektrolyt  $\rightleftharpoons$

# Elektrolyty

## Silné

silné kyseliny

silné hydroxidy

všechny soli

## Slabé

slabé kyseliny

slabé zásady

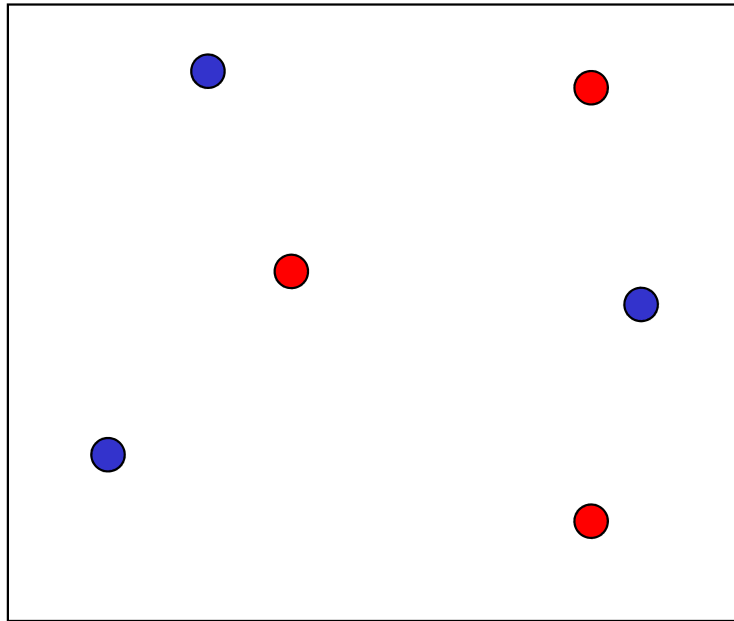
**Pozor!!!**

**Všechny soli až na několik výjimek (např. citrát vápenatý)  
úplně disociují – jsou silné elektrolyty**

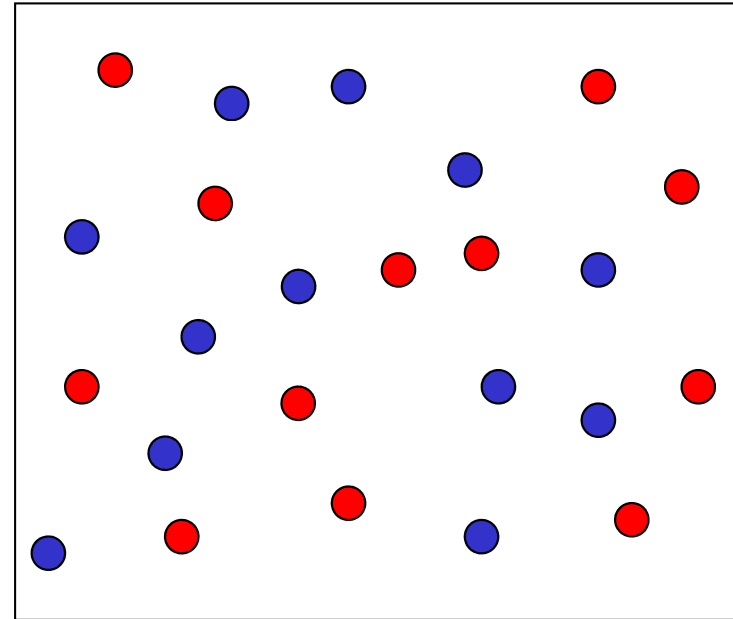
**(nezaměňujte s hydrolyzou solí !!!!!!!!!!!!!)**

# Aktivita iontů v roztocích silných elektrolytů

Zředěný roztok



Koncentrovanější roztok



● ● Kation a anion silného elektrolytu

V koncentrovanějších roztocích silných elektrolytů se jednotlivé ionty nechovají jako nezávislé

Jejich chování je ovlivněno elektrostatickými interakcemi s ionty v okolí

Chování iontů závisující na množství iontů popisuje **aktivita**

Aktivita je mírou interakce iontů v roztoku s okolím

$$a_i = \gamma_i c_i$$

$\gamma_i$  ..... aktivitní koeficient

$c_i$  ..... koncentrace

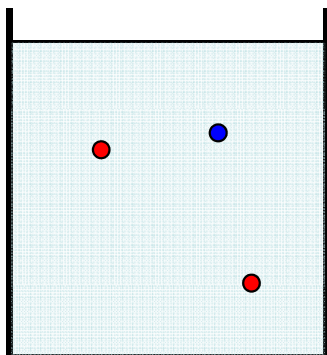
$$\gamma \leq 1$$

Výpočet aktivitního koeficientu z Debye-Hückelova vztahu:

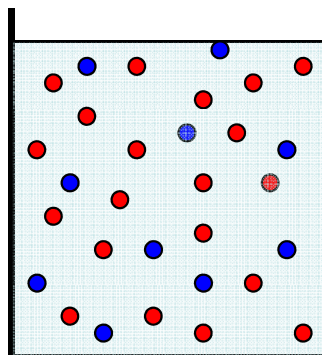
$$-\log(\gamma) = \frac{0,51z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

## Příklady hodnot aktivních koeficientů $\gamma$ :

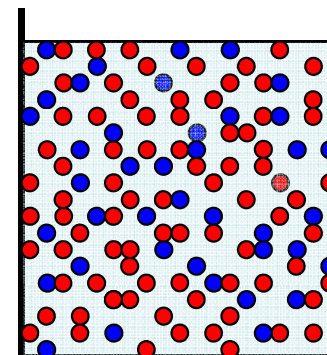
$c = 0.01 \text{ mol/l}$



$c = 0.1 \text{ mol/l}$



$c = 1 \text{ mol/l}$



$\gamma$

HCl	<b>0.97</b>
NaCl	<b>0.95</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>0.81</b>

<b>0.92</b>
<b>0.83</b>
<b>0.61</b>

<b>0.78</b>
<b>0.61</b>
<b>&lt; 0.50</b>



## Iontová síla roztoku

$$I = \frac{1}{2} \sum c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

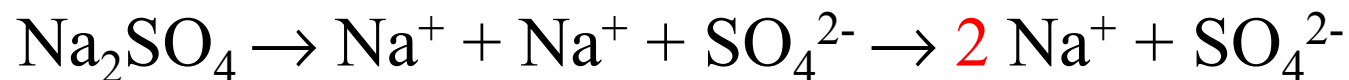
$c_i$  – koncentrace daného iontu

$z_i$  - náboj daného iontu

Je funkcí koncentrace a náboje iontů, charakterizuje celkovou „koncentraci náboje“ v roztoku. Ovlivňuje aktivitu iontů.

Jaká je iontová síla roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o koncentraci 0,1 mol/l ?

