



ACIDOBAZICKÉ ROVNOVÁHY

Mgr. Monika Šrámková

Ústav lékařské chemie a klinické biochemie

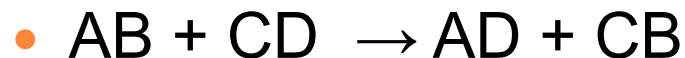
CHEMICKÉ ROVNOVÁHY- ÚVOD

○ Chemické rovnováhy:

- a) Acidobazické
- b) Redoxní
- c) Srážecí
- d) Komplexotvorné

○ Zákon o zachování hmotnosti

○ Hmotnost reaktantů je rovna hmotnosti produktů



○ Zákon zachování náboje

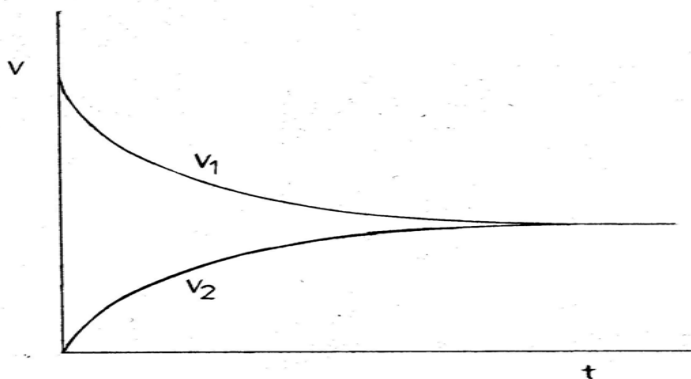
- Celkový náboj částic reaktantů je roven celkovému náboji produktů

$$\sum c_i z_i = 0$$

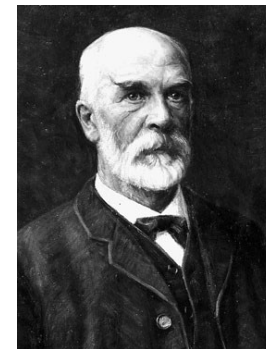


DYNAMICKÁ ROVNOVÁHA

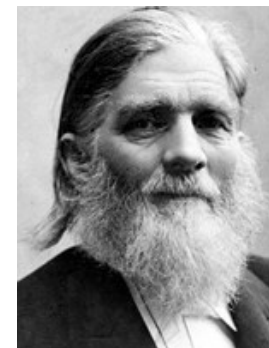
- Reakce je v rovnováze, pokud probíhá reakce zprava doleva a zleva doprava stejnou rychlostí
- Rychlosti jsou dány **Guldberg – Waagovým zákonem**
- $v_1 = v_2$ resp. $k_1 \cdot c_A \cdot c_B = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$



Grafické znázornění ustavení rovnovážného stavu při chemické reakci $A + B \rightleftharpoons C + D$. v_1 značí rychlost chemické reakce probíhající zleva doprava, v_2 značí rychlost chemické reakce probíhající zprava doleva.



Cato Maximilian Guldberg



Peter Waage



ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA

- Ze vztahu dynamické rovnováhy odvodíme rovnovážnou konstantu:

- $$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C c_D}{c_A c_B}$$

- K je **koncentrační rovnovážná konstanta**

- Pokud nejsou stechiometrické koeficienty v chemické reakci rovny jedné, probíhá chem. reakce:



ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA - POKRAČOVÁNÍ

$$K = \frac{(c_M)^m \cdot (c_N)^n}{(c_K)^k \cdot (c_L)^l}$$

- **Rovnovážná koncentrační konstanta** je definována jako podíl součinu koncentrací reaktantů povýšených na stechiometrické koeficienty a součinu koncentrací produktů povýšené na stechiometrické koeficienty
 - $K < 1$: v reakci převládají reaktanty
 - $K > 1$: v reakci převládají produkty
 - K je blízká hodnotě jedna: přibližně stejné množství reaktantů i produktů



