

Protolytické reakce

- síla kyseliny/zásady,
- soli,
- pufry,
- teoretické výpočty pH

Protolytické vs. proteolytické reakce – co je správně?

Proteolysis

From Wikipedia, the free encyclopedia

Proteolysis is the breakdown of **proteins** into smaller **polypeptides** or **amino acids**. Uncatalysed, the **hydrolysis** of **peptide bonds** is extremely slow, taking hundreds of years. Proteolysis is typically **catalysed** by cellular **enzymes** called **proteases**, but may also occur by intra-molecular digestion. Low **pH** or high temperatures can also cause proteolysis non-enzymatically.

Dissociation and equilibrium [edit]

Reactions of acids are often generalized in the form $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, where HA represents the acid and A^- is the **conjugate base**. This reaction is referred to as **protolysis**. The protonated form (HA) of an acid is also sometimes referred to as the **free acid**.^[6]

web.natur.cuni.cz > ~analchem > bosakova > acido ▾ PDF

Acidobazické rovnováhy

při acidobazických **rovnováhách** (**proteolytických**) - přenos vodíkového kationtu mezi ionty (molekulami) zúčastněnými v **rovnováze** kyselina –donor protonů.

Protolytické reakce

The screenshot shows a search engine interface. At the top, the search term 'Protolytické reakce' is displayed. Below it, a search bar contains 'abc Pravopis'. A dropdown menu is open, showing various actions: 'Vyjmout', 'Kopírovat', 'Možnosti vložení' (with icons for text, image, and link), 'Inteligentní vyhledávání', 'Přeložit', 'Odkaz', and 'Nový komentář'. To the right, a list of search results is shown, with the top three entries being 'Proteolytické', 'Proto lytické', and 'Proteolytický', each followed by '[Žádné referenční informace]'. Below these are options: 'Přidat do slovníku', 'Přeskokovat vše', and 'Zobrazit více'.

Arrheniova teorie kyselin a zásad (1884)

Kyselina = látka schopná odevzdávat proton



Zásada = látka schopná odevzdat hydroxidový aniont



Svante Arrhenius



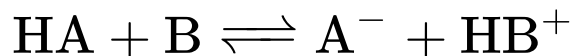
Svante Arrhenius (1910)

Rodné jméno	Svante August Arrhenius
Narození	19. února 1859 zámek Vik, kraj Uppsala,  Švédsko
Úmrtí	2. října 1927 (ve věku 68 let) Stockholm,  Švédsko

Brønstedova–Lowryho teorie kyselin a zásad (1923)

Kyselina = látka schopná odevzdávat proton

Zásada = látka schopná přijímat proton



Konjugovaný pár kyseliny a zásady



Johannes Nicolaus Brønsted



Portrait of Johannes Brønsted

Born 22 February 1879
Varde, Denmark
Died 17 December 1947 (aged 68)
Copenhagen, Denmark
Nationality Danish

Thomas Martin Lowry

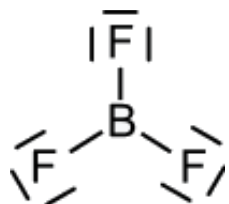


Born 26 October 1874
Low Moor, Bradford, UK
Died 2 November 1936 (aged 62)
Cambridge, UK
Nationality British

Lewisova teorie kyselin a zásad (1923)

