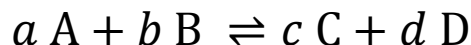


PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

Protolytické rovnováhy - úvod

Obecná chemická reakce



Veličina	Symbol, jednotka	Definice
rovnovážná konstanta reakce	K	$K = \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)}$
aktivita	a	$a(X) = [X]_{rel} \cdot \gamma(X)$
relativní rovnovážná látková koncentrace	$[X]_{rel}$	$[X]_{rel} = \frac{[X]}{c^0}$
rovnovážná konstanta reakce (v relativních rovnovážných koncentracích)	K	$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

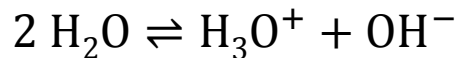
c^0 - standardní látková koncentrace; $c^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

$[X]_{rel}$ - bezrozměrná

předpoklad: $\gamma(X) \approx 1$

Protolytické rovnováhy - úvod

Autoprotolýza vody



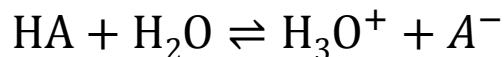
Iontový součin vody

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

$$K_v(25\text{ °C}) = 1,007 \cdot 10^{-14}$$

Kyseliny a zásady

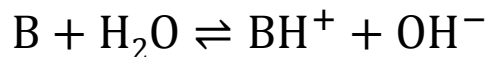
Protolytická rovnováha jednosytné kyseliny



disociační konstanta K_a (HA)

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

Protolytická rovnováha jednosytné zásady



protonizační konstanta K_b (B)

$$K_b(\text{B}) = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_a(\text{HB}) \cdot K_b(\text{B}) = K_v$$

pX notation

$$\text{pX} = -\log X$$

Vypočítejte

- pK_s sulfidu olovnatého, $K_s (18\text{ °C}) = 3,4 \cdot 10^{-28}$
- $K_a \text{ HIO}_4$, $\text{pK}_a (25\text{ °C}) = 1,64$
- koncentraci $[\text{H}^+]$ iontů (HCl) při $\text{pH} = 3,62$
- Vyjádřete v pX notaci: $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_v$; $K_v (25\text{ °C}) \approx 1 \cdot 10^{-14}$

Výpočet pH

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

Postup výpočtu:

- Látková bilance

součet látkových koncentrací všech forem (iontů), v jakých se látka vyskytuje v roztoku, se rovná její celkové analytické koncentraci

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

- Podmínka elektroneutrality

součet kladných nábojů v roztoku se rovná součtu záporných nábojů v roztoku

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Výpočet pH

Postup při řešení rovnováh:

1. krok Zápis všech chemických reakcí v roztoku
2. krok Zápis všech částic v roztoku
3. krok Zápis látkových bilancí
4. krok Zápis rovnovážných konstant
5. krok Zápis podmínky elektroneutrality
6. krok Výběr neznámé a matematické řešení

VÝPOČTY pH SILNÝCH PROTOLYTŮ

Výpočet pH silné jednosytné kyseliny

obecně

Zápis všech chemických reakcí v roztoku	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
Zápis všech částic v roztoku	$\text{A}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$
Zápis látkových bilancí	$c(\text{HA}) = [\text{A}^-]$
Zápis rovnovážných konstant	$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$
Zápis podmínky elektroneutality	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$
Výběr neznámé a matematické řešení	$[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HA}) + \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$
Exaktní řešení	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c(\text{HA}) + \sqrt{c^2(\text{HA}) + 4 \cdot K_v}}{2}$
Zanedbání autoprotolýzy vody	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \Rightarrow c(\text{HA}) = [\text{H}_3\text{O}^+]$
	$\text{pH} = -\log c(\text{HA})$

Zanedbání autoprotolýzy vody pouze pro $c(\text{HA}) > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