PRINCIP POHYBLIVÉ ROVNOVÁHY- LE CHATELIERŮV PRINCIP



Henry Louis Le Chatelier

- Aplikace obecného principu akce a reakce
- Vnější působení na chemickou soustavu v rovnováze vyvolává děje, kterými se soustava snaží vnější působení eliminovat
- **Vnější působení:**
 - 1) *změna koncentrace jedné ze složek v reakci*
 - 2) *změna teploty*
 - 3) *změna tlaku*



TEORIE ACIDOBAZICKÝCH (PROTOLYTICKÝCH) REAKCÍ



Svante Arrhenius

- Protolytické reakce jsou reakce kyselin a zásad
- **Arrheniova teorie (1887)** -
 - kyseliny jsou látky schopné odštěpit ve vodném prostředí H^+



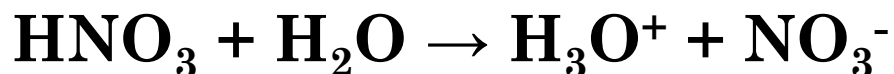
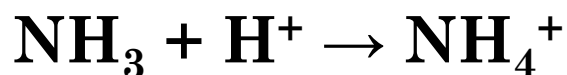
- zásady odštěpují hydroxidový anion OH^-



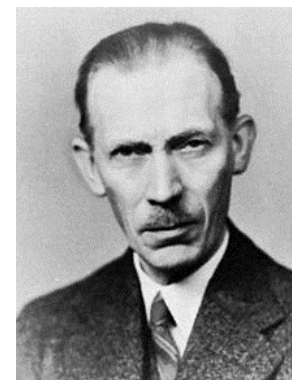
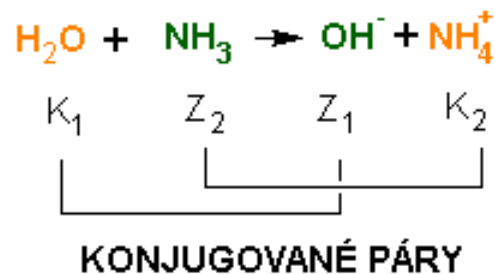
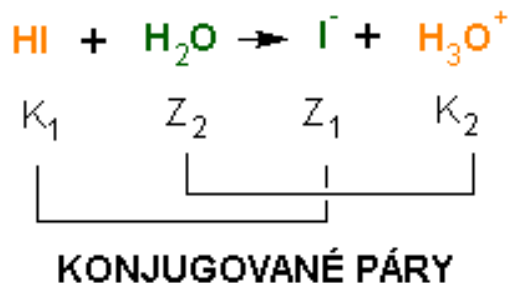
TEORIE ACIDOBAZICKÝCH REAKCÍ

○ Brönsted-Lowryho teorie (1923)

- **Kyseliny** jsou schopny donace protonu
- **Zásady** jsou akceptory protonů



- **Konjugovaný pár** je dvojice částic lišících se o jeden proton H^+



Johannes
Nicolaus Brønsted



Thomas Martin
Lowry



KYSELOST A ZASADITOST LÁTEK, VELIČINA PH



Søren Sørensen

- Podle rovnice jsou H^+ a OH^- nepřímo úměrné
- Je-li $c(H_3O^+) > c(OH^-)$, roztok je **kyselý**
- Je-li $c(H_3O^+) < c(OH^-)$, roztok je **zásaditý**
- Je-li $c(H_3O^+) = c(OH^-)$, roztok je **neutrální**

Většina fyziologických roztoků má koncentraci vodíkových iontů blízkou neutrálnímu bodu

1909 navrhl Søren Sørensen praktičtější veličinu známou jako **pH**

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

pH roztoku je určeno relativní koncentrací kyselin a zásad

$$pH + pOH = 14$$



DISOCIAČNÍ KONSTANTA KYSELIN A ZÁSAD

- Je kvantitativní mírou síly kyseliny či zásady
- Její hodnota je dána tendencí odštěpit či přijmout vodíkový kation
- Vyjadřuje ochotu k disociaci, je tedy obrazem jejich relativní síly
- Číselná hodnota disociační konstanty slabých kyselin a zásad je velice nízká

$$\mathbf{pK = -\log K}$$

Čím vyšší hodnotu má disociační konstanta (K), tím dokonaleji je příslušná látka disociována ve svém roztoku a je silnějším elektrolytem.