Řešení: 
$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2)$$



$$c_1 = c(\text{Na}^+) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$c_2 = c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$z_1 = z(\text{Na}^+) = 1$$

$$z_2 = z(\text{SO}_4^{2-}) = 2$$

$$I = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,1 + 0,2 = 0,3 \text{ mol/l}$$

# Koncentrace, koncentrace iontů a iontová síla soli

Typ soli	koncentrace $c_{\text{soli}}$	$c_{\text{částic}}$	Iontová síla $I$
$\text{Na}^+\text{Cl}^-$	$c_{\text{soli}}$	$2 c_{\text{soli}}$	$c_{\text{soli}}$
$\text{Ca}^{2+}\text{Cl}_2^-$	$c_{\text{soli}}$	$3 c_{\text{soli}}$	$3 c_{\text{soli}}$
$\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$	$c_{\text{soli}}$	$2 c_{\text{soli}}$	$4 c_{\text{soli}}$
$\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3^-$	$c_{\text{soli}}$	$4 c_{\text{soli}}$	$6 c_{\text{soli}}$

Jakou iontovou sílu má fyziologický roztok NaCl?



Iontová síla krevní plazmy má prakticky konstantní hodnotu 0,16 mol/l, naproti tomu iontová síla moče je velmi variabilní

# Acidobazické reakce

## Pojem kyseliny a zásady (podle Brønsteda)

Kyselina: látka, která odštěpuje  $H^+$



kyselina

konjugovaná báze

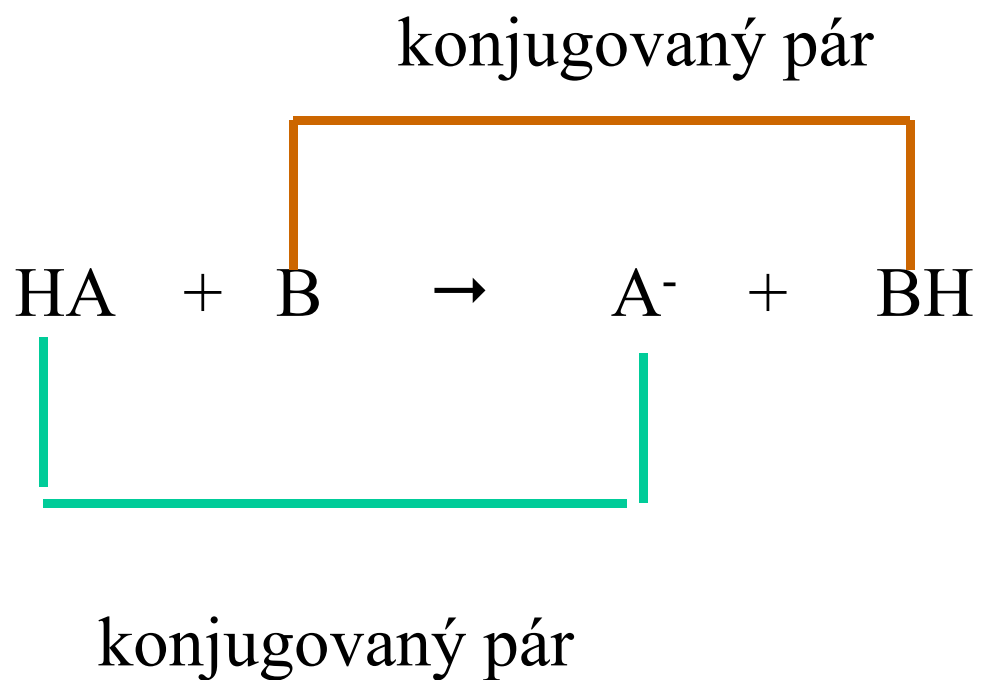
Zásada (báze): látka, která váže  $H^+$



báze

konjugovaná kyselina

# Konjugovaný pár kyselina /zásada



# Ionizace vody

Voda je velmi slabý elektrolyt

Má amfiprotický charakter, může vázat nebo uvolňovat protony

Autoprotolýza vody



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

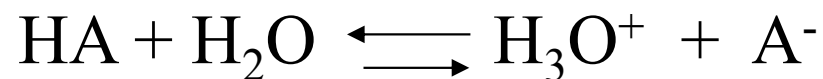
$$K_c = 1 \times 10^{-16}$$

Iontový součin vody:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}.$$

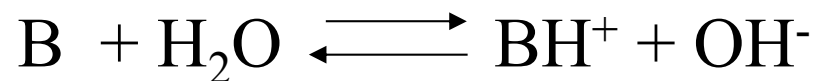
# Kyseliny a báze ve vodě

Kyselina



Voda je bází, váže protony kyseliny

Báze



Zdrojem protonů pro bázi je voda  
(chová se jako kyselina)

# Výpočty pH silných kyselin a zásad

(opakování látky střední školy, bude krátce zopakováno na semináři 2, viz též skripta LCH I, )

Silné kyseliny a silné hydroxidy jsou **silnými elektrolyty**.

Ve zjednodušených výpočtech předpokládáme, že ve vodě zcela disociují



U jednosytné kyseliny je pak koncentrace  $\text{H}^+$  stejná jako celková koncentrace  $c_{\text{HA}}$  a pH lze počítat jako

$$\text{pH} = -\log \text{H}_3\text{O}^+ = -\log c_{\text{HA}}$$

Obdobně platí pro silné zásady



## pH slabých kyselin a zásad

Jaké pH má ocet ?

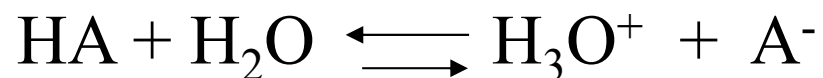
Jaké pH má roztok kyseliny askorbové?

Proč mohu pít roztok kyseliny uhličitě,  
fosforečné a ne roztok kyseliny sírové ?

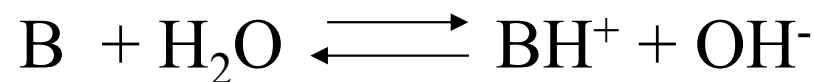


# Disociace slabých kyselin a zásad

Slabá jednosytná  
kyselina



Slabá jednosytná  
zásada



rovnovážná konstanta

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}].[\text{H}_2\text{O}]}$$

disociační konstanta

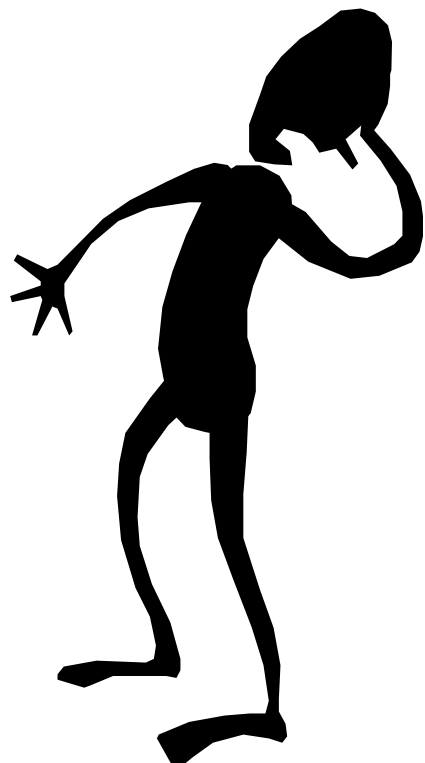
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_c = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}].[\text{H}_2\text{O}]}$$

protonizační konstanta

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

# $K_A, K_B$ – disociační (protonizační) konstanty



$$pK = -\log K$$

Co nám říká hodnota  $pK_A$  ( $pK_B$ ) ?

