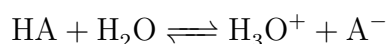


1 Stała dysocjacji

Słabe kwasy i zasady nie ulegają całkowicie reakcji dysocjacji elektrolitycznej. Oznacza to, że są słabymi elektrolitami. Najczęściej używanym w chemii rozpuszczalnikiem jest woda, więc wszystkie rozważania będą dotyczyły procesów zachodzących w środowisku wodnym.

W celu ujednoczenia zapisu wprowadzimy pewne konwencje. Stężenie opisane przy pomocy litery „C”, np. C_x niech oznacza stężenie całkowite substancji x . Natomiast zapis $[x]$ oznacza stężenie substancji x w punkcie równowagi chemicznej.

Rozpatrzmy reakcję dysocjacji słabego kwasu.



Zgodnie z prawem działania mas, punkt równowagi można opisać równaniem:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

Stężenie wody w wodzie jest wielkością stałą w danej temperaturze i wynosi $55,56 \text{ mol/dm}^3$. Po przeniesieniu tej wartości na lewą stronę równania otrzymujemy:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

Stała K_a nosi nazwę *stałej dysocjacji*. Indeks a oznacza, że jest to *stała kwasowa*. Stała dysocjacji zasadowej jest oznaczana jako K_b . Zasadowa stała dysocjacji może odnosić się również do zasady sprzężonej z kwasem, i odwrotnie stała K_a może charakteryzować kwas sprzężony ze słabą zasadą. Korzystając z iloczynu jonowego wody można przeliczać K_a na K_b i odwrotnie.

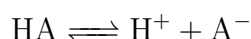
$$K_w = K_a K_b \quad (3)$$

Często można się również spotkać z zapisem wartości stałej dysocjacji w postaci wykładniczej pK_a :

$$pK_a = -\log K_a$$

2 Stopień dysocjacji

Stała dysocjacji opisuje stosunek stężeń jonów do stężeń niezdisocjowanych cząsteczek. Natomiast wielkością, która podaje jaki ułamek wszystkich cząsteczek znajdujących się w roztworze uległ rozpadowi na jony, jest *stopień dysocjacji*. Rozpatrzmy prostą reakcję dysocjacji słabego kwasu:



możemy zapisać następującą definicję:

Stopień dysocjacji jest to stosunek ilości (lub stężenia) zdysocjowanych cząsteczek do ilości (lub stężenia) wszystkich cząsteczek znajdujących się w roztworze.

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}} \quad (4)$$

gdzie:

- α – stopień dysocjacji
- n – liczba moli zdysocjowanych cząsteczek
- N – liczba moli wszystkich wprowadzonych cząsteczek
- $[\text{H}^+]$ – stężenie zdysocjowanych cząsteczek (równe jest również $[\text{A}^-]$)
- C_{HA} – stężenie wszystkich wprowadzonych cząsteczek

Stopień dysocjacji można wyrażać w ułamkach całkowitego stężenia substancji lub w procentach.

Stopień dysocjacji zależy od:

- rodzaju rozpuszczalnika;
- stężenia;
- temperatury;
- obecności innych jonów w roztworze.

W przypadku gdy mamy do czynienia z mocno zdysocjowanym roztworem elektrolitu, stopień dysocjacji zbliża się do jedności. Dzięki temu możemy wyznaczyć uproszczone równanie na stopień dysocjacji. Całkowite stężenie elektrolitu jest równe sumie stężenia niezdisocjowanych i zdysocjowanych cząsteczek:

$$C_{\text{HA}} = [\text{H}^+] + [\text{HA}]$$

Dzięki temu możemy obliczyć wartość $[H^+]$.

$$[H^+] = C_{HA} - [HA]$$

Podstawiając powyższe wyrażenie do równania 4 otrzymamy:

$$\alpha = \frac{C_{HA} - [HA]}{C_{HA}} \quad (5)$$

Z równania na stałą dysocjacji wiemy, że:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

możemy więc wyznaczyć $[HA]$.

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} = \frac{[H^+]^2}{K_a} \quad (6)$$

Ponieważ elektrolit jest prawie całkowicie zdysocjowany możemy założyć, że $[H^+] = C_{HA}$, a więc:

$$[HA] = \frac{C_{HA}^2}{K_a} \quad (7)$$

Podstawiamy wartość równania 7 do równania 5:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{C_{HA} - \frac{C_{HA}^2}{K_a}}{C_{HA}} \\ \alpha &= \frac{C_{HA}(1 - \frac{C_{HA}}{K_a})}{C_{HA}} \\ \alpha &= 1 - \frac{C_{HA}}{K_a} \end{aligned} \quad (8)$$

Podane równanie jest wyrażeniem uproszczonym i pozwala obliczyć stopień dysocjacji z zadowalającą precyzją tylko dla roztworów mocno rozcieńczonych, które spełniają warunek $K \gg C_{HA}$, tzn. dla roztworów bardzo mocno zdysocjowanych.

3 Prawo rozcieńczeń Ostwalda

Bardziej uniwersalnym opisem zależności między stężeniem roztworu a stopniem dysocjacji jest prawo rozcieńczeń Ostwalda. Aby je wyznaczyć wróćmy

do równania 1. Wiemy, że całkowite stężenie kwasu jest równe sumie stężeń cząsteczek, które uległy dysocjacji i cząsteczek niezdisocjowanych. Możemy więc napisać:

$$C_{HA} = [H^+] + [HA] \quad (9)$$

$$C_{HA} = [A^-] + [HA]$$

Z równania 9 możemy wyznaczyć stężenie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu:

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] \quad (10)$$

Ze stechiometrii reakcji dysocjacji kwasu wynika, że stężenia obu jonów są sobie równe. Oznaczmy je więc jako x :

$$[H^+] = [A^-] = x \quad (11)$$

Podstawiając zawartość równań 10 i 11 do równania 1 otrzymamy:

$$K_a = \frac{xx}{C_{HA} - x}$$

$$K_a = \frac{x^2}{C_{HA} - x}$$

Z definicji *stopnia dysocjacji* wiemy, że:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_{HA}}$$

więc

$$[H^+] = C_{HA}\alpha$$

Otrzymaną wartość podstawiamy do równania 3, otrzymując:

$$K_a = \frac{C_{HA}^2\alpha^2}{C_{HA} - C_{HA}\alpha}$$

Równanie to można przekształcić do prostszej postaci:

$$K_a = \frac{C_{HA}^2\alpha^2}{C_{HA}(1 - \alpha)}$$

$$K_a = \frac{C_{HA}\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (12)$$

Równanie 12 nosi nazwę *prawa rozcieńczeń Ostwalda*. Podstawowym wnioskiem płynącym z tego równania jest to, że im bardziej stężony jest roztwór,

tym mniejszy jest stopień dysocjacji. Prawo to pozwala obliczyć stopień dysocjacji, jeśli znamy stężenie roztworu i wartość stałej dysocjacji. W tym celu należy przekształcić równanie 12:

$$K_a = \frac{C_{HA}\alpha^2}{1-\alpha} \quad / * (1-\alpha)$$

$$K_a - \alpha K_a = C_{HA}\alpha^2$$

Po pogrupowaniu poszczególnych wyrażień

$$C_{HA}\alpha^2 + \alpha K_a - K_a = 0$$

możemy stwierdzić, że mamy do czynienia z równaniem kwadratowym. Wyznaczamy więc wykładnik równania.

$$\Delta = K_a^2 + 4C_{HA}K_a$$

Ponieważ wszystkie elementy równania są zawsze dodatnie (nie ma ujemnych stężeń ani stałych reakcji) istnieją dwa pierwiastki równania:

$$\alpha_1 = \frac{-K_a - \sqrt{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}}{2C_{HA}} \quad \alpha_2 = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}}{2C_{HA}}$$

Z podanych równań wynika, że przy założeniu dodatniości wszystkich argumentów, wartość α_1 będzie zawsze ujemna. Możemy ją więc odrzucić ponieważ nie ma przełożenia na rzeczywistość. Poszukiwanym rozwiązaniem jest α_2 , którą dalej będziemy oznaczać po prostu α .

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{-K_a}{2C_{HA}} + \frac{\sqrt{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}}{2C_{HA}} \\ \alpha &= \sqrt{\frac{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}{4C_{HA}^2}} - \frac{K_a}{2C_{HA}} \\ \alpha &= \sqrt{\frac{K_a^2(1 + \frac{4C_{HA}}{K_a})}{4C_{HA}^2}} - \frac{K_a}{2C_{HA}} \\ \alpha &= \frac{K_a}{2C_{HA}} \sqrt{1 + \frac{4C_{HA}}{K_a}} - \frac{K_a}{2C_{HA}} \\ \alpha &= \frac{K_a}{2C_{HA}} \left(\sqrt{1 + \frac{4C_{HA}}{K_a}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Powyższe równanie pozwala obliczyć wartość stopnia dysocjacji znając całkowite stężenie elektrolitu C_{HA} i wartość stałej dysocjacji K_a .

Najczęściej, w praktyce laboratoryjnej, mamy do czynienia z roztworami słabych elektrolitów, których K_a jest bardzo małe. W takim przypadku nie popełnimy znaczącego błędu stosując uproszczone równanie na stopień dysocjacji. Zauważmy, że dla bardzo małych wartości stałej dysocjacji elektrolit dysocjuje w niewielkim stopniu. A więc w równaniu

$$C_{HA}\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

iloczyn $K_a\alpha$ ma dużo mniejszą wartość od innych elementów:

$$K_a\alpha \ll \alpha^2 \quad \text{i} \quad K_a\alpha \ll K_a$$

Dzięki temu możemy usunąć element $K_a\alpha$ z równania, otrzymując:

$$\begin{aligned} C_{HA}\alpha^2 &= K_a \\ \alpha^2 &= \frac{K_a}{C_{HA}} \\ \alpha &= \sqrt{\frac{K_a}{C_{HA}}} \end{aligned} \tag{14}$$

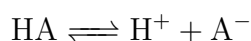
Uzyskane równanie wystarcza w większości zastosowań laboratoryjnych. Musimy jednak pamiętać, że nie sprawdza się dla średniej mocy elektrolitów ani dla bardzo rozcieńczonych roztworów słabych elektrolitów. Przyjmuje się że uproszczone równanie można stosować gdy:

$$\frac{K_a}{c} < 4 * 10^{-4}$$

4 Obliczanie pH słabych kwasów i zasad

Wyprowadzimy teraz równania na stężenie jonów hydroniowych w roztworze wodnym słabego kwasu. Rozważania dla roztworów słabych zasad przeprowadza się w sposób analogiczny.

Dysocjacja elektrolityczna słabych kwasów przebiega zgodnie z równaniem:



Zgodnie z prawem działania mas możemy napisać:tem

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Jednocześnie wiemy, że stężenie jonów $[H^+]$ jest równe stężeniu odpowiadającej mu sprzężonej zasady.

$$[H^+] = [A^-] \quad (15)$$

Dodatkowo stężenie niezdysocjowanych cząsteczek jest równe różnicy między całkowitym stężeniem substancji w roztworze, a stężeniem części zdysocjowanej.

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] \quad (16)$$

Podstawiając równania 15 i 16 do wzoru na stałą równowagi 4 otrzymujemy:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}$$

Przekształcamy równanie do postaci wykładniczej (mnożąc obie strony przez mianownik prawej):

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aC_{HA} = 0 \quad (17)$$

Rozwiązujemy równanie kwadratowe.

$$\Delta = K_a^2 + 4C_{HA}K_a$$

Wartości stężeń oraz stałej dysocjacji są zawsze liczbami dodatnimi. Można stąd wywnioskować, że wykładnik równania kwadratowego będzie zawsze przyjmował wartość dodatnią. Funkcja posiada więc dwa pierwiastki.

$$[H^+]_1 = \frac{-K_a - \sqrt{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}}{2} \quad [H^+]_2 = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}}{2}$$

Pierwiastek $[H^+]_1$ będzie zawsze przyjmował wartość ujemną, więc nie może być rozwiązaniem równania. Tymczasem pierwiastek $[H^+]_2$ zawsze da wynik dodatni. Od tego momentu drugi pierwiastek równania będziemy nazywać $[H^+]$.

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}}{2} - \frac{K_a}{2}$$
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a^2 + 4C_{HA}K_a}{4}} - \frac{K_a}{2}$$

$$\begin{aligned}
 [H^+] &= \sqrt{\frac{K_a^2 \left(1 + \frac{4C_{HA}}{K_a}\right)}{4}} - \frac{K_a}{2} \\
 [H^+] &= \frac{K_a}{2} \sqrt{1 + \frac{4C_{HA}}{K_a}} - \frac{K_a}{2} \\
 [H^+] &= \frac{K_a}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4C_{HA}}{K_a}} - 1 \right) \tag{18}
 \end{aligned}$$

Uzyskane równanie pozwala obliczyć stężenie jonów hydroniowych znając całkowite stężenie kwasu w roztworze i wartość jego stałej dysocjacji.

Pracując w laboratorium z roztworami słabych elektrolitów, najczęściej mamy do czynienia z wartościami stałej dysocjacji rzędu 10^{-3} lub mniejszymi. W takim przypadku można zastosować pewne uproszczenia podczas obliczania pH. Wróćmy do równania 17:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aC_{HA} = 0$$

Dla małych wartości K_a , iloczyn $K_a[H^+]$ jest bardzo małą liczbą z uwagi na niski stopień dysocjacji:

$$\begin{aligned}
 K_a[H^+] &\ll K_aC_{HA} \\
 K_a[H^+] &\ll [H^+]^2
 \end{aligned}$$

Możemy więc usunąć tę część równania, nie popełniając dużego błędu:

$$\begin{aligned}
 [H^+]^2 &= K_aC_{HA} \\
 [H^+] &= \sqrt{K_aC_{HA}} \tag{19}
 \end{aligned}$$

Równanie 19 pozwala obliczyć stężenie jonów hydroniowych dla roztworów, których stopień dysocjacji nie przekracza około 5%.

Wygodnie jest przekształcić równanie 19 do postaci logarytmicznej.

$$\begin{aligned}
 -\log [H^+] &= -\log \sqrt{K_aC_{HA}} \\
 pH &= -\frac{1}{2}(\log K_a + \log C_{HA}) \\
 pH &= \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log C_{HA} \tag{20}
 \end{aligned}$$

Analogiczne postępowanie w przypadku roztworów słabych zasad doprowadzi nas do równania:

$$[OH^-] = \sqrt{K_bC_{BOH}} \tag{21}$$

gdzie:

K_b – stała dysocjacji zasady

C_{BOH} – całkowite stężenie zasady

Na podstawie tej zależności możemy wyprowadzić bezpośredni wzór na pH. W tym celu skorzystamy z iloczynu jonowego wody:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (22)$$

Podstawiamy równanie 22 do wyrażenia 21:

$$\frac{K_w}{[H^+]} = \sqrt{K_b C_{BOH}}$$

$$\frac{K_w^2}{[H^+]^2} = K_b C_{BOH}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_w^2}{K_b C_{BOH}}$$

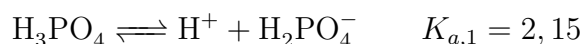
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w^2}{K_b C_{BOH}}} \quad (23)$$

Po zlogarytmowaniu równanie przybiera postać

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log C_{BOH} \quad (24)$$

5 Wieloprotonowe kwasy i wielowodorotlenowe zasady

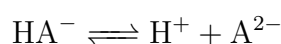
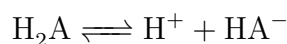
Obliczając pH roztworów słabych, dysocjujących wielostopniowo elektrolitów należy uwzględnić wkład ilości jonów $[H^+]/[OH^-]$ każdego ze stopni dysocjacji. Powoduje to, że równania jakie musimy rozwiązać są znacznie bardziej skomplikowane niż w przypadku prostych elektrolitów. Przykładowo, dysocjacja kwasu fosforowego (V) zachodzi w trzech krokach, a każdy z nich posiada odrębną stałą równowagi chemicznej:





Wyznaczenie stężenia jonów $[\text{H}^+]$ z uwzględnieniem tylko pierwszych dwóch stopni dysocjacji wiąże się z rozwiązaniem równania trzeciego stopnia. Gdy uwzględnić kolejny stopień dysocjacji obliczenia stają się jeszcze bardziej skomplikowane. Na szczęście sytuacja nie jest tak zła jak się wydaje. Gdy przyjrzymy się wartościom poszczególnych stałych dysocjacji zauważymy, że znacznie się od siebie różnią. Oznacza to, że wpływ kolejnych stopni dysocjacji na pH roztworu jest bardzo mały. Często jest on mniejszy od niepewności używanych w obliczeniach stałych czy też od błędów określania stężeń. Możemy zatem dokonać pewnych uproszczeń nie generując znaczących błędów.

Rozważmy nieco prostszą sytuację. Hipotetyczny dwuprotonowy kwas dysocjuje zgodnie z równaniem:



Kolejne stałe dysocjacji określają równania:

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad (25)$$

$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (26)$$

Gdy różnica między $K_{a,1}$ i $K_{a,2}$ jest mała, tzn. gdy wartość $K_{a,2}$ jest porównywalna ze stężeniem jonów $[\text{H}^+]$ pochodzących z pierwszego etapu dysocjacji, należy oba stopnie rozpatrywać osobno. Na całkowite stężenie jonów wodorowych składają się stężenia jonów $[\text{H}^+]$ pochodzących z obu etapów dysocjacji.

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 \quad (27)$$

Oba te stężenia można obliczyć osobno. W przypadku pierwszego stopnia dysocjacji postępujemy tak, jakbyśmy mieli do czynienia z kwasem jedno-protonowym. Rozważając drugi stopień dysocjacji należy uwzględnić wpływ pierwszego. Zatem stężenie jonów $[\text{A}^{2-}]$ jest równe stężeniu jonów wodorowych $[\text{H}^+]_2$.

$$[\text{H}^+]_2 = [\text{A}^{2-}] \quad (28)$$

a stężenie anionów $[\text{HA}^-]$ jest różnicą ilości jonów pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji i tych, które zdysocjowały również w drugim stopniu.

$$[\text{HA}^-] = [\text{H}^+]_1 - [\text{H}^+]_2 \quad (29)$$

Gdy równania 28 i 29 podstawimy do równania 26 na stałą dysocjacji otrzymamy:

$$K_{a,2} = \frac{([H^+]_1 + [H^+]_2)[H^+]_2}{[H^+]_1 - [H^+]_2} \quad (30)$$

Po rozwiązaniu tego równania otrzymujemy:

$$[H^+]_2 = \frac{1}{2} \left(-K_{a,2} - [H^+]_1 + \sqrt{(K_{a,2} + [H^+]_1)^2 + 4K_{a,2}[H^+]_1} \right) \quad (31)$$

Warunkiem stosowalności wyprowadzonego równania jest niewielka różnica między poszczególnymi stałymi dysocjacji. Ta różnica została określona liczbowo zgodnie z równaniem:

$$K_{a,2} > \frac{[H^+]_1}{40}$$

Oznacza to, że druga stała dysocjacji musi być większa niż jedna czterdziesta część stężenia jonów wodorowych obliczonych na podstawie pierwszego stopnia dysocjacji. Gdy ta nierówność nie jest spełniona, tzn.

$$K_{a,2} \leq \frac{[H^+]_1}{40}$$

wpływ drugiego stopnia dysocjacji na pH jest tak niewielki, że możemy go zanidbać. Traktujemy wtedy wieloprotonowy kwas tak, jakby był jednoprotonowy.

Gdy różnica między $[H^+]_1$ i $[H^+]_2$ jest duża możemy zapisać:

$$[H^+]_1 + [H^+]_2 \approx [H^+]_1$$

A więc równanie 30 upraszcza się do postaci:

$$K_{a,2} = [H^+]_2 \quad (32)$$

dzięki czemu całkowite stężenie jonów wodorowych jest równe

$$[H^+] = [H^+]_1 + K_{a,2} \quad (33)$$

Dla słabych, wieloprotonowych zasad rozumowanie przeprowadza się analogicznie.

W przypadku elektrolitów amfiprotycznych rozważania dotyczące stanu równowagi chemicznej przeprowadza się w podobny sposób. Elektrolit amfiprotyczny to wieloprotonowy kwas lub zasada, który został częściowo zobojętniony, np. NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Taki związek, w zależności od warunków,

może zachowywać się jak zasada lub jak kwas. Mogą więc zachodzić reakcje, które schematycznie można zapisać:



Stan równowagi tych reakcji opisują równania:

$$\frac{1}{K_{a,1}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-][\text{H}^+]} \quad (36)$$

$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (37)$$

W równaniu 36 użyto odwrotności pierwszej stałej równowagi $K_{a,1}$ ponieważ zachodząca reakcja jest reakcją odwrotną do reakcji, którą opisuje ta stała. $K_{a,2}$ jest stałą drugiego stopnia dysocjacji

Stężenie jonów wodorowych jest wypadkową stężenia jonów $[\text{H}^+]_2$, które powstają w reakcji 35 i jonów $[\text{H}^+]_1$, które są zużyte w reakcji 34, czyli:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_2 - [\text{H}^+]_1$$

Dodatkowo wiemy, że:

$$[\text{H}^+]_1 = [\text{H}_2\text{A}]$$

$$[\text{H}^+]_2 = [\text{A}^{2-}]$$

Tak więc całkowite stężenie jonów wodorowych opisuje równanie

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (38)$$

Możemy przekształcić równania 36 i 37 tak, aby obliczyć $[\text{A}^{2-}]$ i $[\text{H}_2\text{A}]$:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a,1}}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a,2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]}$$

a następnie podstawić obliczone wielkości do równania 38.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a,2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a,1}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a,1}K_{a,2}[\text{HA}^-] - [\text{HA}^-][\text{H}^+]^2}{K_{a,1}[\text{H}^+]} \quad \Bigg/ \quad * (K_{a,1}[\text{H}^+])$$

$$\begin{aligned}
K_{a,1}[H^+]^2 &= K_{a,1}K_{a,2}[HA^-] - [HA^-][H^+]^2 \\
K_{a,1}[H^+]^2 + [HA^-][H^+]^2 &= K_{a,1}K_{a,2}[HA^-] \\
[H^+]^2(K_{a,1} + [HA^-]) &= K_{a,1}K_{a,2}[HA^-] \quad / \quad * (K_{a,1} + [HA^-]) \\
[H^+]^2 &= \frac{K_{a,1}K_{a,2}[HA^-]}{K_{a,1} + [HA^-]} \\
[H^+] &= \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}[HA^-]}{K_{a,1} + [HA^-]}} \quad (39)
\end{aligned}$$

Ponieważ mamy do czynienia z bardzo słabym elektrolitem, dysocjacja zachodzi w niewielkim stopniu i stężenie $[HA^-]$ jest w przybliżeniu równe całkowitemu stężeniu elektrolitu amfiprotycznego:

$$[HA^-] \cong C_{amf.}$$

Zatem równanie 39 można zapisać następująco:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}C_{amf.}}{K_{a,1} + C_{amf.}}} \quad (40)$$

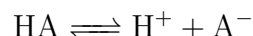
6 Wpływ dodania jednoimiennych jonów na dysocjację słabych elektrolitów.

Gdy do roztworu słabego elektrolitu dodamy inny elektrolit, zawierający wspólny jon, zgodnie z prawem działania mas musi nastąpić przesunięcie stanu równowagi. W zasadzie rozważania sprowadzają się do czterech przypadków:

1. słaby elektrolit + mocny elektrolit, zawierające wspólny kation, np. kwas octowy + kwas solny
2. słaby elektrolit + mocny elektrolit, zawierające wspólny anion, np. amoniak + wodorotlenek sodu
3. słaby elektrolit + słaby elektrolit, zawierające wspólby kation, np. kwas mrówkowy + kwas winowy
4. słaby elektrolit + słaby elektrolit, zawierające wspólby anion, np. wodorotlenek dimetyloamoniowy + amoniak

Rozważmy najpierw dysocjację słabego elektrolitu w przypadku dodania mocnego elektrolitu (dwa pierwsze przypadki). Rozważania będą przeprowadzone na przykładzie słabego kwasu. Dla słabej zasady postępuje się analogicznie.

Dysocjację słabego kwasu przebiegającą zgodnie z równaniem:



opisuje wzór

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (41)$$

W pierwszym przypadku, stężenie jonów H^+ jest sumą stężeń pochodzących z dysocjacji słabego $[\text{H}^+]_s$ i mocnego kwasu $[\text{H}^+]_m$. Ponieważ po dodaniu mocnego kwasu zwiększa się całkowite stężenie jonów wodorowych, stężenie sprzężonej z nimi zasady A^- musi zmaleć, aby został zachowany stan równowagi określony wartością stałej K . Obniża się więc stopień dysocjacji słabego kwasu. Ponieważ ilość kationów wodorowych pochodzących z mocnego kwasu jest zazwyczaj dużo większa niż tych, które pochodzą z dysocjacji słabego kwasu nie popełnimy dużego błędu obliczając wartość pH jedynie na podstawie stężenia mocnego kwasu.

Przypadek drugi jest nieco bardziej złożony. Ponieważ oba elektrolity mają wspólny jedynie anion, obliczenie pH musi zostać wykonane na podstawie stężenia jonów $[\text{H}^+]$ pochodzących ze słabego kwasu. Wiemy, że stężenie anionu A^- w roztworze jest sumą stężeń anionów pochodzących z obu kwasów, co można zapisać:

$$[\text{A}^-]_{\text{całkowite}} = [\text{A}^-]_{\text{słaby}} + [\text{A}^-]_{\text{mocny}} \quad (42)$$

Ponieważ dysocjacja mocnego kwasu produkuje znacznie więcej anionów niż dysocjacja słabego kwasu możemy zaniedbać w powyższym równaniu stężenie $[\text{A}^-]_{\text{słaby}}$, nie popełniając znaczącego błędu. Dodatkowo wiemy również, że dysocjacja mocnego kwasu zachodzi całkowicie, a więc stężenie jonów jest równe całkowitemu stężeniu mocnego kwasu $[\text{A}^-]_{\text{mocny}} = c_m$. Łącząc te fakty otrzymujemy równanie

$$[\text{A}^-]_{\text{całkowite}} = [\text{A}^-]_{\text{mocny}} = c_m \quad (43)$$

Tak więc do równania 41 możemy podstawić wartość otrzymaną w równaniu 43, otrzymując:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]c_m}{[\text{HA}]} \quad (44)$$

Podobnie jak w poprzednio omówionych przykładach wartość $[HA]$ możemy zastąpić różnicą $c_{HA} - [H^+]$.

$$K_a = \frac{[H^+]c_m}{c_{HA} - [H^+]} \quad (45)$$

Dla uproszczenia obliczeń zakładamy, że $c_{HA} - [H^+] \approx c_{HA}$ co jest konsekwencją dużej różnicy w wartościach tych stężeń. Nasze równanie przyjmuje więc postać:

$$K_a = \frac{[H^+]c_m}{c_{HA}} \quad (46)$$

A więc stężenie jonów wodorowych jest równe:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c_{HA}}{c_m} \quad (47)$$

Postępowanie dla roztworu słabej zasady odbywa się w analogiczny sposób.

W przypadku interakcji dwóch słabych elektrolitów (dwa ostatnie przypadki) należy rozpatrzyć ilości jonów pochodzące z dysocjacji obu elektrolitów. Rozważania zostaną przeprowadzone dla dwóch słabych kwasów. W roztworze dwóch słabych kwasów, które oznaczmy HA_1 i HA_2 , równowagę wyznaczają dwie stałe dysocjacji:

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} \quad K_{a,2} = \frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]}$$

Gdy oznaczamy całkowite stężenia obu kwasów jako c_1 i c_2 , a stężenia jonów wodorowych jako x_1 i x_2 możemy zapisać, podobnie jak to robiliśmy rozważając dysocjację pojedynczego słabego kwasu:

$$\begin{aligned} [H_1^+] &= [A_1^-] = x_1 & [H_2^+] &= [A_2^-] = x_2 \\ [HA_1] &= c_1 - x_1 & [HA_2] &= c_2 - x_2 \\ [H^+] &= x_1 + x_2 \end{aligned}$$

Podstawiając te wyrażenia do równań na stałe dysocjacji otrzymamy:

$$K_{a,1} = \frac{(x_1 + x_2)x_1}{c_1 - x_1} \quad K_{a,2} = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{c_2 - x_2}$$

Ponieważ stężenie jonów wodorowych w słabym kwasie jest dużo mniejsze niż całkowite stężenie tego kwasu, możemy wprowadzić pewne uproszczenia:

$$c_1 - x_1 \cong c_1 \quad c_2 - x_2 \cong c_2$$

A więc równania przyjmują postać:

$$K_{a,1} = \frac{(x_1 + x_2)x_1}{c_1} \quad K_{a,2} = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{c_2}$$

Po przekształceniu:

$$x_1 + x_2 = \frac{K_{a,1}c_1}{x_1} \quad x_1 + x_2 = \frac{K_{a,2}c_2}{x_2} \quad (48)$$

A więc:

$$\frac{K_{a,1}c_1}{x_1} = \frac{K_{a,2}c_2}{x_2}$$

Następnie obliczamy wartość x_1 (lub x_2) i podstawiamy do równania 48.

$$x_1 = \frac{K_{a,1}c_1}{K_{a,2}c_2}x_2$$

$$\frac{K_{a,2}c_2}{x_2} = \frac{K_{a,1}c_1}{K_{a,2}c_2}x_2 + x_2$$

otrzymując:

$$x_2 = \frac{K_{a,2}c_2}{\sqrt{K_{a,1}c_1 + K_{a,2}c_2}} \quad (49)$$

lub:

$$x_1 = \frac{K_{a,1}c_1}{\sqrt{K_{a,1}c_1 + K_{a,2}c_2}} \quad (50)$$

Dzięki obliczonym równaniom możemy wyznaczyć stężenie jonów wodorowych w mieszaninie dwóch słabych kwasów.

Dla roztworów słabych zasad analogiczne rozważania doprowadzą nas do równań:

$$x_1 = \frac{K_{b,1}c_1}{\sqrt{K_{b,1}c_1 + K_{b,2}c_2}} \quad (51)$$

oraz

$$x_2 = \frac{K_{b,2}c_2}{\sqrt{K_{b,1}c_1 + K_{b,2}c_2}} \quad (52)$$

przy czym w tym wypadku oznaczenia x_1 i x_2 odnoszą się do stężeń jonów hydroniowych.