

1.2. Rovnováhy v roztocích slabých elektrolytů

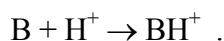
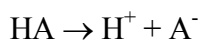
= rovnováhy v roztocích slabých kyselin a zásad.

Teorie kyselin a zásad

- jsou teorie, které definují, co je kyselina a co je zásada. Ve fyzikální chemii používáme Brønstedovu teorii.

Brønstedova teorie

Kyselina je látka odštěpující v roztoku proton, zásadou je látka schopná vázat proton



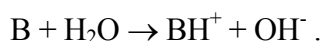
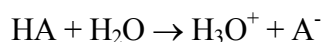
Anion kyseliny A^- je zásadou - tzv. zásada konjugovaná s danou kyselinou HA, protonizovaná báze BH^+ je kyselinou konjugovanou k dané bázi B.

Proton neexistuje samostatně v roztoku \Rightarrow reakce se tedy musí účastnit dva konjugované páry

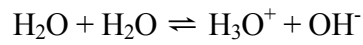


Protolytické reakce mohou proběhnout mezi kyselinou resp. bázi a polárním rozpouštědlem.

Ve vodných roztocích probíhají reakce:



Rozpouštědlo, které je schopno přijímat i odštěpovat proton, se nazývá amfiprotní a podléhá tzv. autoprotolýze:



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1 \text{ a je prakticky konstantní}$$

$$K_v = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

K_v – iontový součin vody

Roztoky, ve kterých platí:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} > a_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} < a_{\text{OH}^-}$$

se nazývají:

neutrální,

kyselé,

zásadité.

Aktivita oxoniových iontů se pohybuje v rozmezí mnoha řádů \Rightarrow

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Slabé kyseliny	Slabé zásady	
$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$	$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$
$K_A = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$	$K_B = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B}$	$K_A = \frac{a_B a_{H_3O^+}}{a_{BH^+}}$
	$K_A K_B = K_v$ $pK_A + pK_B = pK_v$	
$c = [HA] + [A^-]$	$c = [B] + [BH^+]$	
$\alpha = \frac{[A^-]}{c}$	$\alpha = \frac{[BH^+]}{c}$	
1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$	1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$	1. předpoklad: $\forall i: \gamma_i = 1$
$K_A = \frac{[H_3O^+]_{rel} [A^-]_{rel}}{[HA]_{rel}}$	$K_B = \frac{[BH^+]_{rel} [OH^-]_{rel}}{[B]_{rel}}$	$K_A = \frac{[B]_{rel} [H_3O^+]_{rel}}{[BH^+]_{rel}}$
$K_A = \frac{[H_3O^+]_{rel} \alpha}{1 - \alpha}$ viz graf α vers. pH	$K_B = \frac{[OH^-]_{rel} \alpha}{1 - \alpha}$	$K_A = \frac{[H_3O^+]_{rel} (1 - \alpha)}{\alpha}$
2. předpoklad: $[H_3O^+] \equiv [A^-]$	2. předpoklad: $[BH^+] \equiv [OH^-]$	prakticky nelze předpokládat $[B] \equiv [H_3O^+]$
$K_A = \frac{c_{rel} \alpha^2}{1 - \alpha}$ viz graf α vers. c_{rel}	$K_B = \frac{c_{rel} \alpha^2}{1 - \alpha}$	
3. předpoklad: $\alpha \ll 1$	3. předpoklad: $\alpha \ll 1$	
$K_A \doteq c_{rel} \alpha^2 = \frac{[H_3O^+]_{rel}^2}{c_{rel}}$	$K_B \doteq c_{rel} \alpha^2 = \frac{[OH^-]_{rel}^2}{c_{rel}}$	
$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c_{rel})$	$pH = pK_v - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_{rel})$	

K_A – aciditní disociační konstanta, u slabých bází K_A představuje aciditní disociační konstantu kyseliny konjugované k dané bázi

