MĚŘENÍ A VÝPOČET pH ROZTOKŮ

pH roztoků kyselin, zásad a solí

Aktivita vodíkových iontů a_{H^+} v roztoku se vyjadřuje pomocí vodíkového exponentu pH: $pH = -\log a_{H^+}$. Ve zředěných roztocích lze aktivitu vodíkových iontů nahradit látkovou koncentrací vodíkových iontů c_{H^+} (v jednotkách mol/l), pak $\mathbf{pH \approx -\log c_{H^+}}$. Odlogaritmováním hodnoty pH dostaneme koncentraci vodíkových iontů v roztoku $c_{H^+} = 10^{-pH}$. Ve vodných roztocích existuje mezi ionty H^+ a OH^- nepřímá závislost, součin jejich koncentrací je při dané teplotě konstantní (iontový součin vody). Pro teplotu přibližně 20–25 ºC platí: $\mathbf{c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}}$ mol^2/l^2. Po zlogaritmování vztahu vychází: **pH + pOH = 14**. Vodné roztoky, v kterých koncentrace H^+ je rovna koncentraci OH^-, tj. 10^{-7} mol/l, označujeme jako *neutrální* (pH = pOH = 7). Roztoky o hodnotě pH < 7, tj. koncentrace H^+ převládá nad koncentrací OH^-, označujeme jako *kyselé*; pokud je pH > 7 tak jako *zásadité* (*alkalické*).

Při výpočtech pH a c_{H^+} z koncentrace kyselin a zásad je nutno rozlišovat mezi silnými (úplně disociovanými) a slabými kyselinami a zásadami (rovnovážný stav charakterizovaný jejich disociační konstantou K_A, resp. K_B) – viz Lékařská chemie I, kap. 10.

Hydrolýza

Ve vodných roztocích rozpustných solí se kromě molekul vody vyskytují též hydratované ionty, vzniklé disociací dané soli. Pokud tyto ionty pocházejí od slabé kyseliny, resp. zásady chovají se vůči molekulám vody jako báze (odebírají molekulám vody H^+), resp. kyseliny (předávají molekulám vody H^+). Reakce iontů s molekulami vody se označuje jako *hydrolýza*. Vznikají-li během hydrolýzy ionty H^+, tak roztok soli reaguje kysele, pokud se molekuly vody rozkládají za vzniku iontů OH^-, tak zásaditě. V případě, že po disociaci soli ve vodě podléhají hydrolýze oba ionty, tak výsledná hodnota pH roztoku soli závisí na iontu, který je relativně silnější (tj. pochází od slabší kyseliny/báze). V případě aniontů tzv. „kyselých solí“ (vzniklých disociací hydrogensolí), reaguje část těchto aniontů s vodou jako báze, část jako kyselina a výsledné pH roztoku je při dané teplotě konstantní – viz Lékařská chemie I, kap. 10.

Odhad pH pomocí acidobazických indikátorů

Některé organické sloučeniny mění své zbarvení v závislosti na pH prostředí. Jedná se o slabé kyseliny nebo zásady, u nichž se zbarvení nedisociovaných molekul liší od zbarvení iontů. Označujeme je jako *acidobazické indikátory*. Používají se pro hrubý odhad hodnot pH. Oblast barevného přechodu je u jednotlivých indikátorů různá, střed barevného přechodu vždy odpovídá pH rovnému pK_A indikátoru. Používají se v roztoku nebo jako papírky napuštěné roztokem jediného indikátoru nebo směsí několika indikátorů.

Roztok indikátoru (zpravidla ve zředěném alkoholu v koncentraci 1–10 g/l) se v množství 1–2 kapky obvykle přidává do malého vzorku zkoumaného roztoku. Po protřepání se posuzuje zbarvení roztoku porovnáním s tabulkou barevných přechodů nebo u směsných indikátorů porovnáním s barevnou stupnicí dodávanou výrobcem.

Indikátorové papírky jsou proužky filtračního papíru napuštěné vhodným indikátorem nebo směsí indikátorů. Kromě běžných papírků lakmusových se vyrábějí papírky s univerzální směsí indiká-

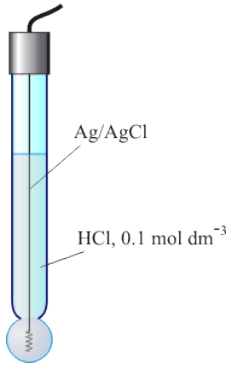
torů pro rozsah pH 0–12 nebo pro různé užší rozsahy pH, kde lze určit pH s přesností na desetiny jednotky pH. Hodnotu pH určíme porovnáním zbarvení indikátorového papírku po jeho namočení do roztoku s barevnou stupnicí.