- síla kyseliny nebo zásady

1- 3 .....středně silná

4-8 .....slabé

>8 .....velmi slabé

$pK_A$

~

## $pK_A$ hodnoty slabých kyselin

Kyselina	$pK_{A1}$	$pK_{A2}$	$pK_{A3}$
$(COOH)_2$	1,25	4,29	
$HNO_2$	3,39		
$H_3PO_4$	2,16	7,2	12,29
$CH_3COOH$	4,76		
$H_2CO_3$	6,35	10,3	
$H_2S$	7,07	12,2	
$H_3BO_3$	9,24	12,7	
askorbová	4,17	11,57	

## $pK_B$ hodnoty slabých zásad

Báze	$pK_B$	$pK_a$ konj. kys.
guanidin	1,50	12,5
methylamin	3,36	10,64
amoniak	4,75	9,25
imidazol	6,90	7,1
pyridin	8,82	5,18
anilin	9,38	4,62
kofein	13,40	0,6

Čím silnější je báze, tím slabší je konjugovaná kyselina

## Vztah $K_A$ a $K_B$ ( $pK_A$ a $pK_B$ )

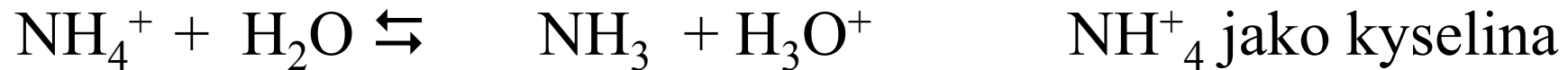
$$K_A \cdot K_B = K_V = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$pK_A + pK_B = 14$$

## Příklad: Chování amoniaku $\text{NH}_3$ ve vodě



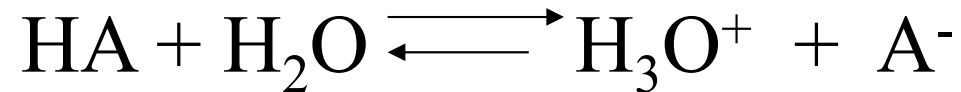
$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

# Zjednodušené výpočty pH slabých kyselin a zásad

Slabá jednosytná kyselina o celkové koncentraci  $c_{\text{HA}}$



$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{c_{HA} - [H^+]}$$

$c_{HA}$  - celková  
koncentrace všech  
molekul

$[HA]$  – koncentrace  
nedisociovaných  
molekul

Pro úpravu vztahu zavedeme 2 zjednodušení:

1. Koncentrace disociovaných molekul u slabé kyseliny je velmi malá ve srovnání s nedisociovanými:  $c_{HA} \gg H^+$

$$[HA] = (c_{HA} - [H^+])$$

$$\Rightarrow [HA] \cong c_{HA}$$

2. Z jedné molekuly vzniká disociací stejný počet kationtů a aniontů:

$$\Rightarrow [H^+] = [A^-]$$

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

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

**pH slabé kyseliny závisí  
na její koncentraci a  $pK_A$   
hodnotě**

$$H^+ = \sqrt{K_A \cdot c_{HA}}$$

$$pH = -\log H^+ = -\log \sqrt{K_A \cdot c_{HA}}$$

Pravidla logaritmování:

- logaritmus součinu  $x \cdot y =$  součtu logaritmů ( $\log x + \log y$ )
- logaritmus odmocniny  $x = 1/2 \log x$

$$pH = -\log H^+ = -\frac{1}{2} \log K_A - \frac{1}{2} \log c_{HA} = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log c_{HA}$$

## Porovnání pH silné a slabé kyseliny o stejné koncentraci

HCl  $c=0,1$  mol/l

$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA}} = -\log 0,1 = \mathbf{1}$$

Hodnotu pH  
ovlivňují všechny  
 $\text{H}^+$  ionty – kyselina  
je plně disociována

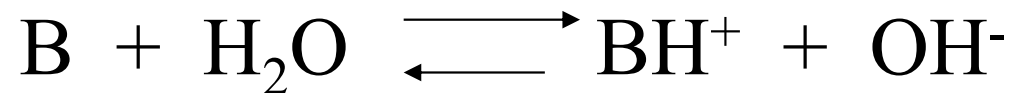
$\text{CH}_3\text{COOH}$   $c=0,1$  mol/l  $\text{pK}_A = 4,7$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}$$

$$\text{pH} = 2,35 + 0,5 = \mathbf{2,85}$$

Hodnotu pH  
ovlivňují pouze  
disociované  $\text{H}^+$   
ionty

Slabá jednosytná báze:

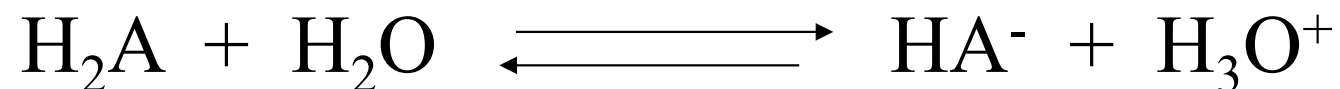


$$K_B = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

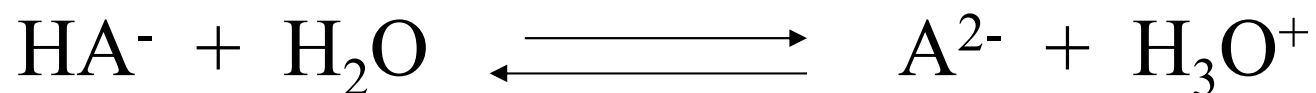
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c_B$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \log c_B$$

## Disociace vícesytných slabých kyselin (např. $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ )



$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

## Hodnoty $pK_A$ u vícesytných kyselin se obvykle výrazně liší

Kyselina	$pK_{A1}$	$pK_{A2}$	$pK_{A3}$
$H_2C_2O_4$	1,25	4,29	-
$H_3PO_4$	2,16	7,20	12,29
$H_2SO_4$	silná	1,92	-
askorbová	4,17	11,57	-

Pokud koncentrace kyseliny není příliš nízká a rozdíl v  $pK$  je větší jak 3, ionizaci do dalšího stupně lze zanedbat a uvažovat, že ve **vodném roztoku** převažují ionty z disociace do 1. stupně.

**Neplatí tedy pro kys. sírovou, kterou zjednodušeně pokládáme za silnou dvojsytnou kyselinu)**

# Hydrolýza solí

Soli vznikají reakcí mezi kyselinou a zásadou – neutralizací.

Při neutralizační reakci není vždy výsledné pH neutrální.



**Všechny soli disociují ve vodném roztoku, ale jen některé hydrolyzují**

Hydrolýza soli = reakce aniontů slabých kyselin nebo kationtů slabých zásad s vodou

ovlivňuje pH roztoku soli

Hydrolyzují pouze ty soli, v nichž je obsažen kation slabé zásady nebo anion slabé kyseliny

# Rozdíly v reaktivitě iontů („silné“ a „slabé“ ionty\*)

animace



$\text{Cl}^-$  je divácký (spectator) anion, nereaguje s vodou

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  je anion slabé kyseliny, má tendenci reagovat s vodou a tvořit kyselinu octovou.