SÍLA KYSELIN A ZÁSAD

Podle hodnoty disociační konstanty můžeme rozlišit kyseliny a zásady:

- a) Silné - $K > 10^{-2}$, $pK < 2$ (HCl, HNO₃, (COOH)₂, NaOH)
- b) Středně silné – $K 10^{-4} - K 10^{-2}$, $pK 2 - 4$ (H₃PO₄)
- c) Slabé – $K < 10^{-4}$, $pK > 4$ (H₂CO₃, NH₃, močovina)

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_{\text{B}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$



CHOVÁNÍ SILNÝCH A SLABÝCH KYSELIN A ZÁSAD

- Silné kyseliny jsou schopny úplné disociace (uvolnění protonu) dokonce i v silně kyselém prostředí
- Slabé kyseliny v kyselém roztoku uvolňují proton jen částečně
- Podobně se chovají i zásady
- Většina biochemických sloučenin se chová jako slabé kyseliny a zásady
- Výpočet pH slabých kyselin a zásad se musí provést s použitím disociační konstanty



VÝPOČET PH ROZTOKŮ SILNÝCH JEDNOSYTNÝCH KYSELIN

- Koncentrace jednosytné kys. (má jeden odštěpitelný vodíkový atom) se rovná koncentraci oxonionových kationtů H_3O^+

$$\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Obsahuje-li kyselina více atomů vodíku, nazýváme ji vícesytnou a tímto počtem násobíme její koncentraci.

$$\text{pH} = -\log(2,3\dots)[\text{H}_3\text{O}^+]$$



VÝPOČET PH SILNÝCH ZÁSAD

- Postupujeme obdobně jako při výpočtu pH silných kyselin.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

- Záporný dekadický logaritmus koncentrace OH^- je ale roven hodnotě pOH, ze které vypočítáme pH ze vztahu:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$



VÝPOČET PH SLABÝCH KYSELIN

- Ve vodných roztocích slabých kyselin existují oxonionové kationty a anionty daných kyselin společně s molekulami kyseliny a vody a proto se koncentrace oxonionových kationtů nerovná koncentraci kyseliny

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log[HX])$$

$$\text{p}K_A = -\log K_A$$

- Je-li nedisociovaná a disociovaná forma ve stejné koncentraci, je číselně hodnota pK rovna hodnotě pH
- Hodnota $\text{p}K_A$ je tabelována, při experimentálním stanovení pK se k jednomu ekvivalentu kyseliny přidá půl ekvivalentu zásady, naměřené pH je pak rovno pK

$$\text{pH} = \text{p}K + \log \frac{1}{1} = \text{p}K + 0$$



DISTRIBUČNÍ DIAGRAM

- Je grafické znázornění rovnovážného složení protolytického systému
- Graficky znázorňuje poměrné zastoupení složek acidobazického systému v závislosti na pH
- Diagram je tvořen distribučními křivkami
- $\Phi = f(\text{pH})$
- Φ je distribuční koeficient je bezrozměrné číslo a po vynásobení 100 se udává v % , vyjadřuje procentuální podíl jednotlivých forem

