

# pH

**pH prostředí** je aktivita jeho oxoniových kationtů vyjádřena zápornou logaritmickou škálou. Je tedy definováno jako:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Protože je aktivita velmi závislá na koncentraci,  $a = \gamma \cdot c$  a mimo velmi koncentrované roztoky je možné považovat aktivitní koeficient  $\gamma$  za roven přibližně jedné, tedy  $a \approx c$ , lze psát:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+],$$

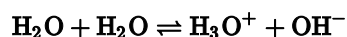
kde  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  je v  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pH je potom bezrozměrné.

Ve vodném prostředí jsou oxoniové kationty de facto hydratované vodíkové kationty, hydrony, tj. částice totožné s protony, často se tedy pH uvádí jako

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+].$$

## Škála pH ve vodném prostředí

V téměř všech reálných situacích se uvažuje pH pouze vodného prostředí. Voda podléhá autoprotolýze podle rovnovážné reakce



s rovnovážnou konstantou

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

Koncentraci vody lze v obvyklých soustavách považovat za prakticky konstantní, s výhodou proto můžeme pracovat s iontovým součinem vody  $K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ . Z výše uvedené rovnice pro něj vyplývá vztah

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Iontový součin vody  $K_w$  je úměrný rovnovážné konstantě, a proto, stejně jako ona, výrazně závisí na teplotě. Při různých teplotách bude tedy škála pH jiná. Při 25 °C, laboratorní teplotě,  $K_w$  odpovídá  $1,008 \cdot 10^{-14}$ , tedy škála pH bude mít střed, tzv. neutrální pH, téměř přesně 7. Platí totiž

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{OH}^-] = -\log \sqrt{K_w} = 7.$$

Při jiných teplotách je střed škály jiný (0 °C odpovídá 7,47; 10 °C 7,27; 20 °C 7,08; 30 °C 6,92; 40 °C 6,77; 50 °C 6,63; 100 °C 6,14)<sup>[1]</sup>. pH může nabývat nekonečně mnoha hodnot, při 25 °C může být za použití velmi silných kyselin i záporné a za vhodných podmínek může přesáhnout i hodnotu 14.

## Důvod zavedení pH

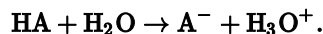
Koncentrace oxoniových iontů nabývá hodnot v rozmezí mnoha řádů, nejběžněji od  $10^{-1}$  do  $10^{-14}$ . Při udávání takovýchto čísel je výhodné udávat pouze exponent, proto se zavedla logaritmická škála, neboť platí  $\log 10^{-n} = -n \cdot \log 10 = -n$ . Zároveň se při použití logaritmů převádí násobení na sčítání a dělení na odčítání ( $\log(A \cdot B) = \log A + \log B$ , což je přímý důsledek toho, že platí  $x^a \cdot x^b = x^{a+b}$ ). Tato skutečnost měla valný význam hlavně v době, kdy nebyly běžně dostupné počítače a kalkulačky a technické výpočty se prováděly pomocí logaritmického pravítka.

## pH silných kyselin a zásad

Při výpočtu pH je nutné vždy uvažovat, co je v daném prostředí zdrojem oxoniových kationtů.

### Silné jednosytné kyseliny

U **silných jednosytných kyselin** probíhá disociace podle rovnice



Pro výpočet předpokládáme:

- látkové množství  $\text{H}_3\text{O}^+$  bude podle výše uvedené rovnice stejné jako  $\text{A}^-$ , což vzhledem k totožnému objemu platí i pro koncentraci, tedy  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ ;
- všechna kyselina se – neboť je kyselinou silnou – přemění na  $\text{A}^-$  a  $\text{H}_3\text{O}^+$ , proto označíme  $[\text{A}^-]$  její koncentraci, tedy  $[\text{A}^-] = c_{\text{HA}}$

Odvodíme tedy:

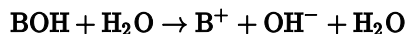
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{A}^-] = -\log c_{\text{HA}},$$

a pro výpočet pH dostáváme vzorec

$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA}}.$$

### Silné jednosytné zásady

U **silných jednosytných zásad** probíhá disociace podle rovnice



Předpokládáme, stejně jako v případě silných jednosytných kyselin, že:

- látkové množství, resp. koncentrace, hydroxidových iontů a vzniklého  $\text{B}^+$  je podle výše uvedené chemické rovnice stejné, tedy  $[\text{OH}^-] = [\text{B}^+]$ ;
- disociace probíhá úplně, tedy  $[\text{B}^+] = c_{\text{BOH}}$ .