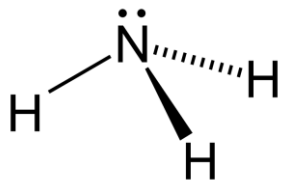
Kyselina = akceptor elektronového páru

- příklad BF_3

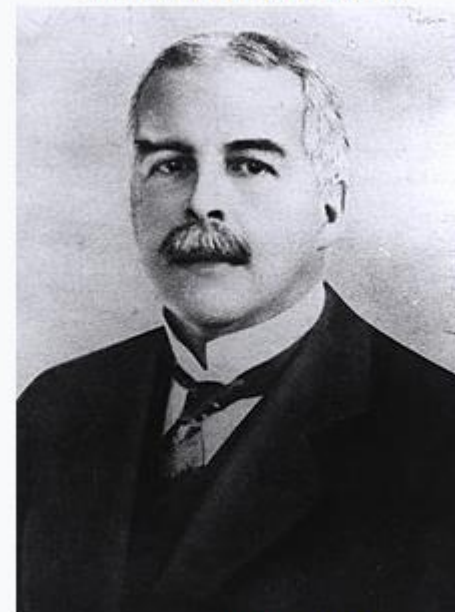


Zásada = donor elektronového páru

- příklad HN_3



Gilbert Newton Lewis



Rodné jméno	Gilbert Newton Lewis
Narození	23. října 1875 Weymouth
Úmrtí	23. března 1946 (ve věku 70 let) Kalifornská univerzita v Berkeley

Síla kyselin a zásad

- silná kyselina – disociuje úplně



- slabá kyselina – disociuje jen částečně (do rovnováhy)



- silná zásada – disociuje úplně



- slabá zásada – disociuje jen částečně (do rovnováhy)



Silné kyseliny: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HBr , HI , HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Silné zásady: hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin

Disociace slabé kyseliny



Disociační stupeň

$$\alpha = \frac{\text{počet disociovaných molekul}}{\text{celkový počet molekul}} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}}$$

[i] – rovnovážná koncentrace

c_i – analytická koncentrace

Disociační konstanta kyseliny (rovnovážná konstanta reakce)

$$K_A = \frac{[\text{H}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{zjednodušený, přibližný zápis})$$

$$pK_A = -\log K_A \quad (\text{nalezneme v tabulkách})$$

Závislost disociačního stupně na koncentraci

$$K_A = \frac{\alpha \cdot c_{\text{HA}} \cdot \alpha \cdot c_{\text{HA}}}{(1-\alpha) \cdot c_{\text{HA}}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c_{\text{HA}}$$

Takto definovaná disociační konstanta není konstantní, závisí na teplotě, tlaku i na přítomnosti dalších látek v roztoku, které se protolytické reakce přímo neúčastní.

Přesnější zápis disociační konstanty

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

a_i – **aktivita** (koncentrace opravená o vliv dalších přítomných částic)

$$a_i = [i] \cdot y_i$$

y_i – **aktivitní koeficient**; lze změřit nebo odhadnout z hodnoty iontové síly

Iontová síla roztoku

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

z_i – náboj iontu (např. +1 pro H^+ , -2 pro SO_4^{2-})

Odhad aktivitního koeficientu pro ionty

$$-\log y_i = 0,5 \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} - 0,3 \cdot J \right)$$

Jeden z mnoha vzorců, platí
pro $J \leq 0,5$ s přesností $\pm 10 \%$

Odhad aktivitního koeficientu neelektrolyty

$$-\log y_i = k \cdot J$$

Autoprotolýza vody



Zápis H^+ není zcela korektní, ale ani H_3O^+ .
Přesněji je to $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Voda se chová současně jako slabá kyselina i jako slabá zásada.

Disociační konstanta vody

$$K_V = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Podle definice aktivity je aktivita látky v kondenzované fázi jednotková. Tedy:

$$K_V = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

K_V se nazývá iontový součin vody, závisí na teplotě, při 25 °C je přibližně $1 \cdot 10^{-14}$

Zlogaritmováním dostaneme:

