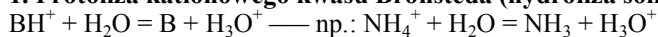


Protolityczne równowagi w roztworach soli (hydroliza soli).

W roztworach wodnych soli zachodzą równowagowe reakcje przenoszenia protonów od kationowych kwasów Brönsteda do cząsteczek wody lub od cząsteczek wody do anionowych zasad Brönsteda. Woda spełnia więc, w zależności od rodzaju rozpuszczonej soli, rolę kwasu lub zasady, lub obie role jednocześnie. Reakcje protolizy kationowych kwasów lub anionowych zasad Brönsteda z wodą nazywano dotychczas reakcjami hydrolizy.

1. Protoliza kationowego kwasu Brönsteda (hydroliza soli słabej zasady i mocnego kwasu):



Przy założeniach, że stopień protolizy kationowego kwasu jest niewielki, oraz że można pominąć autoprotolizę wody, $[\text{B}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ oraz $[\text{BH}^+] \approx c$ (z dobrym przybliżeniem stężenie soli), a wtedy:

$$K'_a = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_a \cdot c}$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \sqrt{K'_a \cdot c})$$

lub

$$\text{pH} = 0,5 \cdot \text{p}K'_a - \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) - 0,5 \cdot \log(c)$$

Stopień protolizy soli zawierającej kationowy kwas Brönsteda wynosi:

$$\beta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{[\text{B}]}{c} \approx \sqrt{\frac{K'_a}{c}}$$

Stałą protolizy soli można wyrazić przez jej stopień protolizy wzorem identycznym z prawem rozcieńczeń Ostwalda: $[\text{B}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = c\beta$ oraz $[\text{BH}^+] = c(1-\beta)$

$$K'_a = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{(c\beta)^2}{c(1-\beta)} = \frac{c \cdot \beta^2}{1-\beta}$$

Przykład 1

Obliczyć pH, stopień hydrolizy oraz stężenie amoniaku w 0,0500 M NH_4Cl . Jak zmieni się pH i stopień hydrolizy tego roztworu, jeśli do 500 cm^3 tego roztworu dodamy 0,200 mola LiNO_3 (założyć, że objętość nie uległa zmianie)?

Dla siły jonowej $i=0,0500$ M – $\text{p}K_{\text{BH}^+}=9,077$, $f_{\text{H}_3\text{O}^+}=0,8284$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{\text{BH}^+} \cdot c} = \sqrt{8,375 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0500} = 6,471 \cdot 10^{-6}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,8284 \cdot 6,471 \cdot 10^{-6} = 5,361 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,27$$

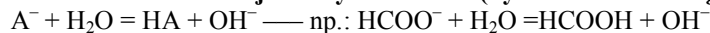
$$\beta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{[\text{B}]}{c} = \frac{6,471 \cdot 10^{-6}}{0,05} = 1,29 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \beta \cdot c = 1,29 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0500 = 6,45 \cdot 10^{-6}$$

Analogiczne obliczenia dla siły jonowej 0,450 M dają $\text{pH}=5,25$ i $\beta=1,54 \cdot 10^{-4}$. Widać więc, że jeśli stężenie początkowe hydrolizującej soli nie jest skrajnie niskie, to wpływ siły jonowej na pH roztworu po dodaniu soli można

zaniedbać, ale stopień hydrolizy i stężenie równowagowe amoniaku, które zmienia się proporcjonalnie do stopnia hydrolizy różnią się już około 20%.