Příklady acidobazických indikátorů

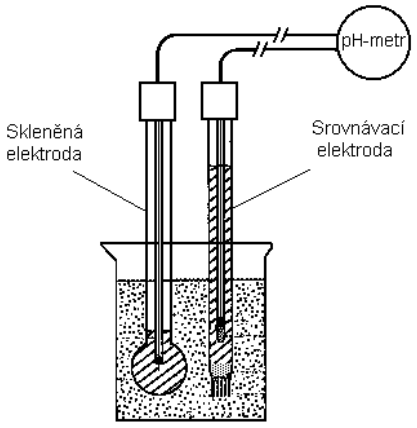
Acidobazický indikátor	Barevný přechod	pH barevného přechodu
Thymolová modř	červená – žlutá	1,2–2,8
	žlutá – modrá	8,0–9,6
Methyloranž	červená – žlutá	3,0–4,4
Bromthymolová modř	žlutá – modrá	6,0–7,5
Lakmus	červená – modrá	5,0–8,0
Fenolftalein	bezbarvý – červenofialový	8,2–10,0

Potenciometrické měření pH

Potenciometrické měření pH je založeno na měření rovnovážného elektromotorického napětí galvanického článku tvořeného dvěma elektrodami ponořenými do měřeného roztoku. Jedna elektroda je *srovnávací* (referentní) se známým konstantním elektrodovým potenciálem, nejčastěji kalomelová nebo argentchloridová elektroda. Kalomelová je tvořena rtutí a pastou ze rtuti a kalomelu (Hg_2Cl_2) ponořenou většinou do nasyceného roztoku KCl (E = +241 mV při 25 °C). Argentchloridová elektroda je tvořena stříbrným drátkem pokrytým AgCl, elektrolytem je buď nasycený KCl (E = +197 mV při 25 °C) nebo roztok KCl o přesně definované koncentraci.



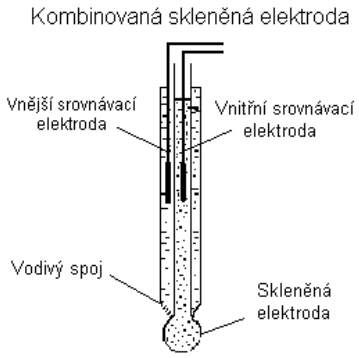
Skleněná elektroda



Galvanický článek tvořený skleněnou a referenční elektrodou

Druhá elektroda je *indikační* (měrná), jejíž potenciál je funkcí aktivity vodíkových iontů $a(H^+)$, závisí tedy na pH. Indikační elektrodou je *skleněná elektroda.* Má tvar baňky vyfouknuté na konci skleněné trubičky a je vyrobena ze speciálního skla. Je naplněná roztokem o známé a konstantní hodnotě pH, do něhož zasahuje vnitřní srovnávací elektroda, často argentchloridová. Jako elektrolyt se s výhodou používá zředěná kyselina chlorovodíková (0,1 mol/l), která je ve vodném roztoku úplně disociována na H^+ a Cl^-. Chloridové anionty zajišťují správnou funkci Ag/AgCl elektrody, zatímco ionty H^+ umožňují definovat pH uvnitř elektrody.

Častěji se používají *kombinované skleněné elektrody*, které mají ve svém plášti zabudovanou i vnější srovnávací elektrodu; obě elektrody, skleněná i vnější srovnávací, jsou tak v jediném těle-se.



Při ponoření elektrody do měřeného roztoku vzniká mezi vnější a vnitřní stranou skleněné membrány potenciálový rozdíl, jehož velikost je úměrná rozdílu pH měřeného a vnitřního roztoku. Poněvadž roztok uvnitř elektrody je vždy stejný, závisí výsledný potenciál pouze na hodnotě pH měřeného roztoku (Nernstova rovnice):

$$E_{\mathrm{IND}} \approx konst. + \frac{RT}{nF} \ln a_{\mathrm{H^+}}$$

Pro převedení přirozeného logaritmu na dekadický a teplotu 25 °C dostáváme:

$$E_{\mathrm{IND}} \approx konst. + \frac{2{,}3 \cdot 8{,}314\ \mathrm{J} \cdot 298\ \mathrm{K}}{1 \cdot 96487\ \mathrm{C}} \log a_{\mathrm{H^+}} = konst. - 0{,}059\ \mathrm{pH}$$

Ze vztahu odvozeného z Nernstovy rovnice vyplývá, že při desetinásobné změně aktivity H^+ v měřeném roztoku (což odpovídá $\Delta pH = \pm 1$) a teplotě 25 °C se změní elektromotorické napětí skleněné elektrody o ±(−59,16) mV (při teplotě 37 °C o 61,5 mV).

