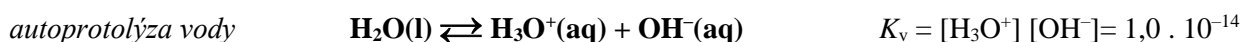
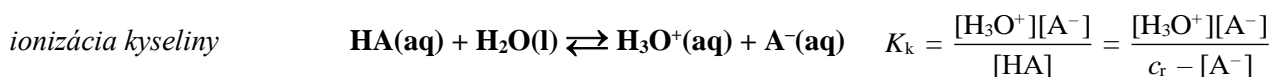


Pre náročných – Silná kyselina slabšia ako voda?

Úlohy týkajúce sa protolytických rovnováh, ktoré sme na výpočtoch doteraz preberali, boli tými najjednoduchšími, aké sa dajú k danej téme vymyslieť. Množstvo zanedbaní, ktoré sme urobili, aby sme odvodili základné vzorčeky, nás však vzdialilo od reality. Vo vyšších ročníkoch štúdia budete riešiť oveľa náročnejšie úlohy, napr. prípad viacsýtnych kyselín, kde každá forma ionizovanej kyseliny má vlastnú konštantu kyslosti. Pri nižších koncentráciách musíme vziať do úvahy aj autoprotolýzu vody. Nesmieme zabudnúť, že i samotná kyselina môže podliehať autoprotolýze. Navyše sústava môže obsahovať viac kyselín, či ich soli. Húťavé duše, ktoré nateraz ostali neuspokojené, môžu nájsť trocha rozptýlenia v nasledujúcej krátkej úvahe.

★ Výpočet pH slabej jednosýtnej kyseliny s uvažovaním autoprotolýzy vody

Slabá jednosýtna kyselina HA ionizuje vo vode, ktorá súčasne podlieha autoprotolýze. Uvedené deje možno vyjadriť známymi chemickými rovnicami



Z uvedených rovníc vyplýva, že relatívna rovnovážna koncentrácia oxóniových katiónov pochádzajúcich z kyseliny je $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} = [\text{A}^-]$ a oxóniových katiónov pochádzajúcich z vody je $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]$. Pretože oxóniové katióny sú produktom oboch reakcií, musí platiť, že celková relatívna rovnovážna koncentrácia oxóniových katiónov $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$. Preto výraz pre konštantu autoprotolýzy K_v môžeme upraviť pomocou tejto podmienky a vyjadriť z neho reálnu rovnovážnu koncentráciu aniónov kyseliny $[\text{A}^-]$, ktorú potom dosadíme do výrazu pre konštantu kyslosti K_k .

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = ([\text{A}^-] + [\text{OH}^-])[\text{OH}^-] \Leftrightarrow [\text{A}^-] = \frac{K_v}{[\text{OH}^-]} - [\text{OH}^-]$$

Pretože sa jedná o kyselinu, je lepšie v tomto kroku vyjadriť $[\text{A}^-]$ pomocou $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a ako neznámu ďalej počítat $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Keďže vieme, že $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$,

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

tak potom konštantu kyslosti kyseliny môžeme vyjadriť v tvare

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{c_r - [\text{A}^-]} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]) \left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)}{c_r - \left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_v}{c_r - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_v[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_r[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_v}$$

Tým sme získali rovnicu, v ktorej vystupuje len jediná neznáma, $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Úpravou posledného výrazu dostaneme kubickú rovnicu

$$K_k c_r [\text{H}_3\text{O}^+] - K_k [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_k K_v - [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_v [\text{H}_3\text{O}^+] = 0$$

ktorú upravíme na všeobecný tvar kubickej rovnice $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$, pričom v našom prípade $x \equiv [\text{H}_3\text{O}^+]$. Výsledná kubická rovnica bude mať potom tvar

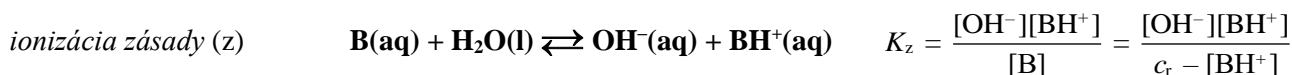
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_k [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (-K_k c_r - K_v) [\text{H}_3\text{O}^+] + (-K_k K_v) = 0 \quad (1)$$

Pripomeňme si, že kubická rovnica má tri korene, pričom môžu byť všetky tri reálne, alebo jeden reálny a dva imaginárne. V prípade prvej možnosti musí byť z troch reálnych koreňov len jeden fyzikálne prípustný, tj. nesmie byť napr. záporný, či neprípustne veľký. Riešenie kubickej rovnice je dnes pohodlná záležitosť, stačí si stiahnuť aplikáciu do mobilného telefónu, alebo využiť niektorý z online solverov.

