

VÝPOČTY pH SLABÝCH PROTOLYTŮ

Výpočet pH slabé jednosytné zásady

obecně

Zápis všech chemických reakcí v roztoku	$\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$
Zápis všech částic v roztoku	$\text{BH}^+, \text{H}^+, \text{OH}^-, \text{B}$
Zápis látkových bilancí	$c(\text{B}) = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$
Zápis rovnovážných konstant	$K_v = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ $K_a(\text{BH}^+) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$
Zápis podmínky elektroneutality	$[\text{H}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$
Exaktní řešení	
$[\text{H}^+]^3 + \{K_a(\text{BH}^+) + c(\text{B})\} \cdot [\text{H}^+]^2 - K_v \cdot [\text{H}^+] - K_v \cdot K_a(\text{BH}^+) = 0$	

2 aproximace:

- Řešení se zanedbáním autoprotolýzy vody $c(\text{B}) > 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
- Řešení se zanedbáním autoprotolýzy vody i protonizace zásady $c(\text{B}) > 10 \cdot K_b(\text{B})$

Výpočet pH slabé jednosytné zásady

přesné řešení (lze numericky):

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

- Zanedbání autoprotolýzy vody:

$$[\text{H}^+] = 0; [\text{BH}]^+ = [\text{OH}]^-$$

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{BH}^+) \cdot \frac{[\text{BH}]^+}{[\text{B}]} = K_a(\text{BH}^+) \cdot \frac{[\text{OH}]^-}{c(\text{B}) - [\text{OH}]^-} = K_a(\text{BH}^+) \cdot \frac{K_v/[\text{H}^+]}{c(\text{B}) - K_v/[\text{H}^+]}$$

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

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

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

Výpočet pH slabé jednosytné zásady

- Zanedbání autoprotolýzy vody a protonizace zásady:

$$c(\text{B}) = [\text{B}]$$

$$K_a(\text{BH}^+) = \frac{[\text{H}^+] \cdot c(\text{B})}{[\text{OH}]^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot c(\text{B})}{K_v / [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot c(\text{B})}{K_v}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{BH}^+) \cdot K_v}{c(\text{B})}}$$

$$\mathbf{pH = \frac{1}{2} (pK_a(\text{BH}^+) + pK_v + \log c(\text{B}))}$$

Vícesytné kyseliny a zásady

- výpočet principiálně shodný jako pro jednosytný protolyt
 - vlastní rovnováhy pro jednotlivé disociační stupně
- pokud $K_{a1} > 1000 K_{a2}$, lze vyšší stupně disociace slabé kyseliny zanedbat
 - obecnou kyselinu H_xA lze považovat za jednosytnou s disociační konstantou K_{a1}

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} - \log c(\text{HA}))$$

Např. H_3PO_4 : $K_{a1} = 6,92 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 4,79 \cdot 10^{-13}$

H_2SO_4 : do prvního stupně silná;

do druhého stupně $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,29 \cdot 10^{-2}$

- Analogicky pro vícesytnou zásadu

Výpočet pH solí

Každá sůl je ve vodném roztoku plně disociována.

Sůl slabé jednosytné kyseliny a silné zásady

Např. $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ \rightarrow$ dochází k hydrolýze: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

•nárůst koncentrace $\text{OH}^- \rightarrow$ pH slabé jednosytné zásady

Sůl slabé jednosytné zásady a silné kyseliny

Např. $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ dochází k hydrolýze: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

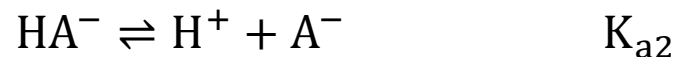
•nárůst koncentrace $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ pH slabé jednosytné kyseliny

Sůl slabé jednosytné zásady a slabé jednosytné kyseliny
=amfolyt

Sůl slabé konjugované zásady a kyseliny
=pufr

Výpočet pH amfolytu

- Amfolyt = látka, která se v roztoku chová zároveň jako kyselina i jako zásada
 - obvykle soli vícesytných kyselin nebo zásad
 - hydrogensoli
 - aminokyseliny



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}})$$

Výpočet pH tlumivého roztoku

- tlumivý roztok = pufr (tlumič)
 - roztok schopný do určité míry eliminovat vliv přídavku kyselin nebo zásad
 - tvořen slabým protolytem, u něhož jsou obě formy přítomny ve srovnatelných koncentracích (slabá kyselina + její sůl / slabá zásada + její sůl)

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

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

$$\mathbf{pH = pK_a(\text{HA}) - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}}$$

Hendersonova – Hasselbachova rovnice

pufrační kapacita (= schopnost pufru odolávat změnám pH způsobených přídavkem kyseliny nebo zásady)

$$\beta = -\frac{dc_k}{dpH} = \frac{dc_z}{dpH}$$

$$\beta = 2,3 \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)}$$

Výpočet pH

typ protolytu	výpočet pH
silná kyselina	$\text{pH} = -\log c(\text{HA})$
silná zásada	$\text{pH} = 14 + \log c(\text{B})$
slabá kyselina	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c(\text{HA}))$
slabá zásada	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a(\text{BH}^+) + \text{p}K_v + \log c(\text{B}))$
pufr	$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HA}) - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$
amfolyt	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$