

Acidobazické rovnováhy

Hydrolyza solí

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování solí ve svých vodných roztocích; žáci se seznámí s jednou se základních chemických reakcí – hydrolyzou – a s důsledky jejího průběhu pro pH vodných roztoků solí, naučí se odhadnout a zdůvodnit hodnotu pH solí na základě původu protolytů, z nichž daná sůl pocházela, naučí se dále výpočtům pH hydrolyzovatelných solí (lze poukázat i na praktické využití hydrolyzovatelných solí při tvorbě ústojných roztoků (= pufrů = tlumivých roztoků))

Klíčová slova: hydrolyza, sůl, silná kyselina a zásada, slabá kyselina a zásada, hydrolytická konstanta, pH

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

15–20 min

Obtížnost:

střední

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Úkol Pomocí sondy pH změřit hodnotu pH více různých vodných roztoků solí a srovnat s vypočítanou hodnotou pH a s hodnotou pH pomocí universálního indikátorového pH-papírku.

- Cíl**
- Seznámit se s principem chemických reakcí, kterými se soli nejčastěji získávají.
 - Pochopit chování solí při rozpouštění ve vodném prostředí, proces elektrolytické disociace. Uvědomit si, že soli, které jsou ve vodě rozpustné, se chovají jako silné elektrolyty, což znamená 100% disociaci před dosažením součinu rozpustnosti.
 - Naučit se zapsat disociační rovnováhy, které se ustavují ve vodných roztocích solí.
 - Umět poukázat na změny hodnot pH vodných roztoků solí, ke kterým dochází na základě probíhající hydrolyzy iontů, které do roztoku přešly při elektrolytické disociaci během rozpouštění solí.
 - Umět vypočítat pH hydrolyzovatelných solí všech typů dle jejich původu.

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, pH-elektroda Vernier, laboratorní váhy

Laboratorní technika: pipeta ($V = 20 \text{ ml}$), 6x odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$), držák pH elektrody (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek, váženky nebo hodinová skla, laboratorní lžička, násypka nebo filtrační nálevka

Chemikálie: vodné roztoky solí – NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CH_3COONa , NaHSO_3 , Na_2SO_3 $c_{(\text{sol})} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, destilovaná H_2O

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

NH_4Cl : **H-věty** **H302** Zdraví škodlivý při požití.

H319 Způsobuje vážné podráždění očí.

P-věty **P261** Zamezte vdechování prachu/dýmu/plynu/mlhy/par/aerosolů.

P305 + P351 + P338 Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.

R-věty **R22** Zdraví škodlivý při požití.

R36 Dráždí oči.

Na_2CO_3 : **H-věty** **H319** Způsobuje vážné podráždění očí.

R-věty **R36** Dráždí oči.

P-věty **P260** Nevdechujte prach.

P313 Vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P305+P351+P338 Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.



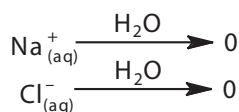
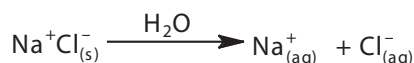
Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Na_2SO_3 :	H-věty H319 Způsobuje vážné podráždění očí. EUH031 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. H302 Zdraví škodlivý při požití. H315 Dráždí kůži. H319 Způsobuje vážné podráždění očí. R-věty R31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. R22 Zdraví škodlivý při požití. R31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. R36/38 Dráždí oči a kůži. P-věty P305+P351+P338 Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování. P313 Vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření. P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.	
NaHSO_3 :	R-věty R 22 Zdraví škodlivý při požití. R 31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami. S-věty S 2 Uchovávejte mimo dosah dětí. S 25 Zamezte styku s očima S 46 Při požití okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení.	
NaHCO_3 :	Není nebezpečnou látkou ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb.	
NaCl :	Není nebezpečnou látkou ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb.	
CH_3COONa	Není nebezpečnou látkou ve smyslu zákona č. 356/2003 Sb.	

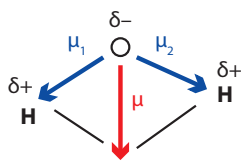
Teoretický úvod Běžně víme, že vodné roztoky kyselin či zásad podléhají elektrolytické disociaci, při které se do roztoku generují ionty ovlivňující hodnoty pH, tedy oxoniový kation $(\text{H}_3\text{O})^+_{(\text{aq})}$ a hydroxidový anion $(\text{OH})^-_{(\text{aq})}$. Podle toho, který z iontů ve vodném roztoku dominuje, se posouvají hodnoty pH do kyselé či bazické oblasti hodnot pH.