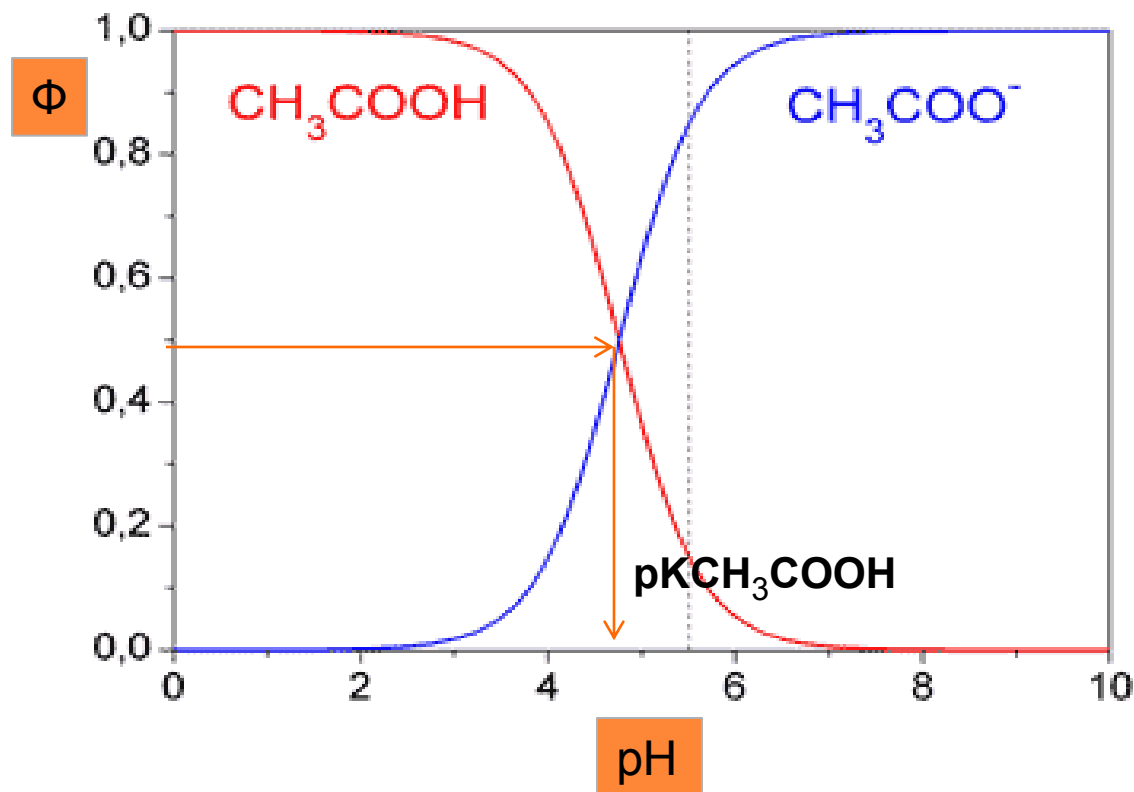
$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}](1 + K_{\text{HA}}[\text{H}_3\text{O}^+]^{-1})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{HA}}}$$

$$\delta_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-](1 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{\text{HA}}^{-1})} = \frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{HA}}}$$