Reakcí s vodou se vytvoří takové množství  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , aby byla zachována rovnováha daná disociační konstantou

\*V klinické biochemii se anionty silných kyselin označují jako silné ionty



**Ion,**

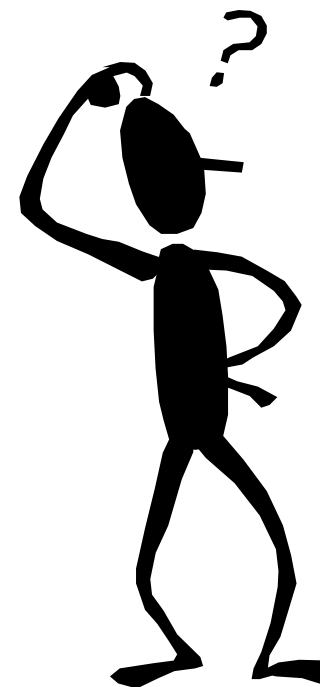
**který reaguje s vodou**

**ovlivňuje pH roztoku**

Proč má mýdlo alkalickou reakci ?

Proč je roztok sody ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) alkalický ?

Proč je roztok  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  alkalický ?



Příklad 1:

$\text{CH}_3\text{COONa}$  - octan sodný

(sůl **slabé** kys. octové a silného hydroxidu sodného)

### 1. Disociace



### 2. Hydrolýza aniontu **slabé** kyseliny



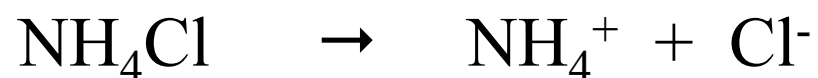
pH je mírně zásadité

Příklad 2:

$\text{NH}_4\text{Cl}$  - chlorid amonný

(sůl **slabé** báze amoniaku a silné kyseliny chlorovodíkové, také např. pyridinium chlorid, pyrrolidinium bromid atd.)

### 1. Disociace



### 2. Hydrolýza kationtu **slabé** báze



pH je mírně kyselé

Příklad 3:

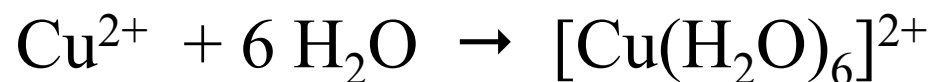
$\text{CuCl}_2$  - chlorid měďnatý

(sůl kationtu  $\text{Cu}^{2+}$  odvozeného od **slabého** hydroxidu a silné kyseliny chlorovodíkové)

### 1. Disociace



### 2. Vznik aquakomplexu



### 3. Hydrolýza komplexního aquakationtu



pH je mírně kysel<sup>é</sup>

## Příklad 4

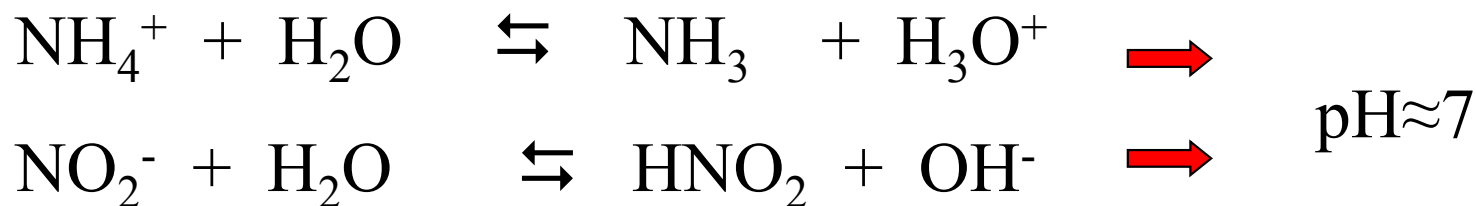


(sůl **slabé** báze amoniaku a **slabé** kyseliny dusité)

### 1. Disociace



### 2. Hydrolýza kationtu **slabé** báze a aniontu slabé kyseliny



# Hydrolýza - souhrn

doplňte

Složení soli- původ iontů

kation	anion	pH
Silná zásada	Silná kyselina	
Slabá zásada	Silná kyselina	
Silná zásada	Slabá kyselina	
Slabá kyselina	Slabá zásada	

# Tlumivé roztoky (pufry)

Látky, pomocí kterých lze:

- nastavit přesnou hodnotu pH
- udržet dané pH v určitých mezích
- tlumit výkyvy pH způsobené omezeným přídatkem kyseliny či zásady.



## Pufry jsou nejčastěji:

- směs slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou  
(kys. octová a octan sodný)
- směs slabé zásady a její soli se silnou kyselinou  
(amoniak a chlorid amonný)
- směs solí vícesytné kyseliny  
(hydrogenfosforečnan a dihydrogenfosforečnan sodný)

# Složení pufru

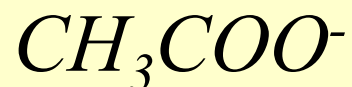
Příklad: roztok ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ )

(ve srovnatelných koncentracích)

Kyselina disociuje jen nepatrně, sůl je zcela disociována

Přítomnost  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ze soli potlačuje disociaci  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Částice přítomné v roztoku:



(hlavně ze soli)



z kyseliny



ze soli



z kyseliny)

Rovnováha v roztoku:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

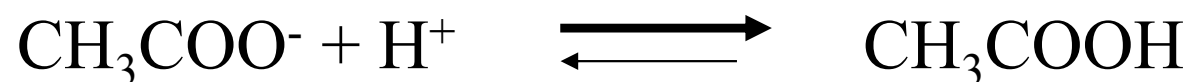
$$K_A = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+] c_s}{c_{\text{kys}}} = \frac{[\text{H}^+] c_B}{c_A}$$

# Jak pufr působí

Př.: Do roztoku octanového pufru přidáme silnou kyselinu

H<sup>+</sup> ionty → porušíme rovnováhu

Rovnováha v roztoku se opět obnoví, část H<sup>+</sup> iontů se sloučí na CH<sub>3</sub>COOH :

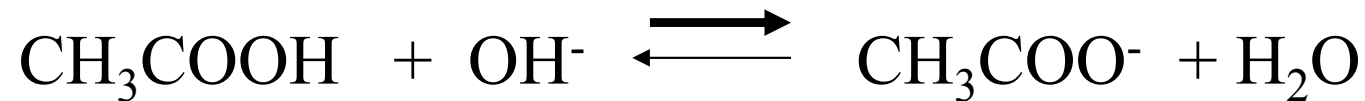


$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

•většina přidaných H<sup>+</sup> je vázána jako slabá kyselina, její disociace je potlačena přítomností CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Př.: Do roztoku přidáme silný hydroxid

OH<sup>-</sup> ionty → porušíme rovnováhu



Sníží se konc. CH<sub>3</sub>COOH, zvýší se koncentrace CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Aby byla zachována rovnováha, část CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> iontů se sloučí s H<sup>+</sup> na CH<sub>3</sub>COOH

- přibylo iontů CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, část se přeměnila na CH<sub>3</sub>COOH