Je nezbytné si uvědomit, že existují i soli, které ve vodném roztoku nejsou neutrální, nemají tedy pH rovno 7, ale mají hodnotu pH posunutou mimo oblast neutrality. Soli obecně považujeme za silné elektrolyty. Před dosažením součinu rozpustnosti tedy disociují úplně. V nenasycených či nasycených vodných roztocích lze tedy disociaci považovat za 100%.

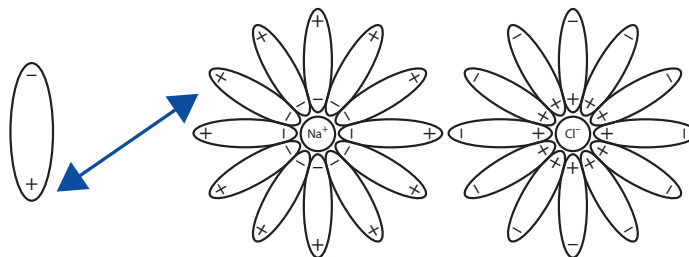
Ionty přecházející do roztoku se od sebe liší svým chováním vůči rozpouštědлу, nejčastěji tedy vůči molekulám H_2O . Některé s molekulami H_2O přímo nereagují, pouze podléhají solvataci na bázi Van der Waalsovských sil. H_2O je molekulou silně polární (**obr. 1**), s výraznými parciálními náboji, tedy s jasným těžištěm kladného a záporného náboje. Dle náboje iontu se molekuly H_2O zorientují a na základě interakcí permanentní dipól – ion obklopují částici iontu (**obr. 2**). Toto chování je charakteristické pro ionty pocházející ze silných protolytů (např. $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $(\text{NO}_3)^-_{(\text{aq})}$, $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$). Proces rozpouštění soli naznačuje následující rovnice elektrolytické disociace chloridu sodného ve vodě. Na následujících schématech je naznačena nulová reaktivita s molekulami H_2O :



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí



obr.1. Molekula H_2O s naznačeným vektorem dipólového momentu a se schematickým znázorněním molekuly s vyznačenými těžišti elektrických nábojů v rámci molekuly.

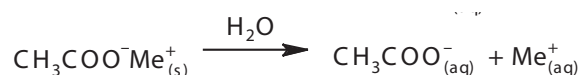


obr.2. Solvatované ionty $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ a $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ pocházející ze silných protolytů, hydrolyze nepodléhající.

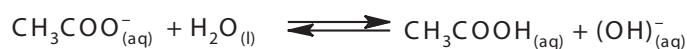
Druhá skupina iontů se chová ve vodných roztocích naprosto odlišně. Co se reaktivity týče, nezůstávají vůči molekulám H_2O apatické, naopak s molekulami vody přímo reagují. Reakce těchto iontů s H_2O se nazývá **hydrolyza**. V průběhu hydrolyzy dochází k výměně vodíkového protonu mezi ionty a molekulami H_2O . V důsledku této reakce se do vodného roztoku generují ionty ovlivňující jeho pH, tedy ionty oxoniové (H_3O^+) či hydroxidové (OH^-). To, které ionty to budou, závisí na typu iontu, nebo možná lépe na síle protolytu, ze kterého příslušný ion vzešel. Jednoznačně platí, že se tímto způsobem chovají ionty pocházející ze slabých protolytů (slabých kyselin i slabých zásad).

Pro slabé protolyty platí, že jejich disociační schopnost je výrazně nižší než 100 %, mnohdy se pohybuje (při běžně používaných molárních koncentracích) pouze v jednotkách procent. Lze tedy předpovědět, že v jejich roztoku budou současně koexistovat jak disociovaná, tak nedisociovaná forma daného slabého protolytu.

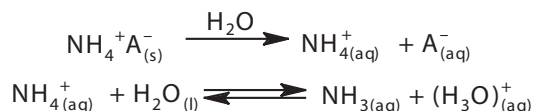
Pokud se do vodného roztoku prostřednictvím soli dostane ion, který svým původem pochází ze slabé kyseliny, musí se rozběhnout chemická reakce, která povede ke splnění podmínky současné existence disociované i nedisociované formy. Princip znázorňuje následující chemická rovnice.



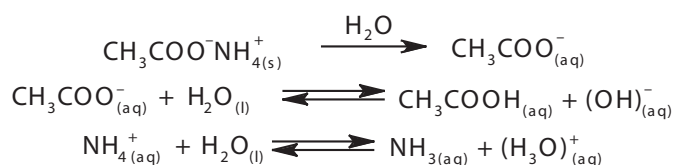
Pro ion pocházející ze slabé kyseliny:



K ekvivalentnímu jevu dochází i při elektrolytické disociaci solí obsahující kation pocházející ze slabé zásady. I v tomto případě bude probíhat v soustavě chemická reakce vedoucí k vytvoření nedisociované formy původní slabé zásady, ze které příslušný ion vzešel. Probíhající děje elektrolytické disociace i následné hydrolyzy ukazují následující chemické rovnice.