Výpočet pH silné jednosytné zásady

obecně

Zápis všech chemických reakcí v roztoku	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
Zápis všech částic v roztoku	$\text{BH}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$
Zápis látkových bilancí	$c(\text{B}) = [\text{BH}^+]$
Zápis rovnovážných konstant	$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$
Zápis podmínky elektroneutality	$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$
Výběr neznámé a matematické řešení	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - c(\text{B})$
Exaktní řešení	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-c(\text{B}) + \sqrt{c^2(\text{B}) + 4 \cdot K_v}}{2}$
Zanedbání autoprotolýzy vody	$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow c(\text{B}) = [\text{OH}^-]$
	$\text{pOH} = -\log c(\text{B})$ $\text{pH} = 14 + \log c(\text{B})$

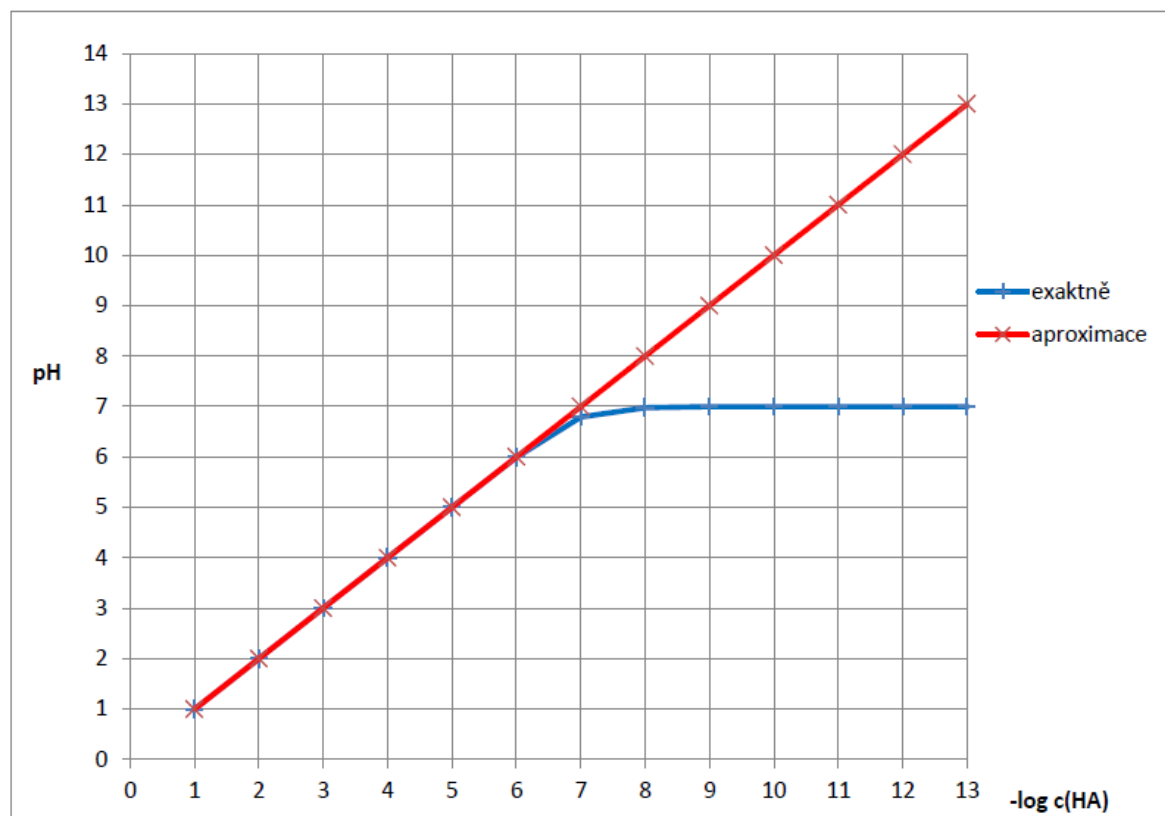
Zanedbání autoprotolýzy vody pouze pro $c(\text{B}) > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

Výpočet pH silné jednosytné zásady

typ protolytu	výpočet pH
silná kyselina	$\text{pH} = -\log c(\text{HA})$
silná zásada	$\text{pH} = 14 + \log c(\text{B})$