# Hodnota pH pufru obecně

Pro kyselý pufr

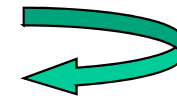
$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_A \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

kyselina

konj. báze

po úpravě



$$[H^+] = K_A \cdot \frac{c_A}{c_B}$$

Aniont soli je konjugovaná báze

zlogaritmováním

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A}$$

**Hendersonova-  
Hasselbalchova  
rovnice**

Pro zásaditý pufr (např.  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ )

$\text{NH}_3$  je báze

$\text{NH}_4^+$  je  
konjugovaná  
kyselina

$$\text{pOH} = \text{pK}_B + \log \frac{c_A}{c_B}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_B - \log \frac{c_A}{c_B} = \text{pK}_A + \log \frac{c_B}{c_A}$$

**Hendersonova-  
Hasselbalchova  
rovnice**

## Henderson-Hasselbalchova rovnice v obecném tvaru

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{c_B}{c_A}$$

$c_B$  – koncentrace bazické složky pufru (sůl slabé kyseliny u kyselého pufru nebo slabá báze u bazického pufru)

$c_A$  – koncentrace kyselé složky pufru (slabá kyselina u kyselého pufru nebo sůl slabé báze u bazického pufru)

# Na čem závisí pH pufry ?

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{A}}}$$

na hodnotě  $\text{p}K_{\text{A}}$

na poměru koncentrace  
soli a kyseliny



Příklad:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A}$$

Jaké bude pH octanového pufru připraveného z 0,2 l kyseliny octové,  $c=0,4$  mol/l a 0,3 l octanu sodného  $c=0,2$  mol/l ?

$$c_B = \frac{0,3 \times 0,2}{\cancel{0,5}}$$

$$\text{pH} = 4,73 + \log \frac{0,06}{0,08} = 4,73 + \log 0,75 = 4,59$$

$$c_A = \frac{0,2 \times 0,4}{\cancel{0,5}}$$

## Kapacita pufri - vyjadřuje účinnost pufri

= množství  $H^+$  nebo  $OH^-$  iontů , které je třeba přidat k 1 l pufri, aby se pH změnilo o 1 (resp. 0,1)

$$\beta = \frac{\Delta c_{H^+, OH^- (př)}}{\Delta pH}$$

## Na čem závisí kapacita pufri ?

- na poměru koncentrací obou složek
- na koncentraci obou složek pufri

# Závislost kapacity na poměru koncentrací

$$[H^+] = K_A \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{c_B}{c_A}$$

Změna poměru koncentrací po přidavku silné kyseliny nebo báze je nejmenší, jsou-li koncentrace soli i kyseliny stejné

Kapacita je nejvyšší, jestliže

$$c_B/c_A = 1$$

$$\log 1 = 0$$

pak  $pH = pK_A$

# Účinné pufrы mají

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1$$

$$(c_{\text{B}}/c_{\text{A}} = 1/10 - 10 / 1)$$

Tedy  $\text{pK}_{\text{A}}$  kyselé složky pufru musí být co nejbližší pufrované hodnotě pH

Při stejném poměru obou složek pufru má větší kapacitu pufr s vyšší koncentrací

**Pro určitý pokus potřebujete upravit pH vzorku vody na hodnotu  $\text{pH} = 4$ .**



Který z následujících pufrů můžete použít?

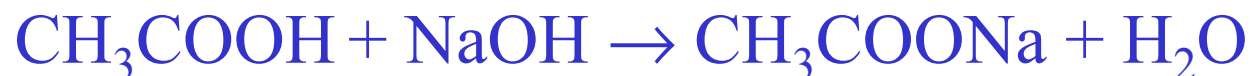
- a) borátový ( $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{p}K_{\text{A}} = 9,24$ )
- b) acetátový ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{p}K_{\text{A}} = 4,76$ )
- c) fosfátový ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{p}K_{\text{A}} = 7,20$ )

Jak daný pufr připravíte?

## Vztah pufru k titračním křivkám

- titrační křivka vyjadřuje změny pH v průběhu titrace kyseliny zásadou nebo naopak
- je to závislost pH na objemu přidaného titračního činidla nebo % neutralizace

**Např. titrace kys. octové hydroxidem sodným**

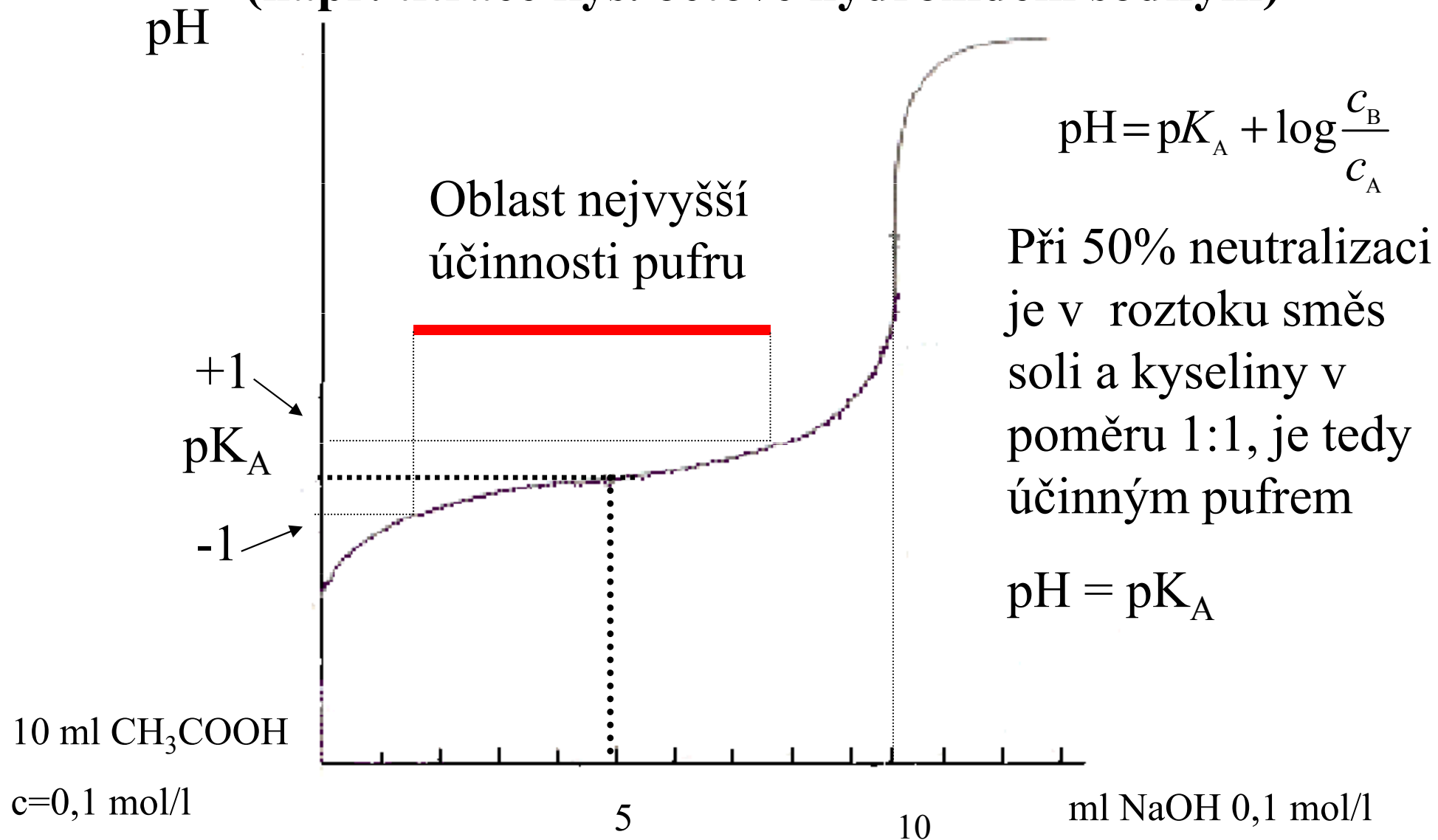


Titrací vzniká sůl, v reakční směsi je v průběhu titrace směs kyseliny a soli – tedy směs je pufrem