2. Protoliza anionowej zasady Brønsteda (hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady):



Analogicznie przy założeniach, że stopień protolizy anionowej zasady jest niewielki, oraz że można pominąć autoprotolizę wody, $[HA]=[OH^-]$ oraz $[A^-] \approx c$ (z dobrym przybliżeniem stężenie soli), a wtedy:

$$\frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K'_w}{K'_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K'_w}{K'_a} \cdot c}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K'_w}{[OH^-]} = \frac{K'_w}{\sqrt{\frac{K'_w}{K'_a} \cdot c}} = \sqrt{\frac{K'_w \cdot K'_a}{c}}$$

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log\left(f_{H_3O^+} \cdot \sqrt{\frac{K'_w \cdot K'_a}{c}}\right)$$

lub

$$pH = 0,5 \cdot (pK'_w + pK'_a) - \log(f_{H_3O^+}) + 0,5 \cdot \log(c)$$

Stopień protolizy soli zawierającej anionową zasadę Brønsteda:

$$\beta = \frac{[OH^-]}{c} \approx \sqrt{\frac{K'_w}{K'_a \cdot c}}$$

$$[HA]=[OH^-]=\beta \cdot c \quad \text{oraz} \quad [A^-]=c(1-\beta)$$

$$\frac{K'_w}{K'_a} = \frac{c \cdot \beta^2}{1-\beta}$$

Przykład 2

Obliczyć pH, stężenie powstałego w wyniku hydrolizy kwasu octowego i stopień hydrolizy 0,1500 M octanu sodu CH_3COONa .

Siła jonowa $I=0,150$ M. Dla tej siły jonowej $pK_a=4,532$, $pK_w=13,778$, a $f_{H_3O^+}=0,7687$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_a}{c} \cdot K'_w} = \sqrt{\frac{2,938 \cdot 10^{-5} \cdot 1,667 \cdot 10^{-14}}{0,15}} = 1,807 \cdot 10^{-9}$$

$$a_{H_3O^+}=0,7687 \cdot 1,807 \cdot 10^{-9}=1,389 \cdot 10^{-9}$$

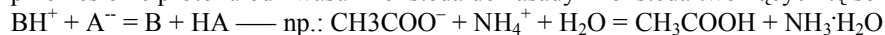
pH=8,86

$$\beta = \sqrt{\frac{K'_w}{K'_a \cdot c}} = \sqrt{\frac{1,667 \cdot 10^{-14}}{2,938 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15}} = 6,15 \cdot 10^{-5}$$

$$[CH_3COOH] = \beta \cdot c = 6,15 \cdot 10^{-5} \cdot 0,150 = 9,22 \cdot 10^{-6}$$

3. Jednoczesna protoliza kationowego kwasu i anionowej zasady Brönsteda (hydroliza soli słabego kwasu i słabej zasady).

W roztworze wodnym takiej soli zachodzą jednocześnie reakcje obu typów, które można zapisać jako przeniesienie protonu od kwasu Brönsteda do zasady Brönsteda tworzących tę sól:



$$\frac{[\text{B}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{BH}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{K'_w}{K'_{\text{HA}} \cdot K'_B}$$

$$[\text{B}] = [\text{HA}] = c\beta \quad \text{oraz} \quad [\text{BH}^+] = [\text{A}^-] = c(1-\beta)$$

$$\frac{K'_w}{K'_{\text{HA}} \cdot K'_B} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}$$

$$\beta \approx \sqrt{\frac{K'_w}{K'_{\text{HA}} \cdot K'_B}} = \sqrt{\frac{K'_{\text{BH}^+}}{K'_{\text{HA}}}}$$

Hydrolizująca sól tego typu ma pH dość bliskie pH czystej wody przy tej sile jonowej roztworu, a można je policzyć ze stosunku stężeń jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ otrzymanych z równowag dysocjacyjnych kwasu i zasady występujących z lewej strony równania hydrolizy:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K'_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}}{K'_{\text{BH}^+} \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K'_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K'_w} = \frac{K'_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}}{K'_B \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}}$$

$[\text{HA}] \approx [\text{B}]$ oraz $[\text{A}^-] \approx [\text{BH}^+]$ (pomijając w obu przypadkach znikome różnice wynikające z najczęściej nierównych sobie stałych dysocjacji kwasów Brönsteda występujących po obu stronach równania hydrolizy), a więc:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K'_w \cdot K'_{\text{HA}}}{K'_B} = \frac{K'_{\text{HA}}}{K'_{\text{BH}^+}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{\text{HA}} \cdot K'_{\text{BH}^+}}$$

czyli stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ jest równe pierwiastkowi z iloczynu warunkowych stałych kwasowości kwasów Brönsteda występujących po obu stronach równania hydrolizy.