Zanedbání autoprotolýzy pro
 $c(\text{HA}) > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

v ostatních případech je nutné
použít exaktní řešení
- cvičebnice Př. 2.5 (str. 18)



pH silné kyseliny (porovnání exaktního a aproximativního řešení)

VÝPOČTY pH SLABÝCH PROTOLYTŮ

-

ÚVOD

Výpočet pH slabé jednosytné kyseliny

3.1.2.2 Výpočty pH roztoků slabých protolytů

Slabé protolyty jsou v roztocích jen částečně disociovány. Rovnováhu protolytické reakce slabé jednosytné kyseliny



charakterizuje disociační konstanta (koncentrační)

$$K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

ze které úpravou dostáváme

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HB}) \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \quad (3.39)$$

Látková bilance je vyjádřena vztahem

$$c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{B}^-] \quad (3.40)$$

a podmínka elektroneutritity

$$[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3.41)$$

Upravíme-li (3.41) do tvaru

$$[\text{B}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (3.42)$$

a dosadíme za $[\text{B}^-]$ do (3.40), dostaneme po úpravě

$$[\text{HB}] = c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (3.43)$$

Konečně dosazením za $[\text{B}^-]$ a $[\text{HB}]$ z (3.42) a (3.43) do vztahu (3.39) získáme rovnici

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HB}) \frac{c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (3.44)$$

Vyjádříme-li $[\text{OH}^-]$ s pomocí iontového součinu vody jako $K_v/[\text{H}^+]$, vede exaktní řešení pro $[\text{H}^+]$ ke kubické rovnici

$$[\text{H}^+]^3 + A \cdot [\text{H}^+]^2 - B \cdot [\text{H}^+] - C = 0 \quad (3.45)$$

kde $A = K_a(\text{HB})$; $B = K_v + K_a(\text{HB}) \cdot c(\text{HB})$; $C = K_v \cdot K_a(\text{HB})$.

2 aproximace:

1. Řešení se zanedbáním autoprotolýzy vody
 $c(\text{HA}) > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
2. Řešení se zanedbáním autoprotolýzy vody i disociace kyseliny

Výpočet pH slabé jednosytné kyseliny

přesné řešení (lze numericky):

$$[\text{H}^+]^3 + K_a(\text{HA}) \cdot [\text{H}^+]^2 - \{K_a(\text{HA}) \cdot c(\text{HA}) + K_v\} \cdot [\text{H}^+] - K_v \cdot K_a(\text{HA}) = 0$$

- Zanedbání autoprotolýzy vody: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a(\text{HA}) \cdot \frac{c(\text{HA}) - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$

$$[\text{H}^+]^2 + K_a(\text{HA}) \cdot [\text{H}^+] - K_a(\text{HA}) \cdot c(\text{HA}) = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a(\text{HA}) + \sqrt{K_a(\text{HA})^2 - 4 \cdot K_a(\text{HA}) \cdot c(\text{HA})}}{2}$$

- Zanedbání autoprotolýzy vody a disociace

$$[\text{A}^-] \ll [\text{HA}] \Rightarrow c(\text{HA}) \gg [\text{H}^+] \Rightarrow c(\text{HA}) = [\text{HA}]$$