Úplne analogicky by sme vedeli odvodiť vzťah

$$[\text{OH}^-]^3 + K_z [\text{OH}^-]^2 + (-K_z c_r - K_v) [\text{OH}^-] + (-K_z K_v) = 0$$

pre sústavu obsahujúcu slabú jednosýtnu zásadu, ionizujúcu podľa rovnice

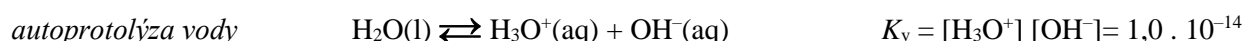
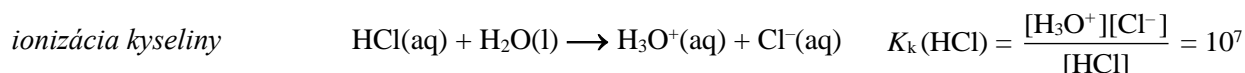


★ Do jedného mililitra vody pridáme desať biliónov molekúl chlorovodíka. Aké bude pH výsledného roztoku?

Aj taký obrovský počet molekúl silnej kyseliny v mililitri vody je príliš málo na to, aby to nejakým významom ovplyvnilo pH, preto predpokladáme, že výsledné pH bude len o máličko menšie ako 7. Pre látkovú koncentráciu kyseliny platí, že

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V'} = \frac{N(\text{HCl})}{N_A V'} = \frac{10^{13}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1,6606 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ak by sme ráтали pH z tejto koncentrácie dostali by sme nezmysel – vyšlo by pH kyseliny väčšie ako 7. Skúste to! Nesmiete totiž zabudnúť, že aj samotná voda podlieha autoprotolýze, pričom koncentrácia H_3O^+ aj OH^- v nej je okolo $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, takže kyselina je teraz rádovo desaťkrát slabšia ako voda samotná. Zanedbať autoprotolýzu v tomto prípade je ako prehliadnúť slona pri komárovi. Musíme teda brať do úvahy, okrem ionizácie kyseliny, aj autoprotolýzu vody, lebo voda produkuje teraz podstatne viac H_3O^+ ako kyselina. Musia platiť dve rovnosti pre dve uvedené chemické reakcie:



Treba si uvedomiť dve veci:

- Chloridový anión sa v roztoku nachádza buď viazaný v HCl alebo ako voľný Cl^- , ale súčet ich relatívnych koncentrácií sa rovná relatívnej analytickej koncentrácii kyseliny, tj.

$$c_r(\text{HCl}) = [\text{HCl}] + [\text{Cl}^-], \text{ teda } [\text{HCl}] = c_r(\text{HCl}) - [\text{Cl}^-]$$

- Zdrojom oxóniových katiónov je nielen kyselina, ale aj voda, preto celková relatívna rovnovážna koncentrácia $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$. Podľa uvedených chemických rovníc však $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-]$ a $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]$, preto môžeme písať, že $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$.

Ak teraz tieto dve podmienky dosadíme do výrazov pre K_k a K_v a tie trochu upravíme, dostaneme rovn. 1 z predchádzajúcej teoretickej úvahy

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_k[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \{-K_k c_r(\text{HCl}) - K_v\}[\text{H}_3\text{O}^+] + (-K_k K_v) = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + 10^7 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (-10^7 \cdot 1,6606 \cdot 10^{-8} - 10^{-14})[\text{H}_3\text{O}^+] + (-10^7 \cdot 10^{-14}) = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + 10^7 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 0,16606 [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-7} = 0$$

Táto kubická rovnica má tri reálne korene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx -1,0 \cdot 10^7 \Rightarrow \text{nezmysel, lebo } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ nemôže byť záporná,}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx -9,2 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \text{nezmysel, lebo } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ nemôže byť záporná,}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,08647 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{jediný fyzikálne prípustný koreň, navyše } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ musí byť viac ako } 10^{-7}.$$

$$\text{Z hodnoty posledného koreňa vypočítame } \text{pH} = -\log(1,08647 \cdot 10^{-7}) = \boxed{6,963982}$$

Hodnotu koreňa s priveľkým počtom desiatinných miest bežná kalkulačka nedokáže spracovať a zaokrúhli ju na $1 \cdot 10^{-7}$, z čoho $\text{pH} = 7$. To je však nelogická hodnota, lebo vo vode je rozpustené malé množstvo kyseliny, takže pH musí byť o čosi menej ako 7. V tom je záludnosť tohto výpočtu.