(na počátku jen kyselina, na konci jen sůl)

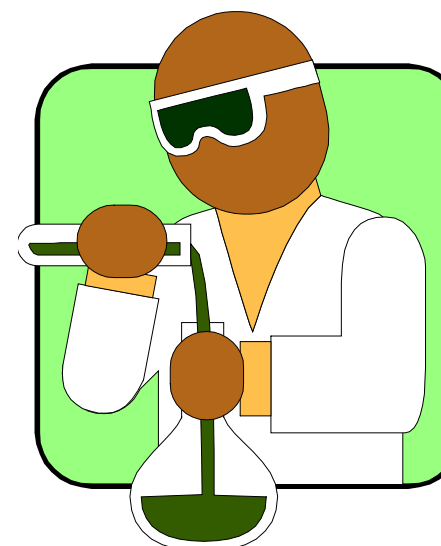
# Titrace slabé kyseliny silnou zásadou

(např. titrace kys. octové hydroxidem sodným)



# Jak můžeme zjistit $pK_A$ slabé kyseliny?

Máme k dispozici pH metr, příslušnou kyselinu a NaOH ????





# Vliv pH na disociaci slabých kyselin a bází

Z H.-H. rovnice lze odvodit, jaký bude poměr mezi disociovanou a nedisociovanou formou kyseliny nebo báze při různém pH

**Příklad: Kyselina mléčná,  $pK_A = 3,86$**

V jakém stavu disociace se bude kyselina mléčná nacházet při pH

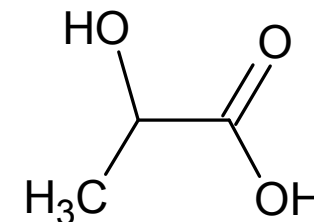
a) 2      b) 3,86      c) 7,4 (fyziologické pH) ?

a) pH=2

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A} \quad 2 = 3,86 + \log \frac{c_B}{c_A} \quad \log \frac{c_B}{c_A} = -1,86 \approx -2 \quad \frac{c_B}{c_A} \approx \frac{1}{100}$$

Při pH=2 poměr  $c_B/c_A \cong 1/100$ , tedy cca 99% molekul je v nedisociovaném stavu (-COOH)

**Při pH 2 převažuje nedisociovaná forma kyseliny**



b) kys. mléčná, pH 3,86 (=pK<sub>A</sub>)

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{c_B}{c_A} \quad 3,86 = 3,86 + \log \frac{c_B}{c_A} \quad \log \frac{c_B}{c_A} = 0 \quad \frac{c_B}{c_A} = 1$$

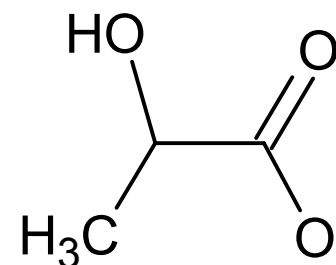
Při pH=pK<sub>A</sub> poměr c<sub>B</sub>/c<sub>A</sub> ≅ 1/1, tedy **50 % molekul je v nedisociovaném stavu (-COOH) a 50% je disociováno (COO<sup>-</sup>)**

c) kys. mléčná, pH 7,4

$$7,4 = 3,86 + \log \frac{c_B}{c_A} \quad \log \frac{c_B}{c_A} = 3,54 \quad \frac{c_B}{c_A} \geq 1000$$

Při pH=7,4 poměr c<sub>B</sub>/c<sub>A</sub> > 1000/1, tedy cca 99% molekul je v disociovaném stavu (-COO<sup>-</sup>)

**Při pH 7,4 převažuje disociovaná forma kyseliny**



## Vliv pH na disociaci slabých kyselin

pH	Převažuje forma
$\text{pH} \ll \text{pK}_A$	-COOH
$\text{pH} = \text{pK}_A$	-COOH = -COO <sup>-</sup>
$\text{pH} \gg \text{pK}_A$	-COO <sup>-</sup>

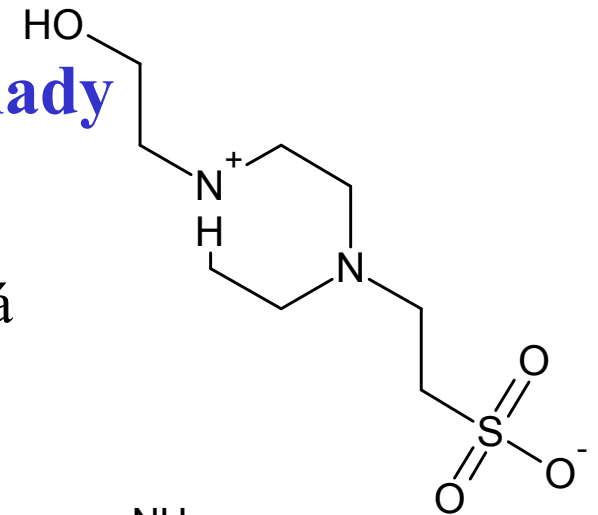
### Závěr:

- Při  $\text{pH} \ll \text{pK}_A$  slabá kyselina není téměř disociována
- Při  $\text{pH} = \text{pK}_A$  je kyselina disociována z 50%
- Při  $\text{pH} \gg \text{pK}_A$  je kyselina úplně disociována

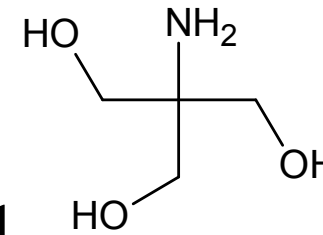
Pufrační účinky se směsí kyselina/sůl se mohou projevit jen při hodnotách pH blízkých  $\text{pK}_A$ . (viz též snímek 52)

## Pufry používané v biologii a biochemii - příklady

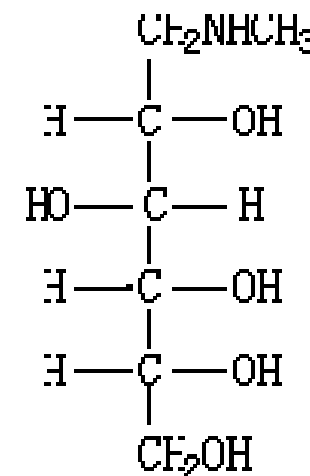
HEPES (N-2-Hydroxyethylpiperazin-N'-2-ethansulfonová kyselina a její sůl  
 $pK_A = 7,3$  při  $37^\circ\text{C}$ )



Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan a jeho amoniová sůl,  
 $pK_A = 8,3$  při  $20^\circ\text{C}$



MEG (N-methylglukamin) a jeho amoniová sůl  
 $pK_A = 9,52$  při  $25^\circ\text{C}$



**Odhadněte, pro jaké přibližné hodnoty pH jsou vhodné tyto pufry?**

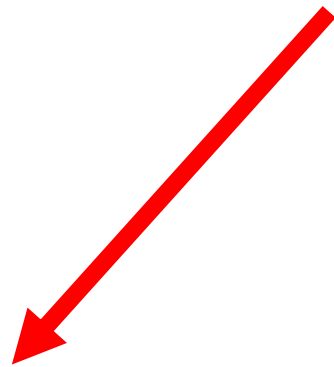
# Jak se v těle udržuje konstantní hodnota pH ?

	pH
citron	2,3
pepsikola	2,5
pomeranč	3,7
buňky prostaty	4,5
buňky kost. svalů	6,9
trombocyty	7,0
erytrocyt	7,3
osteoblasty	8,5
<b>KREV</b>	<b>7,36–7,44</b>
žaludeční šťáva	1,2–3
duoden. šťáva	6,5–7,6
žluč	6,2–8,5
moč	4,8–8



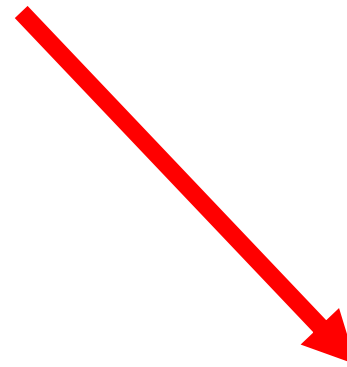
# Hraniční hodnoty pH (plná krev)

$$\text{pH} = 7,4 \Rightarrow [\text{H}^+] \cong 40 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$$



$$\text{pH} = 6,80$$

$$[\text{H}^+] \cong 160 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$$



$$\text{pH} = 7,70$$

$$[\text{H}^+] \cong 20 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

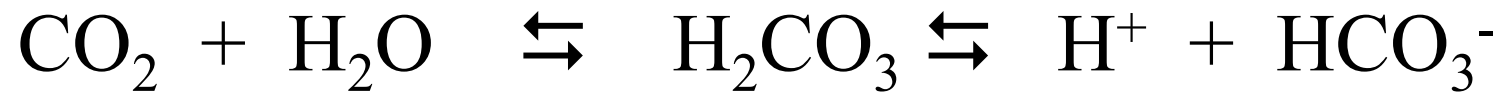
# Pufrační systémy v organismu

**pH krve  $7,40 \pm 0,04$**

Pufr	plná krev	IST	ICT
$\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	<b>50 %</b>	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$
Protein <sup>-</sup> /HProtein	<b>45 %</b>	–	<b>proteiny</b>
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	<b>5 %</b>	anorg. fosfáty	<b>org. fosfáty</b>

Všechny pufrační systémy působí koordinovaně

# Hydrogenuhlíčitánový pufr (hydrogenkarbonátový)



- CO<sub>2</sub> se rozpouští ve vodě a jeho malá část vytváří H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Koncentrace H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> závisí na koncentraci CO<sub>2</sub>
- Do rovnováhy zahrnujeme i CO<sub>2</sub>

$$K_{Aef} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad (\text{voda, } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\text{p}K_{Aef} = 6,37$$

$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{ef}$     efektivní koncentrace

Její mírou je pCO<sub>2</sub> nad roztokem



# Henderson-Hasselbalchova rovnice pro hydrogenuhličitanový pufr v krvi:

pro krev ( $t = 37\text{ °C}$ , vyšší iontová síla)  $pK_{A\text{eff}} = 6,10$

$$\text{pH} = pK_{(\text{H}_2\text{CO}_3)} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{ef}}}$$

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{p\text{CO}_2 \cdot 0,22}$$

parciální tlak  $\text{CO}_2$  v kPa

$5,3 \pm 0,5$  kPa

Pro koeficient  
0,22 a tlak v  
kPa se udává v  
mmol/l !!!!!

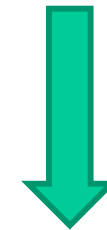
$24 \pm 3$  mmol/l

koeficient rozpustnosti pro  $\text{CO}_2$

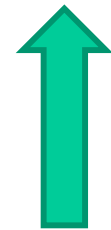
## Poměr $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ v krvi při pH 7,4

$$\frac{\text{HCO}_3^-}{p\text{CO}_2 \cdot 0,22} = \frac{24}{1,2} = \frac{20}{1}$$

acidosa



alkalosa



## Jak působí hydrogenuhličitanový pufr ?

Otevřený systém - množství  $\text{CO}_2$  může regulovat ventilací

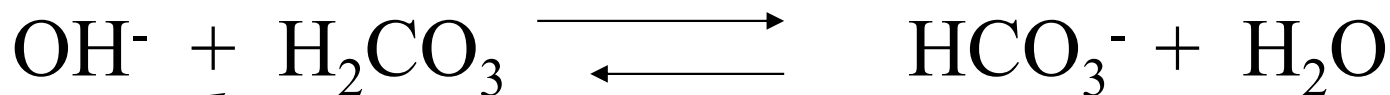


  $\text{H}^+$



 plíce

  $\text{OH}^-$



$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  

 ledviny

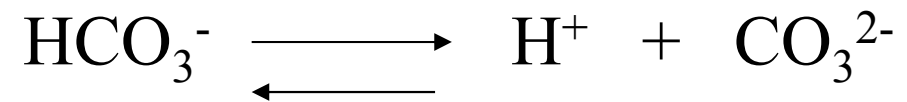
# Výhoda otevřeného systému

Jaké pH bude mít hydrogenuhličitanový pufr po přidání 2 mmol H<sup>+</sup> k 1 litru pufru v otevřeném a uzavřeném systému?

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

	Výchozí stav	Uzavřený systém	Otevřený systém
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] mmol/l	24	22	22
[CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] mmol/l	1,2	3,2	1,2
pH	7,40	6,94	7,36

## Disociace $\text{H}_2\text{CO}_3$ do druhého stupně



$$\text{p}K_{A2} = 10,25$$

nemá pro udržování pH krve význam

Proč?



## Pufrační účinek bílkovin je zprostředkován některými skupinami v postranních řetězcích

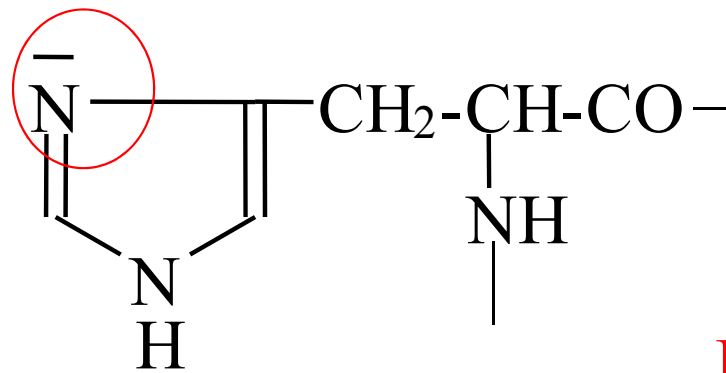
Aminokyselina	Skupina ve vedl. řetězci	pK <sub>A</sub> skupiny
Aspartát	β-karboxyl (-COOH)	3,9
Glutamát	γ-karboxyl (-COOH)	4,3
Histidin	imidazolium	6,5
Cystein	sulfanyl (-SH)	8,3
Tyrosin	fenolový hydroxyl	10,1
Lysin	ε-amonium (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	10,5
Arginin	guanidium –NH(NH <sub>2</sub> )C=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12,5

Která z uvedených AK se může efektivně podílet na udržení pH 7,4 ?



