***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](file:///D:\Documents\OACh\Pedagogika\2015_LS\www\lab_pH_vzorce.pdf), nás však vzdialilo od reality. Vo výšších 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.  
Hútavé 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

*ionizácia kyseliny* **HA(aq) + H2O(l) d H3O+(aq) + A–(aq)** 

*autoprotolýza vody* **H2O(l) d H3O+(aq) + OH–(aq)** *K*v = [H3O+] [OH–]= 1,0 . 10–14

Z uvedených rovníc vyplýva, že relatívna rovnovážna koncentrácia oxóniových katiónov pochádzajúcich z kyseliny je [H3O+]HA = [A–] a oxóniových katiónov pochádzajúcich z vody je [H3O+]H2O = [OH–]. Pretože oxóniové katióny sú produktom obidvoch reakcií, musí platiť, že celková relatívna rovnovážna koncentrácia oxóniových katiónov [H3O+] = [H3O+]HA + [H3O+]H2O = [A–] + [OH–]. Preto výraz pre konštantu autoprotolýzy *K*v môžeme upraviť pomocou tejto podmienky a vyjadriť z neho realtívnu rovnovážnu koncentráciu aniónov kyseliny [A–], ktorú potom dosadíme do výrazu pre konštantu kyslosti *K*k.



Pretože sa jedná o kyselinu, je lepšie v tomto kroku vyjadriť [A–] pomocou [H3O+] a ako neznámu ďalej počítať [H3O+]. Keďže vieme, že *K*v = [H3O+][OH–],



tak potom konštantu kyslosti kyseliny môžeme vyjadriť v tvare



Tým sme získali rovnicu, v ktorej vystupuje len jediná neznáma, [H3O+]. Úpravou posledného výrazu dostaneme kubickú rovnicu

*K*k*c*r[H3O+] – *K*k[H3O+]2 + *K*k*K*v – [H3O+]3 + *K*v[H3O+] = 0

ktorú upravíme na všeobecný tvar kubickej rovnice *ax*3 + *bx*2 + *cx* + *d* = 0, pričom v našom prípade *x* ≡ [H3O+]. Výsledná kubická rovnica bude mať potom tvar

[H3O+]3 + *K*k[H3O+]2 + (–*K*k*c*r – *K*v)[H3O+] + (–*K*k*K*v) = 0 (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

[OH–]3 + *K*z[OH–]2 + (–*K*z*c*r – *K*v)[OH–] + (–*K*z*K*v) = 0

pre sústavu obsahujúcu slabú jednosýtnu zásadu, ionizujúcu podľa rovnice

*ionizácia zásady* (z) **B(aq) + H2O(l) d OH–(aq) + BH+(aq)** 

★ 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 nejako významne ovplyvnilo pH, preto predpokladáme, že výsledné pH bude len o máličko menšie ako 7. Pre látkovú koncentráciu kyseliny platí, že



Ak by sme rátali 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 H3O+ aj OH– v nej je okolo 10–7 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 H3O+ ako kyselina. Musia platiť dve rovnosti pre dve uvedené chemické reakcie:

*ionizácia kyseliny* HCl(aq) + H2O(l) **a** H3O+(aq) + Cl–(aq) 

*autoprotolýza vody* H2O(l) **d** H3O+(aq) + OH–(aq) *K*v = [H3O+] [OH–]= 1,0 . 10–14

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(HCl) = [HCl] + [Cl–], teda [HCl] = *c*r(HCl) – [Cl–]

• Zdrojom oxóniových katiónov je nielen kyselina, ale aj voda, preto celková relatívna rovnovážna koncentrácia [H3O+] = [H3O+]HCl + [H3O+]H2O. Podľa uvedených chemických rovníc však [H3O+]HCl = [Cl–] a [H3O+]H2O = [OH–], preto môžeme písať, že [H3O+] = [H3O+]HCl + [H3O+]H2O = [Cl–] + [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

[H3O+]3 + *K*k[H3O+]2 + {–*K*k*c*r(HCl) – *K*v}[H3O+] + (–*K*k*K*v) = 0

[H3O+]3 + 107 [H3O+]2 + (–107 . 1,6606 . 10–8 – 10–14)[H3O+] + (–107 . 10–14) = 0

[H3O+]3 + 107 [H3O+]2 – 0,16606 [H3O+] – 10–7 = 0

Táto kubická rovnica má tri reálne korene:

[H3O+] ≈ –1,0 . 107 ⇒ nezmysel, lebo [H3O+] nemôže byť záporná,

[H3O+] ≈ –9,2 . 10–8 ⇒ nezmysel, lebo [H3O+] nemôže byť záporná,

[H3O+] = 1,08647 . 10–7 ⇒ jediný fyzikálne prípustný koreň, navyše [H3O+] musí byť viac ako 10–7.