$$\log K_V = \log(a_{\text{H}^+}) + \log(a_{\text{OH}^-})$$

Pomocí „p-veličin“

$$\text{p}K_V = \text{pH} + \text{pOH}$$

Při 25 °C: $-\log(1 \cdot 10^{-14}) = 14$

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

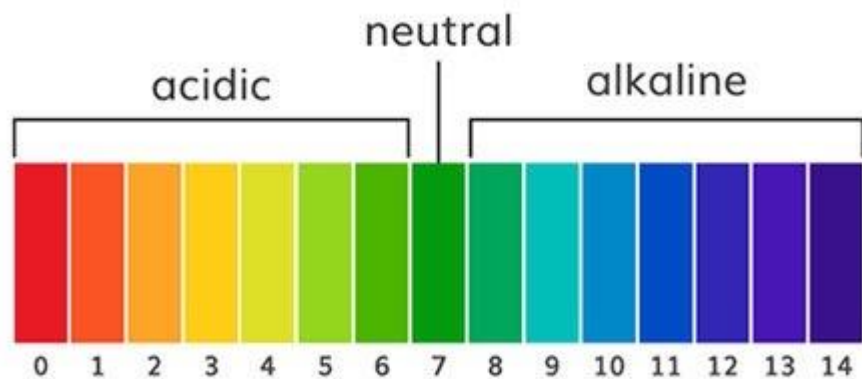
$$\begin{aligned} \text{p} &= -\log \\ \text{pH} &= -\log a_{\text{H}^+} \\ \text{pOH} &= -\log a_{\text{OH}^-} \end{aligned}$$

Hodnota pH

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

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

je platí pouze přibližně, nezahrnuje vliv J



K čemu potřebuje pH analytický chemik?

Obecný postup výpočtu pH pro libovolný roztok elektrolytů

- Podmínky 1. druhu
 - rovnovážné konstanty všech vratných reakcí
- Podmínky 2. druhu
 - vyjádření analytických koncentrací pomocí rovnovážných koncentrací
- Podmínka 3. druhu
 - podmínka elektroneutrality $\sum c_i z_i = 0$

Odvození pH silné jednosytné kyseliny

- Podmínky 1. druhu



- Podmínky 2. druhu

- Podmínka 3. druhu

$$K_V = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma^2$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_V}{[\text{H}^+] \cdot \gamma^2}$$

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} + K_V / (\gamma^2 \cdot [\text{H}^+])$$

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{H}^+] \cdot c_{\text{HA}} + K_V / \gamma^2$$

$$[\text{H}^+]^2 - c_{\text{HA}} \cdot [\text{H}^+] - K_V / \gamma^2 = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HA}} + \sqrt{c_{\text{HA}}^2 + 4 \cdot K_V / \gamma^2}}{2}$$

Pro $c_{\text{HA}} \gg K_V$ pak platí:

$$[\text{H}^+] \doteq c_{\text{HA}}$$

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

$$a_{\text{H}^+} = \gamma \cdot [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(\gamma_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HA}})$$

Při nízké iontové síle

$$\text{pH} \doteq -\log c_{\text{HA}}$$

$$\gamma_{\text{H}^+} \doteq 1$$

Odvození pH slabé jednosytné kyseliny

Je-li v roztoku samotná slabá kyselina, iontová síla je velmi nízká, $\gamma \doteq 1$

➤ Podmínky 1. druhu



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

$$K_V = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \doteq [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

➤ Podmínky 2. druhu

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

➤ Podmínka 3. druhu

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

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

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

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-] \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_A} + 1 \right)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_V}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{c_{\text{HA}}}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{K_A} + 1 \right)}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HA}}}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{K_A} + 1 \right)} + \frac{K_V}{[\text{H}^+]}$$

Odvození pH slabé jednosytné kyseliny - pokračování

$$x^3 + ax^2 + bx + c = 0$$

$$[H^+] = \frac{c_{HA}}{\left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1\right)} + \frac{K_V}{[H^+]}$$

$$\cdot [H^+] \cdot \left(\frac{c_{HA}}{K_A} + 1\right)$$

$$[H^+]^2 \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1\right) = [H^+] \cdot c_{HA} + K_V \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1\right) \quad / \cdot K_A$$

$$[H^+]^2 \cdot ([H^+] + K_A) = [H^+] \cdot c_{HA} \cdot K_A + K_V \cdot ([H^+] + K_A)$$

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_A = [H^+] \cdot c_{HA} \cdot K_A + K_V \cdot [H^+] + K_V \cdot K_A$$

$$[H^+]^3 + \cancel{[H^+]^2 \cdot K_A} - [H^+] \cdot (c_{HA} \cdot K_A + \cancel{K_V}) - \cancel{K_V \cdot K_A} = 0$$