$$\Phi_{\text{HA}} + \Phi_{\text{A}^-} = 1$$

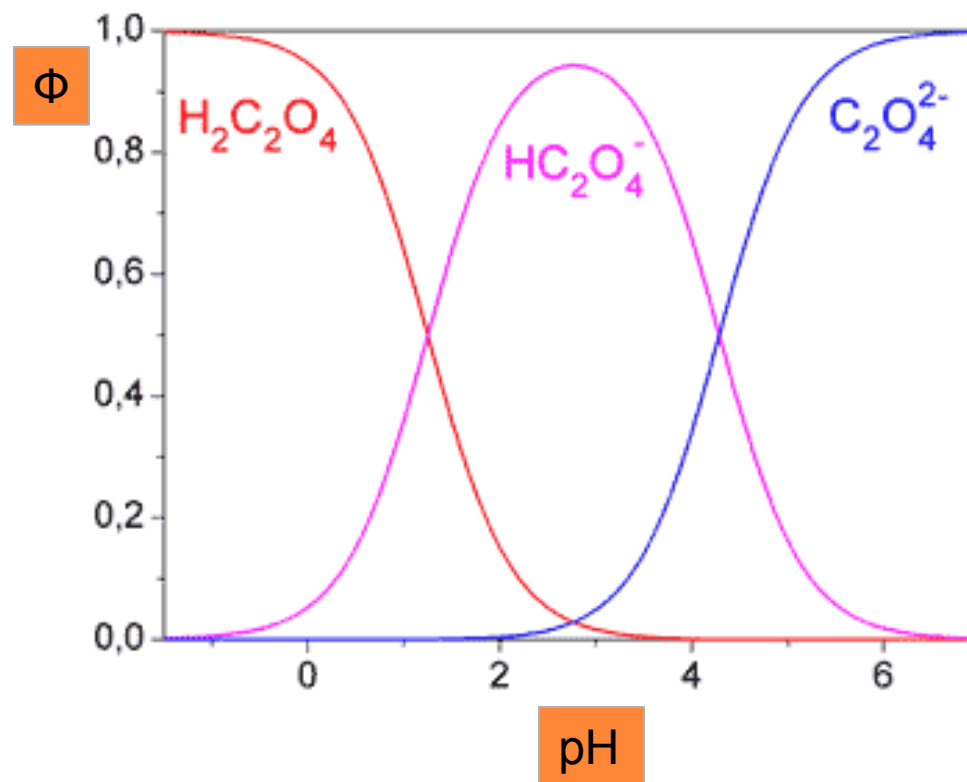


DISTRIBUČNÍ DIAGRAM JEDNOSYTNÉ KYSELINY- KYS. OCTOVÁ, $pK=4,755$



DISTRIBUČNÍ DIAGRAM VÍCESYTNÉ Kyseliny-kyseliny ŠTAVELOVÉ

- $pK_1 = 1,25$
- $pK_2 = 4,285$



VÝPOČET PH SLABÝCH ZÁSAD

- Ve vodných roztocích slabých zásad existují hydroxidové anionty OH^- a kationty daných kovů společně s molekulami zásady a vody
- Proto se koncentrace hydroxidových aniontů nerovná koncentraci zásady

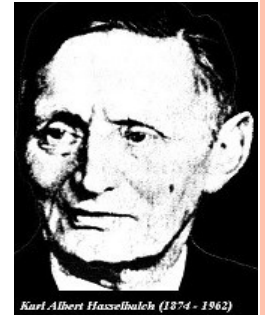
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{B}} - \log[\text{MOH}])$$

$$\text{p}K_{\text{B}} = -\log K_{\text{B}}$$

- $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$



HENDERSONOVA-HASSELBACHOVA ROVNICE



- Vysvětluje chování slabých kyselin a pufrů
Tato rovnice má vysokou předpovídající hodnotu pro určení disociační rovnováhy
- Odvozuje se z klasické disociační reakce
 - Z pohledu praktického využití se vztah formuluje do závislosti pH na poměru koncentrací disociované a nedisociované formy (konjugované zásady a její kys.)
 - Vyjádří-li se pomocí rovnice jednotlivé poměry mezi $[A^-]$ / $[HA]$ a výsledné hodnoty jsou vyneseny do grafu, vznikne **titrační křivka** slabé kyseliny



HENDERSONOVA-HASSELBACHOVA ROVNICE

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

rovnovážná konstanta
po křížovém vynásobení

$$[H^+][A^-] = K[HA]$$

Po zlogaritmování a
vynásobením -1

$$-\log[H^+] = -\log K - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Nahrazením $-\log[H^+]$ za
pH a $-\log K$ za pK
získáme