Výše uvedený vztah platí pouze za předpokladu, že elektromotorické napětí galvanického článku, jehož součástí je vzorek nebo pufr, je dáno výhradně aktivitou vodíkových iontů. Ve skutečnosti je aktivita vodíkových iontů ovlivněna přítomností ostatních iontů v roztoku. Proto správná hodnota pH může být stanovena pouze ve zředěných (s koncentrací < 0,2 mol/l) vodných roztocích jednoduchých látek. V případě měření pH nevodných roztoků, suspenzí, koloidních roztoků nebo roztoků s vysokou iontovou silou získané hodnoty pH neodpovídají přesně skutečnosti.

Při určité hodnotě pH je potenciál skleněné elektrody nulový a tedy nezávislý na teplotě. Tato hodnota pH se označuje jako isopotenciálový bod. Většina skleněných elektrod je konstruována s isopotenciálovým bodem při pH 7,0.

Protože sklo není příliš dobrý vodič ani pro ionty H^+, je nutné, aby použitý voltmetr měl vysoký vstupní odpor, zajišťující věrnou reprodukci vytvořeného membránového potenciálu. Běžné pH-metry jsou elektronické voltmetry s velkým vnitřním odporem, které měří s přesností setin jednotek pH; citlivější přístroje mohou dosahovat přesnosti desetkrát větší, používají se k měření pH krve v klinicko-biochemických laboratořích. K dispozici jsou rovněž přenosné přístroje pro měření v terénu (tzv. *pH-testery*), které sice nedosahují špičkové přesnosti měření, ale umožňují velmi rychlé a snadné získání dat.

pH tester

Protože elektromotorické napětí článku (úměrné vodíkovému exponentu - pH) závisí na teplotě, dokonalosti odezvy elektrod a spolehlivosti měřidla, kalibruje se pH-metr před měřením nejméně dvěma roztoky o známé a stálé hodnotě pH (označují se jako pH-standardy, pH-pufry). Existuje velké množství pH-pufrů, které se příliš nemění ani při lehkém naředění roztoku nebo přidání malého množství cizích látek. Protože hodnota iontového součinu vody je závislá na teplotě, je na teplotě závislá i hodnota pH roztoku. Vybrané primární pH-pufry a jejich hodnoty pH v závislosti na teplotě jsou uvedeny v následující tabulce.

Složení a hodnoty pH primárních standardních roztoků v závislosti na teplotě

pH-standardy*	0 °C	15 °C	20 °C	25 °C	40 °C
0,05m hydrogenftalát draselný	4,003	3,999	4,002	4,008	4,035
0,0087m NaH_2PO_4 + 0,0304m K_2HPO_4	7,534	7,448	7,429	7,413	7,380
0,01m tetraboritan sodný	9,464	9,276	9,225	9,180	9,038

*Složení je vyjádřeno v mol/kg vody (zkratka m), aby se eliminovala teplotní závislost při jejich přípravě

Pro přípravu pH-standardů přímo ze solí je nutno použít zchladlou převařenou demi-vodu (tj. prostou CO_2) s malým přídavkem KCl (1 kapka nasyceného roztoku do 50 ml) – pH roztoku by mělo být mezi 6,0–7,0.

Pokud elektroda ztrácí schopnost rychlé odezvy na změnu pH, je možné provést její regeneraci. Regenerace se provádí ponořením elektrody na 10 min do roztoku NaOH (0,1–1,0 mol/l) a po opláchnutí vodou na 10 min do roztoku HCl (0,1–1,0 mol/l). Po regeneraci je nutno elektrodu opět aspoň na 15 min ponořit do uchovávacího roztoku.