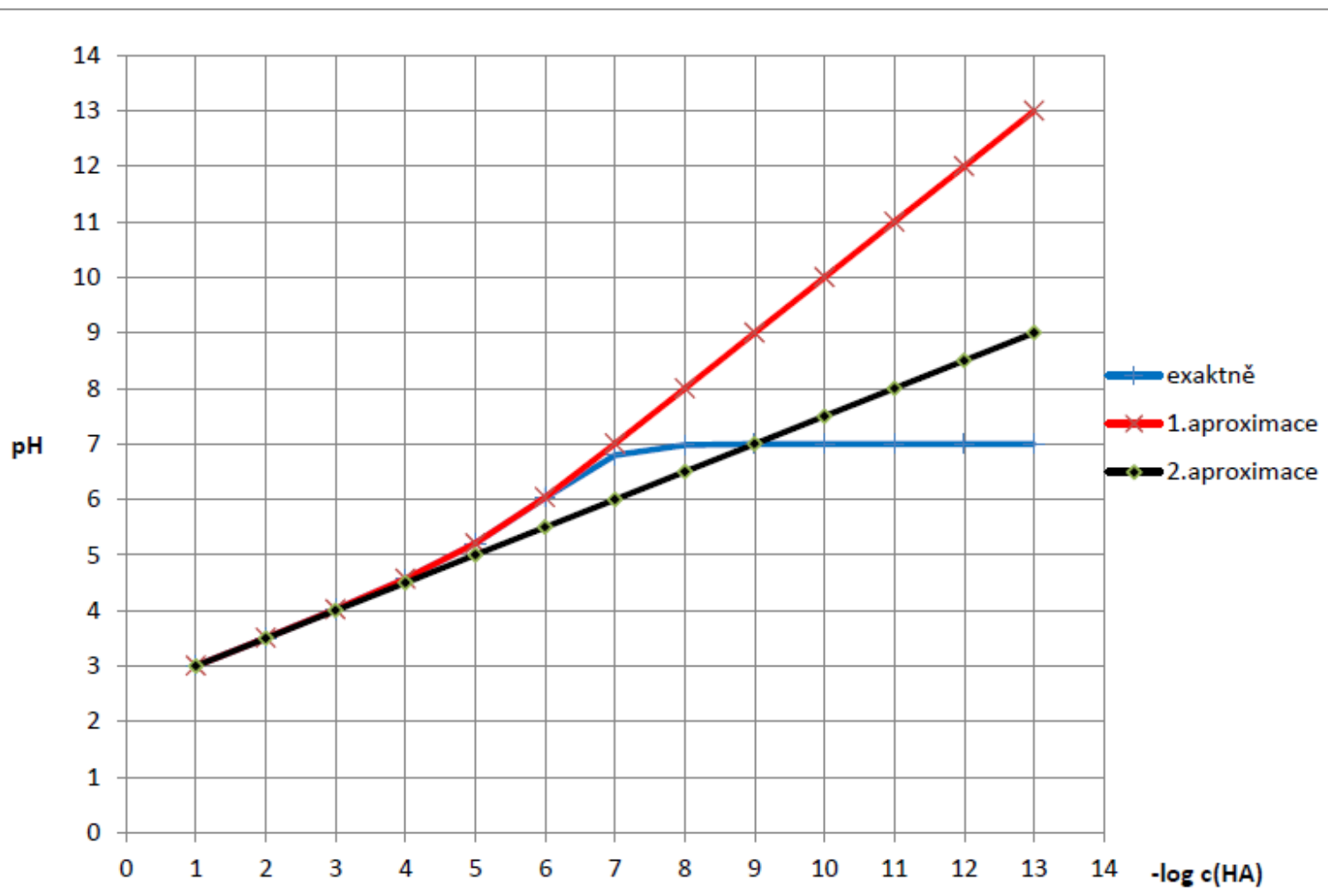
$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+]^2}{c(\text{HA})}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HA}) \cdot c(\text{HA})} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c(\text{HA}))$$

Výpočet pH slabé jednosytné kyseliny

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c(\text{HA}))$$

$$\text{pK}_a = 5$$



1. aproximace:

Zanedbání
autoprotolýzy vody
 $c(\text{HA}) > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

2. aproximace:

zanedbání
autoprotolýzy vody
i disociace kyseliny
 $c(\text{HA}) > 10 K_a(\text{HA})$

pH slabé kyseliny (porovnání exaktního a aproximativního řešení)

Stupeň disociace



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

Stupeň disociace – definice

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c(\text{HA})}$$

S pomocí disociační konstanty a látkové bilance platí:

$$\alpha = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HA}) + [\text{H}^+]}$$