Výpočet je tedy analogický, musíme si jen uvědomit, že na rozdíl od kyselin není zásada zdrojem oxoniových kationtů, ale oxoniové kationty z prostředí odebírá (viz teorie kyselin a zásad), proto dosadíme z rovnice pro iontový součin vody:

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

a z těchto předpokladů odvodíme:

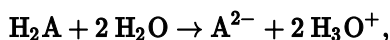
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \log [\text{OH}^-] - \log K_w = \log [\text{B}^+] - \log K_w = \log c_{\text{BOH}} - \log K_w.$$

Při 25 °C pH spočítáme podle vzorce

$$\text{pH} = 14 + \log c_{\text{BOH}}.$$

## Silné dvousytné kyseliny

**Silné dvousytné kyseliny** disociují podle rovnice



předpokládáme tedy:

- úplnou disociaci, tedy  $c_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{A}^{2-}]$ ;
- ovšem látkové množství oxoniových kationtů a látkové množství vzniklého  $\text{A}^{2-}$  je – na rozdíl od jednosytných kyselin – v poměru 1:2, tedy  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot c_{\text{H}_2\text{A}}$ .

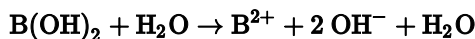
$$\text{Z toho odvodíme } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{A}^{2-}] = -\log(2 \cdot c_{\text{H}_2\text{A}}) = -\log 2 - \log c_{\text{H}_2\text{A}}$$

a pH spočítáme podle vzorce

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}_2\text{A}} - \log 2.$$

## Silné dvousytné zásady

U **silných dvousytných zásad** probíhá disociace podle rovnice



jako u jednosytných zásad a dvousytných kyselin předpokládáme:

- úplnou disociaci, tedy  $c_{\text{B(OH)}_2} = [\text{B}^{2+}]$ ;
- koncentrace vzniklého  $\text{B}^{2+}$  a koncentrace hydroxidových aniontů je v poměru 1:2, tedy  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{B}^{2+}]$ , podle předchozího předpokladu navíc  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot c_{\text{B(OH)}_2}$
- hydroxidové anionty odčerpávají z prostředí oxoniové kationty,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$ .

Poté odvodíme

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \log [\text{OH}^-] - \log K_w = \log(2 \cdot c_{\text{B(OH)}_2}) - \log K_w = \log 2 + \log c_{\text{B(OH)}_2} - \log K_w$$

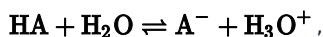
a pH při 25 °C se spočítá podle vzorce

$$\text{pH} = 14 + \log 2 + \log c_{\text{B(OH)}_2}.$$

## pH slabých kyselin a zásad

### Slabé jednosytné kyseliny

U **slabých jednosytných kyselin** probíhá disociace podle rovnovážné reakce:



s rovnovážnou konstantou  $K$ , která je definována jako:

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

Pro výpočet pH je nutné využít jiný postup než u silných kyselin, protože u slabých kyselin nelze považovat disociaci za úplnou.

Naopak předpokládáme, že:

- kyselina disociuje velmi málo, rozdíl mezi  $[\text{HA}]$  a  $c_{\text{HA}}$  (tedy  $[\text{A}^-]$ ) zanedbáváme, a proto  $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$ ;
- disociace kyseliny je jediným zdrojem oxoniových kationtů v systému, tedy podle poměrů látkových množství chemické rovnice  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ .

Protože lze koncentraci vody považovat za konstantní, zavádí se tzv. disociační konstanta  $K_A = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ , jejíž hodnota je pro každou kyselinu tabelována. Dostáváme tedy:

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

Podle předpokladů dosadíme  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  za  $[\text{A}^-]$  a  $c_{\text{HA}}$  za  $[\text{HA}]$  a vyjádřením koncentrace oxoniových kationtů dostaneme:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_A \cdot [\text{HA}] = K_A \cdot c_{\text{HA}}$$

Odmocníme (koncentrace je vždy kladné číslo), zlogaritmujeme obě strany rovnice a vynásobíme  $-1$ :

