

Pre náročných – Ostwaldov zried'ovací zákon

Dokážte, že zried'ovaním roztoku kyseliny rastie jej stupeň ionizácie (Ostwaldov zried'ovací zákon).

Dôkaz 1

Ak do vzťahu spájajúceho stupeň premeny α a relatívnu analytickú koncentráciu c_r kyseliny dosadíme $c_r \rightarrow 0$, dostaneme výraz typu $0/0$ (\ominus). Preto musíme použiť prvé l'Hospitalovo pravidlo

$$\alpha = \lim_{c_r \rightarrow 0} \frac{-K_k + \sqrt{K_k^2 + 4K_k c_r}}{2c_r} = \lim_{c_r \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{dc_r}(-K_k + \sqrt{K_k^2 + 4K_k c_r})}{\frac{d}{dc_r}(2c_r)} = \lim_{c_r \rightarrow 0} \frac{\frac{4K_k}{2\sqrt{K_k^2 + 4K_k c_r}}}{2} = \lim_{c_r \rightarrow 0} \frac{K_k}{\sqrt{K_k^2 + 4K_k c_r}} = 1$$

čo možno zhrnúť do záveru, že $c_r \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha \rightarrow 1$, *q.e.d.*

Dôkaz 2

Ostwaldov zried'ovací zákon sa najčastejšie vyjadruje vzťahom odvodeným z výrazu pre konštantu kyslosti K_k kyseliny. Pritom je zrejmé, že

- anión A^- kyseliny sa v roztoku nachádza buď viazaný v neionizovanej kyseline HA alebo ako voľný A^- , ale súčet ich relatívnych koncentrácií sa rovná relatívnej analytickej koncentrácii c_r kyseliny, tj. $c_r = [HA] + [A^-]$, teda $[HA] = c_r - [A^-]$.
- množstvo vzniknutých aniónov A^- a oxóniových katiónov H_3O^+ je vždy rovnaké, tj. $[A^-] = [H_3O^+]$.
- ionizačný stupeň α kyseliny možno vyjariť ako pomer množstva ionizovanej kyseliny k pôvodnému množstvu kyseliny pred ionizáciou, tj.

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_r} = \frac{[H_3O^+]}{c_r} \Leftrightarrow [H_3O^+] = \alpha c_r$$

$$K_k = c_r \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Potom konštantu kyslosti K_k kyseliny môžeme vyjadriť v tvare

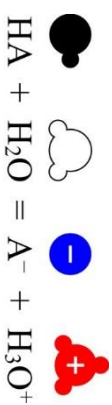
$$K_k = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[\alpha c_r]^2}{c_r - [\alpha c_r]} = \frac{\alpha^2 c_r^2}{c_r - \alpha c_r} = c_r \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

čo je matematické vyjadrenie Ostwaldovho zried'ovacieho zákona. Z tohto vzťahu vyplýva, že ak $c_r \rightarrow 0$, musí sa zlomok vo vzťahu zväčšovať nad všetky medze, aby uvedený súčin ostal konštantný ($= K_k$). Hodnota zlomku však rastie, ak rastie jeho čitateľ a/alebo ak sa znižuje jeho menovateľ. Pretože α^2 v čitateli môže byť nanajvyš 1, musí byť menovateľ $1 - \alpha \rightarrow 0$, tj. $\alpha \rightarrow 1$. Z toho vyplýva, že $c_r \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha \rightarrow 1$, *q.e.d.*

Zaujímavý dôsledok

Predstavme si nádobu rozdelenú neprepustnou prepážkou. V ľavej časti nech je vodný roztok slabšej kyseliny, v pravej čistá voda. V ľavej časti sa veľmi rýchlo ustáli rovnováha medzi neionizovanou formou (HA) a ionizovanou formou (A^-) kyseliny, ktorú možno popísať určitou hodnotou stupňa ionizácie α kyseliny. Čo sa stane, ak prepážku odstránime? Je jasné, že po chvíli sa obe formy kyseliny rozptýlia po celom objeme nádoby a pretože „nový“ objem je väčší, mala by byť koncentrácia oboch foriem kyseliny menšia. Ale podľa Ostwaldovho zried'ovacieho zákona sa znížením koncentrácie musí zvýšiť stupeň ionizácie, teda niektoré doteraz neionizované molekuly HA začnú ionizovať za vzniku ďalšieho podielu A^- . Naštartovali sme ďalšiu ionizáciu len zriedením roztoku kyseliny. Uvedené skutočnosti demonštruje nasledujúci obrázok. Pozorne si ho preštudujte!

$$\alpha = \frac{-K_k + \sqrt{K_k^2 + 4K_k c_r}}{2c_r}$$



	$K_r = 0$	$K_r = 1,667$	$K_r = 10$	$K_r = 45$	$K_r = \infty$
$c_r = 10$	 $\alpha = 0$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 0$ $[\text{HA}] = 10$	 $\alpha = 0,330$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 3,33$ $[\text{HA}] = 6,67$	 $\alpha = 0,618$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 6,18$ $[\text{HA}] = 3,82$	 $\alpha = 0,842$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 8,42$ $[\text{HA}] = 1,58$	 $\alpha = 1$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 10$ $[\text{HA}] = 0$
$c_r = 20$	 $\alpha = 0$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 0$ $[\text{HA}] = 20$	 $\alpha = 0,250$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 5$ $[\text{HA}] = 15$	 $\alpha = 0,500$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 10$ $[\text{HA}] = 10$	 $\alpha = 0,750$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 15$ $[\text{HA}] = 5$	 $\alpha = 1$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 20$ $[\text{HA}] = 0$