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \sqrt{K'_{\text{HA}} \cdot K'_{\text{BH}^+}}\right)$$

lub

$$\text{pH} = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + 0,5 \cdot (\text{p}K'_{\text{HA}} + \text{p}K'_{\text{BH}^+})$$

Przykład 3

Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,100 M octanu metyloamoniowego $\text{CH}_3\text{COONH}_3\text{CH}_3$.

Siła jonowa $I=0,100 \text{ M}$. Dla tej siły jonowej $\text{p}K_{\text{AH}}=4,556$, $\text{p}K_{\text{BH}^+}=10,428$, $\text{p}K_{\text{w}}=13,801$, a $f_{\text{H}_3\text{O}^+}=0,7903$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{\text{HA}} \cdot K'_{\text{BH}^+}} = \sqrt{2,789 \cdot 10^{-5} \cdot 3,733 \cdot 10^{-11}} = 3,221 \cdot 10^{-8}$$

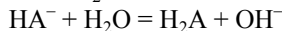
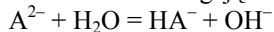
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,7903 \cdot 3,221 \cdot 10^{-8} = 2,546 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,59$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K'_{\text{BH}^+}}{K'_{\text{HA}}}} = \sqrt{\frac{3,733 \cdot 10^{-11}}{2,789 \cdot 10^{-5}}} = 1,16 \cdot 10^{-3}$$

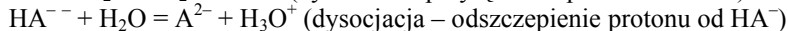
4. Protoliza anionów kwasów wieloprotonowych (hydroliza soli kwasów wieloprotonowych)

Protolizie ulegają też aniony kwasów wieloprotonowych (nie będące amfolitami), np.:



Zazwyczaj stopień hydrolizy jest znacznie większy dla pierwszego etapu, bowiem A^{2-} jest silniejszą zasadą niż HA^- . Poza tym jony OH^- powstające w pierwszym etapie dodatkowo przesuwają równowagę drugiego etapu w lewo. W ogromnej większości przypadków można więc w obliczeniach pominąć nie tylko autoprotolizę wody, ale również drugi etap protolizy – wówczas można **obliczenia prowadzi się identycznie jak w przypadku protolizy anionowych zasad**.

Nieco bardziej komplikuje się protoliza wodorosoli. Wodorooaniony są protolitami – mogą więc ulegać zarówno hydrolizie jak i dysocjacji:

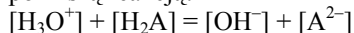


Równowagi w tym przypadku opisują obie stałe dysocjacji kwasu Brönsteda:

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K'_{\text{w}}}{K'_{\text{a1}}}$$

$$\frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = K'_{\text{a2}}$$

Problem można rozwiązać w oparciu o uproszczony bilans materiałowy (znowu pomijamy autoprotolizę wody) – stężenie cząstek, które proton przyjęły musi być równe stężeniu cząstek, które proton oddały. Proton został przyjęty przez anion HA^- z utworzeniem H_2A oraz cząsteczkę H_2O z utworzeniem kationu H_3O^+ ; proton został oddany przez cząsteczkę H_2O z utworzeniem anionu OH^- oraz przez jon HA^- z utworzeniem anionu A^{2-} , co można zapisać poniższą reakcją:



Jeżeli stopnie dysocjacji i hydrolizy są niewielkie to można przyjąć, że stężenie soli c jest z dobrym przybliżeniem równe $[\text{HA}^-]$. Z pierwszej równowagi zapisanej powyżej wyznaczamy $[\text{H}_2\text{A}]$, a z drugiej - $[\text{A}^{2-}]$, wyrażając je przez $[\text{HA}^-]$ (które przybliżamy stężeniem soli), $[\text{H}_3\text{O}^+]$, znane stałe kwasowości oraz iloczyn jonowy wody.

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{K'_{\text{w}}}{K'_{\text{a1}}} \cdot \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c}{K'_{\text{a1}}}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K'_{\text{a2}} \cdot c}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Po podstawieniu tych wielkości do równania $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^{2-}]$ otrzymamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c}{K'_{\text{a1}}} = \frac{K'_{\text{w}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K'_{\text{a2}} \cdot c}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{c}{K'_{\text{a1}}} \right) = K'_{\text{w}} + K'_{\text{a2}} \cdot c$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K'_{a1} \cdot (K'_w + K'_{a2} \cdot c)}{K'_{a1} + c}}$$

Teraz czas na dalsze uproszczenia. Jeśli $c \gg K_{a1}$ (wtedy $K_{a1} + c \approx K_{a1}$) oraz $K_{a2} \cdot c \gg K_w$ (wtedy $K_w + K_{a2} \cdot c \approx K_{a2} \cdot c$) to stężenie jonów H_3O^+ można obliczyć ze wzoru

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}}$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}})$$

lub

$$\text{pH} = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + 0,5 \cdot (\text{p}K'_{a1} + \text{p}K'_{a2})$$

$$\beta = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} \approx \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}}$$

Obliczenia stężenia jonów hydroniowych i stopnia hydrolizy wodorosoli prowadzi się wg równań analogicznych do tych używanych przy hydrolizie soli słabych kwasów i słabych zasad.

Przykład 4

Obliczyć pH 0,0500 M i stopień hydrolizy wodorowęglanu sodu.

Siła jonowa $I=0,0500$ M. Dla tej siły jonowej $\text{p}K_{a1}=6,184$ $\text{p}K_{a2}=9,998$, a $f_{\text{H}_3\text{O}^+}=0,8284$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}} = \sqrt{6,546 \cdot 10^{-7} \cdot 1,005 \cdot 10^{-10}} = 8,1096 \cdot 10^{-9}$$

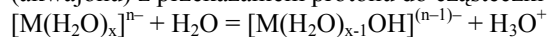
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,8284 \cdot 8,196 \cdot 10^{-8} = 6,718 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,17$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}} = \sqrt{\frac{1,005 \cdot 10^{-10}}{6,546 \cdot 10^{-7}}} = 1,24 \cdot 10^{-2}$$

5. Protoliza soli zawierających małe uwodnione wieloładunkowe kationy metali (akwajony).

Roztwory soli zawierających wieloładunkowe kationy metali pochodzące od słabych zasad wykazują dość niskie pH, najczęściej jednak nie obserwuje się wypadania osadów wodorotlenków, pomimo że ich iloczyny rozpuszczalności są bardzo małe. Zakwaszenie roztworu można opisać jako protolizę kationowego kwasu Brönsteda (akwajonu) z przekazaniem protonu do cząsteczki wody (M oznacza metal):



Protoliza tych jonów może zachodzić wielostopniowo. Obecność w roztworze jonu hydroniowego powstrzymuje jednak dalsze etapy protolizy, jeśli stałe kwasowości dość znacznie różnią się od siebie. Do celów obliczeniowych można uznać, że protoliza praktycznie zatrzymuje się na pierwszym etapie. **Obliczenia prowadzi się identycznie, jak dla kationowych kwasów Brönsteda**, jeżeli znamy stałą kwasowości hydratowanego kationu (*należy w tym miejscu podkreślić, że często stałe te mają charakter stałych pozornych, których wartości wyznacza się tak, by odtwarzały w miarę prawidłowo pH roztworu ponieważ zdarza się, że dwie pierwsze stałe kwasowości akwajonów są dość bliskie sobie*). Stałe kwasowości najmniejszych akwajonów są większe od typowych kwasów karboksylowych, a im mniejszy jest kation tym stała kwasowości jest większa.

Porównajmy teraz wzory pozwalające obliczyć stężenie jonów hydroniowych roztworów buforowych zawierających dany typ soli oraz podczas hydrolizy tych soli (c bez indeksu dolnego oznacza stężenie soli, c_B oznacza stężenie słabej zasady, c_{HA} - słabego kwasu, X^- oznacza anion pochodzący od mocnego kwasu, a M^+ oznacza kation pochodzący od mocnej zasady).

Typ soli	Roztwór buforowy	Hydroliza	Stożek hydroliza
BH^+X^- (np.: NH_4Cl)	$[H_3O^+] = K'_{BH^+} \cdot c \cdot \frac{1}{c_B}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{BH^+} \cdot c}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{BH^+}}{c}}$
A^-M^+ (np.: CH_3COONa)	$[H_3O^+] = \frac{K'_{HA}}{c} \cdot c_{HA}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_{AH} \cdot K'_w}{c}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_w}{K'_{AH} \cdot c}}$
$*BH^+A^-$ (np.: CH_3COONH_4)	-	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{HA} \cdot K'_{BH^+}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{BH^+}}{K'_{HA}}}$
$*M^+HA^-$ (np.: $NaHCO_3$)	-	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}}$

**tylko hydroliza soli.*

Zadania do rozdziału 7 – hydroliza– z korektą z dnia 23.04.2007

1. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,200 M roztworu NH_4NO_3 .
2. Obliczyć stężenie amoniaku w roztworze NH_4Cl o sile jonowej 0,0500 M.
3. Zmieszano $50,0 \text{ cm}^3$ 0,300 M roztworu amoniaku z 100 cm^3 0,150 M roztworu kwasu jodowodorowego HI. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
4. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,100 M roztworu azydku sodu NaN_3 .
5. Obliczyć stężenie kwasu octowego w roztworze CH_3COONa o sile jonowej 0,250 M.
6. Zmieszano 160 cm^3 0,150 M roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z $80,0 \text{ cm}^3$ 0,300 M roztworu HBr. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
7. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,150 M roztworu mrówczanu sodu HCOONa .
8. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,200 M roztworu mrówczanu amonu HCOONH_4 .
9. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,0500 M roztworu K_2CO_3 .
10. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,2500 M roztworu KHCO_3 .
11. W roztworze zawierającym identyczne stężenia molarne NH_4Br i KCl siła jonowa wynosi 0,600 M. Jakie jest pH i stopień hydrolizy bromku amonu w tym roztworze?
12. Obliczyć jak zmieni się pH i stopień hydrolizy jeśli 200 cm^3 0,0500 M roztworu benzoianu sodu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ odparowano do objętości $50,0 \text{ cm}^3$.

Odpowiedzi:

- | | | |
|---|--|---|
| 1. $\text{pH}=4,96$, $\beta=7,22 \cdot 10^{-5}$; | 2. $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]=6,47 \cdot 10^{-6}$; | 3. $\text{pH}=5,12$; |
| 4. $\text{pH}=8,74$, $\beta=6,93 \cdot 10^{-5}$; | 5. $[\text{CH}_3\text{COOH}]=1,19 \cdot 10^{-5}$; | 6. $\text{pH}=5,12$; (to nie jest pomyłka) |
| 7. $\text{pH}=8,32$, $\beta=1,80 \cdot 10^{-5}$; | 8. $\text{pH}=6,33$, $\beta=1,68 \cdot 10^{-3}$; | 9. $\text{pH}=11,28$, $\beta=0,0489$; |
| 10. $\text{pH}=8,06$, $\beta=0,0138$; | 11. $\text{pH}=8,4,86$, $\beta=6,41 \cdot 10^{-5}$; | |
| 12. $\text{pH}_1=8,36$, $\beta_1=5,56 \cdot 10^{-5}$, $\text{pH}_2=8,62$, $\beta_2=2,77 \cdot 10^{-5}$, pH wzrośnie o 0,26 jednostki, stopień hydrolizy zmniejszy się dwukrotnie; | | |