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$



PUFRY

- Jsou tlumící roztoky, které zmírňují prudké změny pH po přilití silné kyseliny či zásady do vzorku látky
- Mají tendenci bránit změně pH roztoku po přidání silné kys. či zás. více, než kdyby byla silná kys. či zás. přidána do stejného objemu vody
- Jsou tvořené směsí **slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou** (např. kys. octová a octan sodný)
- Nebo jsou tvořené **směsí slabé zásady a její soli se silnou kyselinou** (např. amoniak a chlorid amonný)



PUFRY POKRAČOVÁNÍ

- Mají obrovský význam v udržování fyziologického prostředí buněk (i v extracelulárním prostoru)
- Jeden z nejúčinnějších mechanismů pro zajištění odpovídajícího průběhu biochemických reakcí
- Důležitými pufráčními systémy jsou
 - a) **Hydrogenkarbonátový pufr** ($\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3^-$)
 - b) **Fosfátový pufr** ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$)
 - c) **System intracelulárních proteinů**

Nejlépe tlumí změny pH roztoku systém kys. a její konjug. zásady při pH, které je v rozmezí od $pK-1$ do $pK+1$

Čím více se hodnota pH roztoku blíží hodnotě pK , tím je pufráční efekt silnější zjednodušeně řečeno, pro dosažení změny pH roztoku je nutné přidat více kyseliny nebo konjugované zásady (přidat protony nebo jejich koncentraci naopak snížit)



VÝPOČET PH ROZTOKU SOLÍ

- Dalším příkladem acidobazických rovnováh ve vodném prostředí je tzv. hydrolýza solí
- Většina solí rozpustných ve vodě disociuje na kation a anion
- Kation a anion (příp. oba) se mohou chovat jako slabá kyselina či slabá báze
- Anion A^- odvozený od slabé kyseliny se bude chovat jako silná báze
- Při výpočtech pH roztoku solí se musíme nejprve rozhodnout, zda pochází ze silné nebo slabé kys. či zásady
- Při rozhodování nám napomůže disociační konstanta dané sloučeniny



HYDROLÝZA SOLÍ

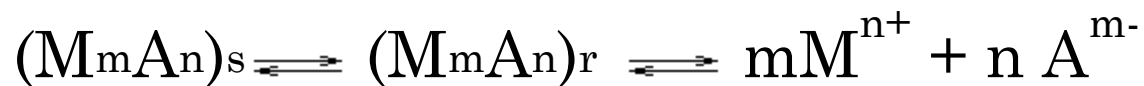
- Roztoky solí můžeme rozdělit do 4 kategorií podle charakteru kationtu a aniontu:
 - a) **Typ NaCl** - sůl silné kyseliny a zásady
 - b) **Typ NH₄Cl** – sůl silné kyseliny a slabé zásady
 - c) **Typ CH₃COONa** – sůl silné zásady a slabé kyseliny
 - d) **Typ CH₃COONH₄** – sůl slabé kyseliny a slabé zásady

- $pK_{HA} + pK_B = 14$



SRÁŽECÍ ROVNOVÁHY

- Při rozpouštění málo rozpustného elektrolytu ve vodě ustavuje se rovnováha mezi tuhou fází a hydratovanými ionty



Rovnovážnou konstantu upravíme vzhledem k jednotkové aktivitě tuhé fáze a získáme **součin rozpustnosti K_s** (kvantitativní míra rozpustnosti)

$$K_{s,a} = a_M^m \cdot a_A^n$$

Pro zjednodušení se používá

$$pK_s = -\log K_s$$

Rozpustnost sraženin je většinou malá ($\leq 10^{-4}$ mol l⁻¹)



KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- Vznikají smísením roztoků kovového iontu a ligandu, vznikají tak postupně koordinační sloučeniny
- Komplexy nevznikají najednou, ale postupným obsazováním koordinačních sfér iontu
- Komplexotvorná rovnovážná konstanta se označuje jako **konstanta stability – β**

$$\beta = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

- Čím je β vyšší, tím je komplex stabilnější



DĚKUJI VÁM ZA POZORNOST