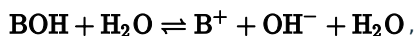
$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \sqrt{K_A \cdot c_{\text{HA}}} = -\log (K_A \cdot c_{\text{HA}})^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \log (K_A \cdot c_{\text{HA}}) = -\frac{1}{2} (\log K_A + \log c_{\text{HA}}) = -\frac{1}{2} \log K_A - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}$$

Pro „ $-\log K_A$ “ se (analogicky k pH) vžil symbol  $\text{p}K_A$ . Známe-li disociační konstantu nebo její záporný dekadický logaritmus, spočítáme pH podle vzorce:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}$$

### Slabé jednosytné zásady

U **slabých jednosytných zásad** probíhá disociace podle rovnovážné rovnice:



s tabelovanou disociační konstantou  $K_B = K$ , která je definována jako:

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

Předpokládáme, že:

- zásada disociuje velmi málo, rozdíl mezi  $[\text{BOH}]$  a  $c_{\text{BOH}}$  (tedy  $[\text{B}^+]$ ) zanedbáváme, a proto  $[\text{BOH}] \approx c_{\text{BOH}}$ ;
- disociace kyseliny je jediným zdrojem hydroxidových aniontů v systému, tedy podle poměrů látkových množství chemické rovnice  $[\text{OH}^-] = [\text{B}^+]$ ;
- vznik hydroxidových aniontů působí úbytek oxoniových kationtů podle rovnice pro iontový součin vody:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$ .

Dosazením podle předpokladů do definice disociační konstanty dostáváme:

$$[\text{OH}^-]^2 = K_B \cdot [\text{BOH}] = K_B \cdot c_{\text{BOH}}$$

Odmocníme (koncentrace jsou vždy kladná čísla):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot c_{\text{BOH}}} = (K_B \cdot c_{\text{BOH}})^{\frac{1}{2}}$$

Dosadíme do rovnice pro iontový součin vody:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{(K_B \cdot c_{\text{BOH}})^{\frac{1}{2}}}$$

Zlogaritmujeme a vynásobíme  $-1$ :

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} \log K_B + \frac{1}{2} \log c_{\text{BOH}} - \log K_w$$

Při 25 °C tedy pH spočítáme podle vzorce

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

### Slabé vícesytné kyseliny a zásady

U **slabých vícesytných kyselin a zásad** je pro přesný výpočet nutné znát disociační konstanty všech disociačních stupňů, sestavit z chemických rovnic soustavu rovnic o několika neznámých a za pomoci základní algebry vyjádřit pH. Toto je pro rutinní výpočty poměrně zdlouhavý proces, proto se pH většinou počítá pouze přibližně, zanedbáním méně preferovaných disociačních stupňů, a použije se pak vzorec pro slabé jednosytné kyseliny. V praxi bývá chyba vzniklá tímto zanedbáním relativně malá, neboť jednotlivé disociační konstanty se od sebe liší zpravidla o několik řádů, takže ovlivnění pH zanedbanými reakcemi bývá málo podstatné.

## pH kyselin a zásad o střední síle

Středně silné kyseliny a zásady se vymykají oběma předpokladům z předchozích modelů – nelze předpokládat úplnou disociaci, ale také nelze plně zanedbat množství nedisociované kyseliny či zásady. Použijeme-li některý z předchozích postupů, které jsou samy o sobě idealizované, tedy zatížené jistou chybou, budeme se od reálné situace ještě více vzdalovat, je tedy nutné si uvědomit, že chyba bude několikanásobně větší.

# Odkazy

## Související články

- pH-metrie
- Měření pH
- pH pufrů
- pH moči
- pH solí

## Reference

1. CLARK, Jim. *The ionic product of water* [online]. ©2002. [cit. 15.12.2009]. <<http://www.chemguide.co.uk/physical/acidbaseeqia/kw.html>>.

## Použitá literatura

- BERKA, Antonín, Ladislav FETL a Ivan NĚMEC, et al. *Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie*. 1. vydání. Bratislava : SNTL, 1985. 228 s. s. 56-66.

## Externí odkazy

- PH (česká wikipedie)
- PH (disambiguation) (anglická wikipedie)
- Kyselost (česká wikipedie)
- pH (disambiguation) (anglická wikipedie)
- Procvičování výpočtů pH (<http://chemicke-vypocty.cz/Vypocet-pH.html>)