Relatívna rovnovážna koncentrácia a stupeň disociácie chloridových a hydroxidových aniónov potom sú

$$[\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,6606 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \alpha(\text{HCl}) = \frac{[\text{Cl}^-]}{c_r(\text{HCl})} \approx 1$$

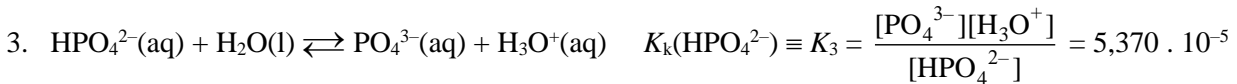
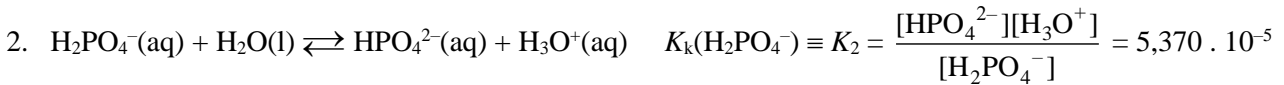
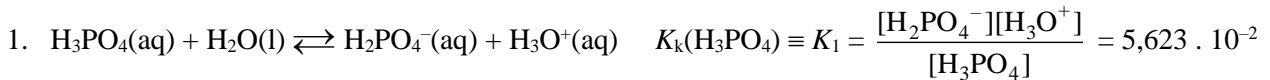
$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 9,2041 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \alpha(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{OH}^-]}{c_r(\text{H}_2\text{O})} = 1,6567 \cdot 10^{-9} \quad c_r(\text{H}_2\text{O}) = 55,556$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 1,6606 \cdot 10^{-8} + 9,2041 \cdot 10^{-8} = 1,08647 \cdot 10^{-7}$$

Voda teda vytvorí vyše päťkrát viac oxóniových katiónov ako chlorovodík, napriek tomu, že sa štiepi asi 600 milión-krát menej ochotne. Množstvo oxóniových katiónov z vody je však spôsobené jej extrémnym prebytkom, nie jej protolytickou silou. Za silnejšiu kyselinu preto stále pokladáme chlorovodík.

★★ Analytická koncentrácia kyseliny trihydrogenfosforečnej vo vodnom roztoku je $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$. Aké je pH tohto roztoku?

Kyselina trihydrogenfosforečná je slabá trojsýtna kyselina, preto vo vodnom roztoku ionizuje v troch stupňoch:



Okrem toho budeme uvažovať aj autoprotolýzu vody:



Pre celkovú materiálovú bilanciu fosforečnanového(3-) aniónu platí

$$5. c_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

a pre nábojovú bilanciu v roztoku platí

$$6. [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

Sústava uvedených šiestich rovníc o šiestich neznámych ($[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a $[\text{OH}^-]$) je síce riešiteľná, ale jej riešenie možno nájsť len iteračne (lat. *iterātiō* = opakovanie). Z rovníc 1 až 4 vyjadríme

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_1 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = K_2 \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_1 K_2 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_3 \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

a pomocou nich celkovú materiálovú bilanciu fosforečnanového(3-) aniónu.

$$c_r = [\text{H}_3\text{PO}_4] + K_1 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_1 K_2 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + K_1 K_2 K_3 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} = [\text{H}_3\text{PO}_4] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \right)$$

Dosadením týchto vzťahov do nábojovej bilancie dostaneme výslednú rovnicu v tvare $[\text{H}_3\text{O}^+] = f([\text{H}_3\text{O}^+])$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_1[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{2K_1K_2[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{3K_1K_2K_3[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} + \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_r \frac{\left(\frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{2K_1K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{3K_1K_2K_3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \right)}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}} + \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Iterácia spočíva v tom, že si „vymyslíme“ štartovaciu hodnotu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a použitím odvodeného vzťahu vypočítame novú hodnotu $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Uvedený postup opakujeme, kým sa dve po sebe získané hodnoty líšia viac ako je požadovaná presnosť. Ak napr. začneme hodnotou $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,000$, po niekoľkých iteráciách získame hodnotu $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0230700$ a $\text{pH} = -\log 0,0230700 = 1,637$.

Pre látku, ktorá nemá žiadne kyslé vlastnosti (tj. $K_1 = K_2 = K_3 = 0$) dostaneme vzťah,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_v} = 10^{-7}$$

ktorý je v súlade s definíciou iónového súčinu vody.

Úloha 1

★ Ako by vyzeral všeobecný iteračný vzorec pre n -sýtnu kyselinu?

Riešenie:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_r \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\prod_{j=1}^i K_j}{[\text{H}_3\text{O}^+]^i} \right)}{1 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\prod_{j=1}^i K_j}{[\text{H}_3\text{O}^+]^i} \right)} + \frac{K_v}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Úloha 2

★ Nakreslite grafickú závislosť pH roztoku H_2SO_4 od jej koncentrácie, ak $K_1 = 10^3$ a $K_2 = 10^{-2}$.