# Nejvýznamnější aminokyselinou z hlediska pufračního účinku bílkovin v krvi je histidin

Reverzibilní protonizace a deprotonizace



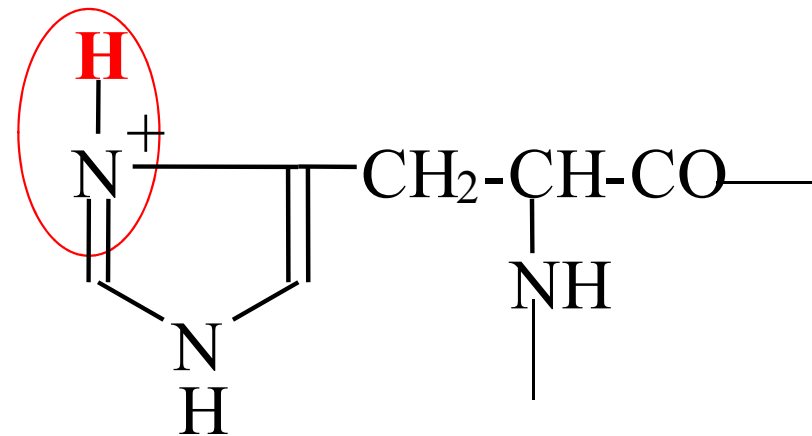
$H^+$

$OH^-$

$pK_A \approx 6,5^*$

báze

konj.kyselina



\*V proteinech má  $pK_{A3}$  vyšší hodnotu, až kolem 7



**Nejvýznamnějším bílkovinným pufrem v krvi  
je hemoglobin, je to hlavní bílkovina krve**

Obsahuje histidinové zbytky:

např. hemoglobin A (tetramer) má 38 histidinových  
zbytků

Pufrační účinky má také albumin (hlavní bílkovina  
plazmy) a ostatní bílkoviny.

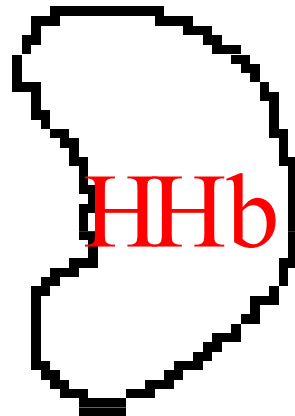
# Acidobazické vlastnosti HbO<sub>2</sub> a Hb

animace

Animace:

Bohrův efekt

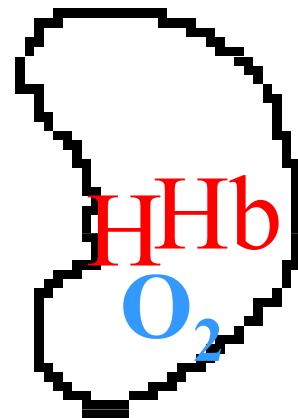
O<sub>2</sub>



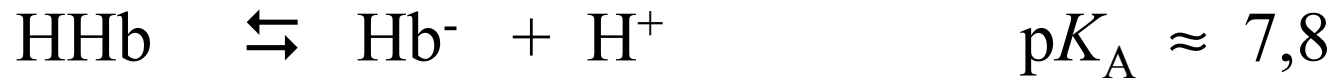
H<sup>+</sup>

# Acidobazické vlastnosti HbO<sub>2</sub> a Hb

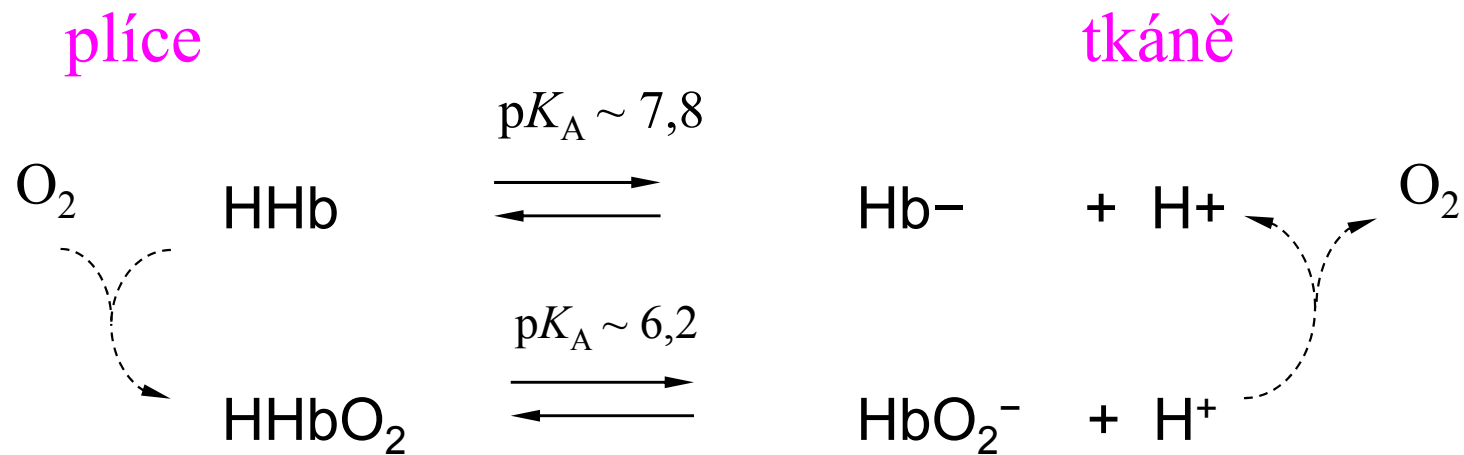
Animace



# System hemoglobin/oxyhemoglobin



(jedná se o disociace histidinových zbytků)



HHbO<sub>2</sub> vzniká v plicích z HHb a ihned disociuje na HbO<sub>2</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

ve tkáních odevzdá HbO<sub>2</sub><sup>-</sup> kyslík, přijímá proton a mění se na HHb

# Hydrogenfosfátový pufr

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - kyselá složka

$\text{HPO}_4^{2-}$  - bazická složka

$\text{p}K_{\text{A}2} = 6,8$

$$\text{pH} = 6,8 + \log \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

koncentrace fosfátů v krvi je nízká

působí jako účinný pufr v moči a v buňkách

# Homeostáza vnitřního prostředí

Tekutiny, potrava

ICT

Metabolické děje

$\text{CO}_2$

$\text{OH}^-$

$\text{H}^+$

ECT



Plíce

Ledviny

$\text{CO}_2$

$\text{HCO}_3^-$

$\text{NH}_4^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$

**~ 20 mol / d**

**1 mmol/d**

**40-80 mmol/d**