PRAKTICKÁ ČÁST

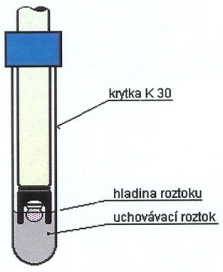
Úkol 6.1 Měření pH roztoků kyselin, zásad a solí

Použití indikátorových papírků. Papírky se smočí malým množstvím zkoumaného roztoku. Roztok se nanese na papírek např. pomocí tyčinky nebo pipety. Hodnota pH se odhadne porovnáním zbarvení papírku bezprostředně po jeho namočení s barevnou stupnicí na obalu.

Pro přesnější odhad pH s přesností na desetiny lze použít např. indikátorové papírky PHAN. Jedná se o proužky papíru napuštěné uprostřed napříč v pruhu roztokem příslušného indikátoru – tzv. „indikátorový“ pruh. Po obou stranách indikátorového pruhu mají papírky natištěnou barevnou stupnici pro okamžité srovnání – tzv. „srovnávací“ proužky. Stupnice s hodnotami pH odpovídající srovnávacím proužkům je pro každý druh papírku součástí obalu. Při použití se vhodně vybraný papírek (podle rozmezí pH) krátce ponoří do roztoku (cca 1 s), a to tak, aby byly navlhčeny i všechny srovnávací proužky a ihned se porovnává zabarvení indikátorového pruhu s barevnými tóny srovnávacích proužků. Pro barevně odpovídající „srovnávací“ proužek se nalezne hodnota pH na stupnici na krabičce.

Základní pokyny pro práci s pH-metrem

- Síťový vypínač pH-metru je nutno zapnout nejméně 5 min před měřením.
- Potenciometr pro kompenzaci vlivu teploty se nastaví na teplotu měřeného roztoku.
- U některých pH-metrů se nastavuje rovněž tzv. isopotenciálový bod (podle typu elektrody, většinou 7,0).



Uchovávání kombinované elektrody

- Největší pozornost je třeba věnovat membráně skleněné elektrody, která je velmi křehká.
- Elektroda se neustále uchovává ponořená do roztoku KCl (3 mol/l) nebo „uchovávacího" roztoku (na kratší dobu lze použít vodovodní vodu okyselenou na pH 4).
- Při měření pH kombinovanou elektrodou musí být ponořen do roztoku rovněž vodivý spoj mezi skleněnou a vnější referentní elektrodou. Jeho umístění závisí na typu skleněné elektrody.
- Při výměně měřených roztoků se elektroda oplachuje demi-vodou.
- Elektrodu nikdy mechanicky neotíráme, pouze buničitou vatou lehce odsajeme kapky vody.
- Ke kalibraci pH-metru se použijí postupně dva roztoky pufrů o přesně známých hodnotách pH. Pufry se volí tak, aby hodnota jejich pH byla blízká hodnotám měřených roztoků.
- Hodnoty pH pufrů na displeji se nastaví pomocí dvou potenciometrů pro kalibraci (závisí na typu pH-metru). Nejdříve se kalibrace obvykle provádí při pH 7 (blízkosti isopotenciálového bodu elektrody) a pak při pH 4 (pokud se očekává měření v kyselé oblasti) nebo při pH 9 (pokud se předpokládá měření v alkalické oblasti). Alkalické a neutrální pH-pufry však rychle absorbují vzdušný CO_2 a stávají se časem kyselejší. Pro přesnou kalibraci je proto nutné používat vždy čerstvě připravené pufry. Pokud byly kalibrační roztoky v ledničce, nechají se ohřát na pokojovou teplotu.
- Pokud je třeba míchat roztokem při měření pH, tak jen mírně, aby se omezilo rozpouštění vzdušného CO_2 v roztoku.
- Při měření pH koncentrovaných roztoků je nutno skleněnou elektrodu kondiciovat ponořením do vzorku roztoku aspoň na 1 min a pak po osušení elektrody ponořit ji do nové části stejného vzorku a odečíst pH.
- Při měření pH velmi zředěných roztoků je třeba elektrodu ekvilibrovat ponořením min. do 3 po sobě jdoucích částí vzorku a teprve potom ponořit do měřeného roztoku a odečíst hodnotu pH.
- Po skončení měření v praktickém cvičení je nutno elektrodu opláchnout a ponořit do vodovodní vody (nikoliv do demi-vody).
- Kombinovaná skleněná elektroda se uchovává ponořena tak, aby vodivý spoj mezi skleněnou a vnější referentní elektrodou zůstal nad hladinou uchovávacího roztoku.
- Pokud dojde nedopatřením k vysušení elektrody, může být regenerována ponecháním v „uchovávacím" roztoku přes noc.

