

v roztoku lehce zvyšuje hodnotu K_w a tím lehce snižuje pH, zhruba o 0,1 [6]. pH fyziologického roztoku při 37 °C je proto zhruba 6,7. Protože se fyziologický roztok, stejně jako voda či roztok glukózy, spontánně sytí atmosférickým CO_2 , je jeho pH nižší, okolo 5,5, jak ještě uvidíme dále.

Pojďme nyní spočítat pH 10^{-7} molární kyseliny chlorovodíkové HCl. Postupujeme nejprve „intuitivní“ cestou. HCl je velmi silná kyselina, proto kompletně disociuje na H^+ a Cl^- . Zčásti však též nadále disociuje voda sama, neboť stále musí platit podmínka pro iontový součin vody $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$.

Veškeré H^+ tedy pochází buď z HCl, nebo z vody. Označme je H_{HCl}^+ a H_{voda}^+ . Můžeme tedy napsat

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_{\text{HCl}}^+] + [\text{H}_{\text{voda}}^+]$$

Přitom $[\text{H}_{\text{HCl}}^+]$ musí být pochopitelně stejné jako $[\text{Cl}^-]$ a $[\text{H}_{\text{voda}}^+]$ jako $[\text{OH}^-]$. Určitě tedy platí

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

$[\text{Cl}^-]$ známe, protože HCl disociuje úplně, tedy 10^{-7} M. Pro $[\text{OH}^-]$ platí iontový součin vody $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$. Pokud z něj za $[\text{OH}^-]$ dosadíme a vztah upravíme, dostaneme kvadratickou rovnici

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] - K_w = 0$$

Její řešení je pH = 6,79. Řešení je srozumitelné, máme 2 zdroje H^+ , HCl a vodu, proto je pH nižší než 7,0.

Jinou možností je formální řešení, kdy aplikujeme podmínku elektroneutality, tedy že je součet koncentrací kationtů roven součtu koncentrací aniontů:

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

Okamžitě tak získáme předchozí rovnici, ale „nevidíme tolik dovnitř“. Jak roste složitost úlohy, je stále obtížnější rozmyslet všechny jednotlivé procesy, které výsledné pH ovlivňují. Mnohem jednodušší je pak aplikovat všechny fyzikálně-chemické podmínky, tj. elektroneutralitu, zákon zachování hmoty a současnou platnost všech rovnovážných rovnic. Tak získáme správné řešení, aniž bychom mu museli „rozumět“, podobně jako jsme nerozuměli důvodu přeměny potenciální energie v kinetickou.

Chemická rovnováha v krevní plazmě

Řešme nyní již reálnější úlohu. Mějme roztok, nazvěme jej pracovní, který bude napodobovat krevní plazmu. Pro přípravu 1 litru roztoku bylo využito 25 mmol bikarbonátu sodného (NaHCO_3) a 105 mmol NaCl. Roztok bude trvale ekvilibrován s CO_2 pod parciálním tlakem 40 mmHg. Dále bude obsahovat slabou kyselinu a její sodnou sůl. V plazmě má tuto úlohu zejména albumin a zčásti fosfáty. Anion této kyseliny označme A^- , kyselinu samu jako HA, její sodnou sůl jako NaA. Přidejme do litru roztoku 10 mmol HA a 10 mmol NaA. Výsledné koncentrace jsou $[\text{Na}^+] = 140$ mmol/l a $[\text{Cl}^-] = 105$ mmol/l, podobně jako v plazmě. Protože je HA kyselinou slabou, je disociována pouze část z ní a míra disociace závisí na pH. Disociaci kyseliny charakterizuje její disociační konstanta K_A . Musí vždy platit rovnovážná podmínka

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

Koncentrace $[\text{A}^-]$ a $[\text{HA}]$ se vždy samy „nastaví“ tak, aby tato podmínka platila. Co ale zůstává konstantní, je součet koncentrací $[\text{A}^-] + [\text{HA}]$, což vyjadřuje zákon zachování hmoty. Označme tento součet jako celkovou koncentraci slabých kyselin A_{tot} .

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

V naší úloze je $A_{\text{tot}} = 20$ mmol/l. Podobná rovnovážná podmínka platí pro HCO_3^- a CO_2 , zde je pouze „komplikace“ s rozpouštěním CO_2 a reakcí CO_2 s vodou. Koncentrace rozpouštěného CO_2 je přímo úměrná jeho parciálnímu tlaku,

$$[\text{CO}_2] = \alpha \cdot p\text{CO}_2,$$

kde α je koeficient rozpustnosti CO_2 . Reakci CO_2 s vodou ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$) charakterizuje rovnovážná konstanta a rovnice

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]}$$

a disociaci H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$) konstanta a rovnice

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Všechny 3 rovnice spojíme v jednu a konstanty K_1 a K_2 sloučíme v jednu novou konstantu K . Dostaneme tak dobře známou rovnici

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{\alpha \cdot p\text{CO}_2}$$

Pozor, zákon zachování hmoty pro systém $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ neplatí, protože CO_2 můžeme retinovat nebo vydýchat.

Zbývá nám podmínka elektroneutality, kterou vyjadřuje rovnice

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Tušíme, že výsledné pH vyjde okolo 7, proto se musí $[\text{H}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ pohybovat okolo 10^{-7} M, tedy v řádech stovek nanomolů, kdežto $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{HCO}_3^-]$ i $[\text{A}^-]$ se pohybují v řádech desítek až stovek milimolů, tedy až milionkrát výše. Proto můžeme $[\text{H}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ v podmínice pro elektroneutralitu zanedbat. Rovnici elektroneutality tak zjednodušíme na

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^-]$$

Po přeuspořádání dostaneme

$$[\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^-]$$

Na levé straně rovnice nyní vystupují pouze silné ionty, jejichž koncentrace jsou dané a známé a v průběhu acidobazických reakcí se nemění. Levou stranu rovnice označme jako strong ion difference, SID, jak jej známe ze Stewartovy teorie [5]. Tedy

$$\text{SID} = [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^-]$$

Napišme znovu všechny podmínky – rovnováhu kyseliny uhlíkové, rovnováhu slabé kyseliny, konstantnost celkové koncentrace slabé kyseliny a podmínku elektroneutality: