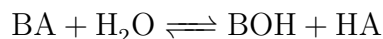


## 1 Hydroliza soli

Niektóre sole, rozpuszczone w wodzie, reagują z cząsteczkami rozpuszczalnika. Reakcja ta nosi miano hydrolizy. Reakcję hydrolizy soli o wzorze BA, można schematycznie zapisać w postaci:



Z podanego równania reakcji wynika, że hydroliza jest procesem odwrotnym do zobojętniania. Warto również zauważyć, że większość soli jest mocnymi elektrolitami, co oznacza, że dysocjują całkowicie na jony.

Reakcji hydrolizy nie ulegają sole mocnych kwasów z mocnymi zasadami (np. NaCl, KNO<sub>3</sub>, etc.).

Zgodnie z prawem działania mas, nadmiar wody sprzyja hydrolizie. Oznacza to, że hydroliza postępuje wraz z rozcieńczaniem roztworu. Dodatkowo, gdy wprowadzimy do roztworu soli niewielką ilość kwasu lub zasady, stopień hydrolizy zmniejszy się.

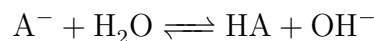
Stopień hydrolizy  $\beta$  jest wielkością określającą ilość cząsteczek, które uległy hydrolizie  $C_h$  w stosunku do całkowitego stężenia cząsteczek soli w roztworze  $C$ .

$$\beta = \frac{C_h}{C} \quad (1)$$

Reakcję hydrolizy soli opisuje również wielkość zwana *stałą hydrolizy*  $K_h$ .

Rozpatrywanie reakcji hydrolizy sprowadza się, w ogólnym przypadku, do trzech przypadków:

1. **Sól słabego kwasu i mocnej zasady** – z wodą reagują aniony słabego kwasu, tworząc niezdisocjowany kwas:



Jak widać, w reakcji powstają jony wodorotlenowe, a więc odczyn roztworu będzie *zasadowy*. Przykładami takich soli są KCN, CH<sub>3</sub>COONa, NaN<sub>3</sub>.

Równanie stałej reakcji ma postać:

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]} \quad (2)$$

Ponieważ stężenie wody w wodzie jest wielkością stałą (i jest równe  $55,56 \text{ mol/dm}^3$ ) możemy przenieść je na lewą stronę równania:

$$K_h = K \cdot [H_2O] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (3)$$

Otrzymaliśmy równanie na stałą hydrolizy soli. Do równania 3 możemy wprowadzić stężenie jonów wodorowych, mnożąc licznik i mianownik przez  $[H^+]$ .

$$K_h = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} \cdot [OH^-][H^+]$$

Pierwsza część otrzymanego równania jest równa odwrotności stałej dysocjacji słabego kwasu:

$$\frac{[HA]}{[A^-][H^+]} = \frac{1}{K_a}$$

Druga natomiast jest po prostu iloczynem jonowym wody:

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

Podstawiając te wyrażenia do równania na stałą hydrolizy otrzymujemy:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (4)$$

Wyznaczone równanie pozwala obliczyć wartość stałej hydrolizy, znając stałą dysocjacji słabego kwasu wchodzącego w skład soli.

Z równania reakcji wynika, że gdy zachodzi hydroliza powstaje taka sama ilość słabego kwasu i jonów  $OH^-$  (dla uproszczenia zaniedbujemy ilość jonów wodorotlenowych pochodzących z dysocjacji wody).

$$[HA] = [OH^-]$$

Z równania 1 wiemy, że stężenie zhydrolizowanych cząstek jest równe:

$$[HA] = C \cdot \beta \quad (5)$$

gdzie C to całkowite stężenie soli. Stężenie nie zhydrolizowanych cząstek jest natomiast równe:

$$[A^-] = C - \beta C = C(1 - \beta) \quad (6)$$

Podstawiając równania 5 i 6 do wyrażenia na stałą hydrolizy 3 otrzymamy:

$$K_h = \frac{(C\beta)^2}{C(1-\beta)}$$
$$K_h = \frac{C\beta^2}{1-\beta} \quad (7)$$

Dla  $\beta \ll 0,01$  mianownik w uzyskanym wyrażeniu jest bliski jedności, można więc zapisać:

$$K_h = C\beta^2 \quad (8)$$

Stąd równanie na stopień hydrolizy przyjmuje postać:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

Po uwzględnieniu zależności 4 otrzymujemy:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}} \quad (9)$$

Teraz kolej na obliczenie pH. Jeżeli stopień hydrolizy jest mały to możemy założyć, że stężenie nie zhydrolizowanych jonów jest równe całkowitemu stężeniu soli.

$$[A^-] = C \quad (10)$$

Po podstawieniu równania 10 do wyrażenia 3 otrzymamy:

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C} \quad (11)$$

Z iloczynu jonowego wody wiemy, że:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad i \quad K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

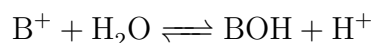
otrzymujemy:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^2}{C}$$
$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{K_w^2}{[H^+]^2 C}$$

A więc

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}} \quad (12)$$

2. Sól *mocnego* kwasu i *słabej* zasady – reakcji z wodą ulega kation słabej zasady.



W reakcji powstaje niezdysoncjowana słaba zasada i jon wodorowy. Odczyn roztworu jest więc kwaśny. Kilka przykładów tak zbudowanych soli:  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ .

Postępując analogicznie jak w poprzednim przypadku otrzymujemy równania:

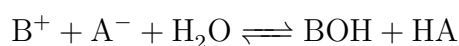
$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (13)$$

$$K_h = \frac{C\beta^2}{1-\beta} \quad (14)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}} \quad (15)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}} \quad (16)$$

3. Sól *słabego* kwasu i *słabej* zasady – w tym przypadku z wodą reaguje zarówno część kwasowa jak i zasadowa soli. Zatem pH może przybrać dowolny odczyn, z zależności od wartości stałych dysocjacji powstających w reakcji słabego kwasu i słabej zasady.



Wyrażenie opisujące stan równowagi tej reakcji ma postać:

$$K = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-][H_2O]}$$

Po przeniesieniu stężenia wody na lewą stronę równania otrzymujemy wyrażenie na stałą hydrolizy:

$$K_h = K \cdot [H_2O] = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} \quad (17)$$

Mnożymy licznik i mianownik po prawej stronie równania razy iloczyn jonowy wody, aby uwzględnić stężenia jonów  $H^+$  i  $OH^-$ .

$$K_h = \frac{[BOH][HA][H^+][OH^-]}{[B^+][A^-][H^+][OH^-]}$$

Po odpowiednim pogrupowaniu wyrażań, równanie staje się bardziej czytelne:

$$K_h = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} \cdot \frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} \cdot [H^+][OH^-]$$

Łatwo zauważyć, że poszczególne części równania są odpowiednio równe odwrotności stałej dysocjacji kwasu

$$\frac{[HA]}{[A^-][H^+]} = \frac{1}{K_a}$$

odwrotności stałej dysocjacji zasady

$$\frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} = \frac{1}{K_b}$$

oraz iloczynowi jonowemu wody

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

Po podstawieniu tych wyrażań do równania otrzymujemy:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (18)$$

Teraz wyznaczmy równanie na stopień hydrolizy soli. W tym celu czynimy podobne założenia jak poprzednio. Z ogólnego równania na stopień hydrolizy wiemy, że:

$$[HA] = [BOH] = \beta \cdot C$$

Wiemy również, że stężenia nie zhydrolizowanych soli są równe:

$$[A^-] = [B^+] = C(1 - \beta)$$

Po podstawieniu tych założeń do równania 17 otrzymujemy:

$$K_h = \frac{\beta^2 \cdot C^2}{C^2(1 - \beta)^2}$$

$$K_h = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2}$$

Można więc obliczyć stopień dysocjacji:

$$\sqrt{K_h} = \frac{\beta}{(1 - \beta)} \quad / \cdot (1 - \beta)$$

$$\begin{aligned}
\beta &= \sqrt{K_h} - \beta\sqrt{K_h} \\
\beta + \beta\sqrt{K_h} &= \sqrt{K_h} \\
\beta(1 + \sqrt{K_h}) &= \sqrt{K_h} \\
\beta &= \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}}
\end{aligned} \tag{19}$$

Dla małych wartości stałej hydrolizy możemy założyć, że mianownik równania jest bliski jedności. Dodatkowo, po uwzględnieniu równania 18, otrzymujemy:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \tag{20}$$

W powyższym równaniu nie ma wartości stężenia soli, wynika stąd, że stopień hydrolizy nie zależy od początkowego stężenia soli.

Aby obliczyć pH skorzystamy ponownie ze wzoru 17. Możemy założyć, że stężenia zhydrolizowanych cząsteczek są równe

$$[HA] = [BOH]$$

Ponieważ sól zdysocjowana jest całkowicie na jony, a hydroliza przebiega w niewielkim stopniu możemy założyć, że stężenie nie zhydrolizowanych jonów jest równe całkowitemu stężeniu soli.

$$[A^-] = [B^+] = C$$

Podstawiając te wartości do równania 17 otrzymujemy:

$$K_h = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} = \frac{[HA]^2}{C^2} = \frac{[BOH]^2}{C^2} \tag{21}$$

Korzystając z równania 18 możemy napisać:

$$\begin{aligned}
\frac{[HA]^2}{C^2} &= \frac{[BOH]^2}{C^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \\
[HA] &= [BOH] = C \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}
\end{aligned} \tag{22}$$

Aby rozwiązać uzyskane równanie spróbujemy podstawić [BOH] wartością obliczoną z równania stanu równowagi:

$$K_h = \frac{[B^+]}{[BOH][H^+]} \quad i \quad K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad i \quad [B^+] = C$$

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

A więc

$$[BOH] = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{C}{[H^+]}$$

Podstawiając to do równania 22 otrzymujemy:

$$\frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{C}{[H^+]} = C \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{K_b \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}}$$

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_w^2}}{\sqrt{K_b^2 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w^2}{K_b^2 \cdot \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad (23)$$

Uzyskane równanie pokazuje nam, że pH roztworu omawianej soli nie zależy od jej stężenia ale od wartości stałych dysocjacji kwasu i zasady tworzących tę sól.