Materiál: Roztoky HCl, CH_3COOH, NH_3, NaOH, NaCl, NH_4Cl, CH_3COONa, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 (koncentrace všech roztoků přibližně 0,1 mol/l). Univerzální indikátorové papírky (pH 0–12), indikátorové papírky pH-PHAN, pH-metr, 2 kalibrační roztoky pufrů (hodnoty pH uvedeny na štítku), odměrné baňky 50 ml, odměrný válec 25 ml, nastavitelná mikropipet 1 ml, prostá a alkalická kyselka, Coca-Cola.

Provedení:

a) Měření pH roztoků kyselin, zásad a solí

- Proměřte pH připravených roztoků kyselin, zásad a solí pomocí univerzálních indikátorových papírků. Papírek **velmi krátce** smočte v měřeném roztoku a bezprostředně porovnejte jeho zbarvení s barevnou stupnicí.

- S využitím získaných výsledků v předchozím úkolu, proměřte pH roztoků solí s použitím příslušného pH-PHAN papírku.
- Proměřte pH připravených roztoků kyselin, zásad a solí pomocí pH-metru.

✍ 1. Výsledky zaznamenejte do tabulky. Porovnejte hodnoty pH naměřené univerzálními indikátorovými papírky a skleněnou elektrodou. Zhodnoťte přesnost měření.

Roztok (0,1 mol/l)	pH stanovené pomocí			Iontová rovnice hydrolýzy
	Univerzálního pH-papírku	pH-PHAN papírku	pH-metru	

✍ 2. Na základě teorie hydrolýzy vysvětlete hodnoty pH roztoků solí – uveďte iontové rovnice.

✍ 3. Jaké bude zbarvení roztoku fosforečnanu sodného, pokud do něho kápnete několik kapek roztoku fenolftaleinu?

✍ 4. Vysvětlete, proč skutečný roztok chloridu sodného má hodnotu pH < 7?

✍ 5. U roztoků kyselin a zásad porovnejte naměřené hodnoty s vypočtenými ($pK_A(CH_3COOH) = 4{,}75$; $pK_B(NH_3) = 4{,}75$).

b) Ředění roztoků kyselin a jejich hodnota pH

- Roztok HCl z předchozího úkolu 100krát nařeďte do 50ml odměrné baňky a změřte pH pomocí pH-metru.
- Pomocí odměrného válce 100krát zředěný roztok HCl nařeďte dále 2krát na výsledný objem 50 ml. Opět změřte pH.

✍ 6. Porovnejte naměřené hodnoty s vypočtenými.

✍ 7. Jak se změní pH roztoku jednosytné kyseliny, pokud roztok zředíme demi-vodou a) 100krát; b) 2krát?

✍ 8. Jaké bude pH roztoku, pokud naředíte výchozí roztok HCl 10^6krát?

c) Ředění roztoků solí a jejich hodnota pH

- Roztok Na_2CO_3 z předchozího úkolu 100krát nařeďte do 50ml odměrné baňky a změřte pH pomocí pH-metru.
- Roztok NaH_2PO_4 z předchozího úkolu 100krát nařeďte do 50ml odměrné baňky a změřte pH pomocí pH-metru.

✍ 9. Porovnejte, jak se mění pH roztoku při ředění v závislosti na typu soli.

✍ 10. Vypočtěte pH roztoků Na_2HPO_4 (0,1 mol/l) a NaH_2PO_4 (0,1 mol/l); $pK_A(H_3PO_4) = 2{,}1$; $pK_A(H_2PO_4^-) = 7{,}2$; $pK_A(HPO_4^{2-}) = 12{,}3$) a porovnejte s naměřenými hodnotami.

d) pH různých typů vod a nápojů

- Změřte pomocí skleněné elektrody pH vzorku vodovodní a demi-vody, prosté a alkalické kyselky, Coca-Coly.
- Demi-vodu a alkalickou kyselku povařte 10 min a znovu změřte pH.

✍ 11. Porovnejte naměřené hodnoty pH u různých typů vod a vysvětlete rozdílné hodnoty.

✍ 12. Porovnejte hodnotu pH před a po povaření vzorku vody a vysvětlete rozdílné hodnoty.

✍ 13. Které složky v nápoji Coca-Cola způsobují aciditu roztoku?