Pro zjednodušení předpokládáme typickou slabou kyselinu $K_A \doteq 10^{-5}$, analytickou koncentraci $c_{HA} \doteq 10^{-1}$ a rovnovážnou koncentraci $[H^+] \doteq 10^{-3}$

$$(10^{-3})^3 + (10^{-3})^2 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \cdot (10^{-1} \cdot 10^{-5} + 10^{-14}) - 10^{-14} \cdot 10^{-5} \doteq 0$$

$$10^{-9} + \cancel{10^{-11}} - 10^{-9} - \cancel{10^{-17}} - \cancel{10^{-19}} \doteq 0$$

$$[H^+]^3 + \cancel{[H^+]^2 \cdot K_A} - [H^+] \cdot (c_{HA} \cdot K_A + \cancel{K_V}) - \cancel{K_V \cdot K_A} = 0$$

$$/ \cdot \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 - c_{HA} \cdot K_A = 0$$

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

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

$$\log [H^+] = \frac{1}{2} \log c_{HA} + \frac{1}{2} \log K_A \quad / \cdot (-1)$$

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

Další vzorce pro výpočty pH (bez odvození)

- Silná vícesytná kyselina

$$[\text{H}^+] = x \cdot c_{\text{H}_x\text{A}}$$

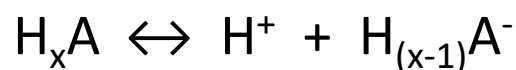


$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} \doteq -\log [\text{H}^+]$$

- Slabá vícesytná kyselina

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{A}1} - \frac{1}{2} \log c_{\text{H}_x\text{A}}$$



- Silná zásada

$$[\text{OH}^-] = x \cdot c_{\text{B}(\text{OH})_x}$$



$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-}$$

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

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

- Slabá zásada

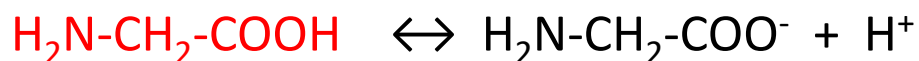
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{B}1} + \frac{1}{2} \log c_{\text{BOH}}$$



Amfolyt

Chová se současně jako kyselina i jako zásada

aminokyseliny



$$pK_{A1} = 14 - pK_B$$

$$pK_{A2}$$

solí vícesytných kyselin



$$pK_{A1}$$

$$pK_{A2}$$

$$\text{pH} = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$$

Soli

- Sůl silné kyseliny a silné zásady

$$\text{pH} = 7$$

- Sůl slabé kyseliny a silné zásady

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \log c_S$$

- Sůl silné kyseliny a slabé zásady

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B - \frac{1}{2} \log c_S$$

- Sůl slabé kyseliny a slabé zásady

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{A1} - \frac{1}{2} \text{pK}_B$$

neutrální

slabá zásada

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c_B$$

$$\text{pK}_B = 14 - \text{pK}_A$$

slabá kyselina

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

amfolyt

$$\text{pK}_B = 14 - \text{pK}_{A2}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}}{2}$$

Pufř (tlumivý roztok)

Obsahuje konjugovaný pár **kyseliny** a **zásady**

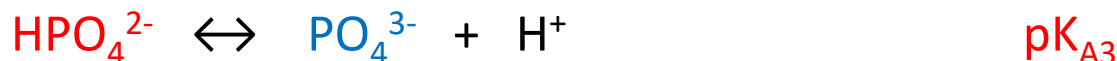
slabá kyselina a její **sůl** se silnou zásadou



slabá zásada a její **sůl** se silnou kyselinou



směs solí vícesytné kyseliny



$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{c_Z}{c_K}$$

$$c > 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Vlastnosti pufrů – tlumí změny hodnoty pH, udržuje stabilní hodnotu pH

Využití pufrů v analytické chemii ?