K_B – bazická disociační konstanta

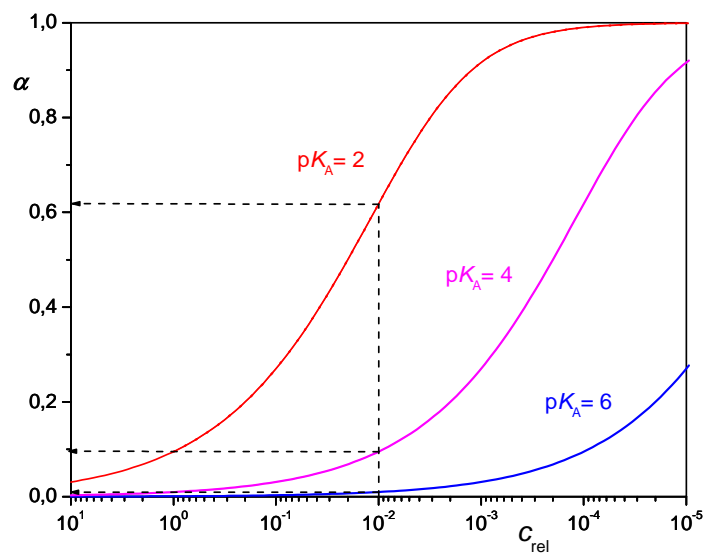
Závislost stupně disociace slabých jednosytných kyselin HA na jejich analytické koncentraci

Za předpokladu - $\forall i: \gamma_i = 1$

- $[A^-] = [H_3O^+]$

$$K_A = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A c_{\text{rel}}}}{2c_{\text{rel}}}$$



$$c_{\text{rel}} = 0,01 K_A \quad \alpha = 0,99$$

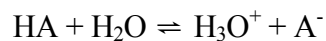
prakticky úplně disociovaný elektrolyt

$$c_{\text{rel}} = 10^4 K_A \quad \alpha = 0,01$$

prakticky nedisociovaný elektrolyt

S klesající koncentrací se zvyšuje disociace, u velmi slabých elektrolytů však úplné disociace nelze dosáhnout pouze zředěním.

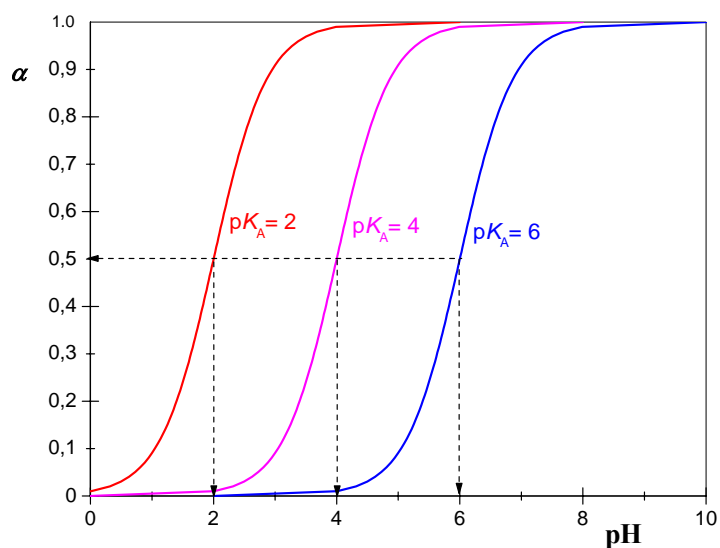
Závislost stupně disociace slabé kyseliny na pH roztoku - ovlivňování disociačních rovnováh



- odčerpáním H_3O^+ další neutrální molekuly HA rozdisociují, přidáním H_3O^+ naopak disociaci kyseliny potlačíme $\Rightarrow \alpha$ závisí na pH roztoku

Za předpokladu: $\forall i: \gamma_i = 1$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}} \alpha}{1 - \alpha}$$
$$\alpha = \frac{K_A}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_A \rightarrow \alpha = 0,5$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - 1 \rightarrow \alpha \approx 0,1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - 2 \rightarrow \alpha \approx 0,01$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + 1 \rightarrow \alpha \approx 0,9$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + 2 \rightarrow \alpha \approx 0,99$$