Z hodnoty posledného koreňa vypočítame pH = – log(1,08647 . 10–7) = 6,963982

Hodnotu koreňa s priveľkým počtom desatinných miest bežná kalkulačka nedokáže spracovať a zaokrúhli ju na 1 . 10–7, z čoho pH = 7. To je však nelogická hodnota, lebo vo vode je rozpustené málé 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







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 mol dm–3. Aké je pH tohto roztoku?

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

1. H3PO4(aq) + H2O(l)  H2PO4–(aq) + H3O+(aq) *K*k(H3PO4) ≡ *K*1 =  = 5,623 . 10–2

2. H2PO4–(aq) + H2O(l)  HPO42–(aq) + H3O+(aq) *K*k(H2PO4–) ≡ *K*2 =  = 5,370 . 10–5

3. HPO42–(aq) + H2O(l)  PO43–(aq) + H3O+(aq) *K*k(HPO42–) ≡ *K*3 =  = 5,370 . 10–5

Okrem toho budeme uvažovať aj autoprotolýzu vody:

4. 2 H2O(l)  H3O+(aq) + OH–(aq) *K*ap(H2O) ≡ *K*v = [H3O+] [OH–]= 1,0 . 10–14

Pre celkovú materiálovú bilanciu fosforečnanového(3–) aniónu platí

5. *c*r(H3PO4) = [H3PO4] + [H2PO4–] + [HPO42–] + [PO43–]

a pre nábojovú bilanciu v roztoku platí

6. [H3O+] = [H2PO4–] + 2[HPO42–] + 3[PO43–] + [OH–]

Sústava uvedených šiestich rovníc o šiestich neznámych ([H3PO4], [H2PO4–], [HPO42–], [PO43–], [H3O+] a [OH–]) je síce riešiteľná, ale jej riešenie možno nájsť len iteračne (lat. *iterātiō* = opakovanie). Z rovníc 1 až 4 vyjadríme

   

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



Dosadením týchto vzťahov do nábojovej bilancie dostaneme výslednú rovnicu v tvare [H3O+] = *f*([H3O+]).





Iterácia spočíva v tom, že si „vymyslíme“ štartovaciu hodnotu [H3O+] a použitím odvodeného vzťahu vypočítame novú hodnotu [H3O+]. Uvedený postup opakujeme, kým sa dve po sebe získané hodnoty líšia viac ako je požadovaná presnosť. Ak napr. začneme hodnotou [H3O+] = 1,000, po niekoľkých iteráciách získame hodnotu [H3O+] = 0,0230700 a pH = –log 0,0230700 = 1,637.

Pre látku, ktorá nemá žiadne kyslé vlastnosti (tj. *K*1 = *K*2 = *K*3 = 0) dostaneme vzťah,



ktorý je v súlade s definíciou iónového súčinu vody.

***Úloha 1***

Vypočítajte koncentrácie všetkých častíc v roztoku sírovodíka s koncentráciou 0,100 mol dm–3.

*K*k(H2S) ≡ *K*1 = 8,90 . 10–8, *K*k(HS–) ≡ *K*2 = 1,10 . 10–12.

*Riešenie:*

Sírovodík H2S je slabá dvojsýtna kyselina. Iteračný vzorec pre výpočet pH teda bude mať tvar



Po niekoľkých iteráciách dostaneme hodnotu [H3O+] = xx . 10–xx. Z nej postupne vypočítame relatívne koncentrácie ostatných častíc v roztoku.









***Úloha 2***

★ Ako by vyzeral všeobecný iteračný vzorec pre výpočet pH *n*-sýtnej kyseliny?

*Riešenie:*



***Úloha 3***

★ Nakreslite grafickú závislosť pH roztoku H2SO4 od jej koncentrácie, ak *K*1 = 103 a *K*2 = 10–2.