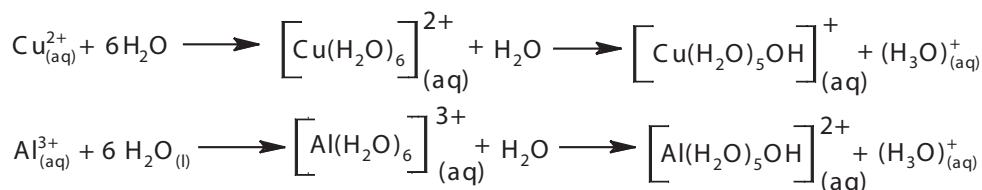


V roztocích solí slabé kyseliny i slabé zásady potom hydrolyze podléhají oba ionty. Do roztoku takových solí se generují oba ionty ovlivňující pH roztoků



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

pozn.: Poněkud jiným způsobem se chová skupina iontů, které s vodou, jež se může chovat jako ligand, tvoří odpovídající aquakomplexy. Příkladem můžou být následující kationty $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ a $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$. Jejich chování vystihují následující schémata:



pH roztoků hydrolyzovatelných solí

Z předcházejícího textu je zřejmé, že soli lze dle původu rozdělit do čtyřech kategorií.

1. soli silné kyseliny a silné zásady
2. soli slabé kyseliny a silné zásady
3. soli silné kyseliny a slabé zásady
4. soli slabé kyseliny a slabé zásady

ad 1)

Vzhledem k tomu, že ani jeden z iontů, které přecházejí do roztoku při disociaci těchto solí, nepodléhá hydrolyze, pH roztoků těchto solí zůstává beze změny v oblasti neutrality. Lze zapsat následující relaci pro pH

$$\begin{aligned}[(\text{H}_3\text{O})^+] &= [(\text{OH})^-] \\ K_v &= [(\text{H}_3\text{O})^+] \cdot [(\text{OH})^-] = [(\text{H}_3\text{O})^+]^2 \Rightarrow [(\text{H}_3\text{O})^+] = \sqrt{K_v} \\ \text{pH} &= -\log[(\text{H}_3\text{O})^+] = -\log\sqrt{K_v} = \frac{1}{2} \text{p}K_v = \frac{1}{2} \cdot 14 = 7 \\ \text{pH} &= 7\end{aligned}$$

ad 2)

Hydrolyze podléhá anion pocházející ze slabé kyseliny. V soustavě se ustavuje následující rovnováha



Tuto lze popsat příslušnou rovnovážnou konstantou

$$K_c = \frac{[\text{HA}] \cdot [(\text{OH})^-]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Koncentraci vody lze považovat vzhledem k výraznému nadbytku za konstantní. Výraz lze upravit a získat hydrolytickou konstantu $K_{h,A}$

$$K_{h,A} = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}] \cdot [(\text{OH})^-]}{[\text{A}^-]}$$

Z výrazu výše je jasné, že se nejedná o nic jiného než konstantu bazicity konjugované báze slabé kyseliny, a musí platit následující relace mezi příslušnými konstantami

$$K_{h,A} \cdot K_{HA} = \frac{[\text{HA}] \cdot [(\text{OH})^-]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{A}^-] \cdot [(\text{H}_3\text{O})^+]}{[\text{HA}]} = [(\text{H}_3\text{O})^+] \cdot [(\text{OH})^-] = K_v$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Pro hydrolytickou konstantu potom dostáváme

$$K_{h,A} = \frac{K_v}{K_{HA}}$$

Nyní je třeba si uvědomit několik důležitých skutečností. Jestliže se jedná o jednosytnou kyselinu, musí platit, že $[(OH)^-] = [HA]$, dále je třeba vnímat, že hydrolyza aniontu pocházejícího ze slabé kyseliny je povětšinou velice nízká, a lze tedy zanedbat změnu koncentrace soli v průběhu hydrolyzy, tedy $c_{MeA} \approx [A^-]$. Dosazením do definičního vztahu pro hydrolytickou konstantu na předchozí straně dostaneme

$$K_{h,A} = \frac{[(OH)^-]^2}{c_{MeA}}$$

Úpravou tohoto výrazu dostaneme následující výraz

$$K_{h,A} \cdot c_{MeA} = [(OH)^-]^2$$

jestliže je iontový produkt H_2O definován následovně

$$K_v = [(H_3O)^+] \cdot [(OH)^-]$$

Nyní si upravíme výše uvedený vztah tak, abychom osamostatnili rovnovážnou molární koncentraci oxoniového kationtu.

$$[(H_3O^+)]^2 = \frac{K_v^2}{[(OH)^-]^2} = \frac{K_v^2}{K_{h,A} \cdot c_{MeA}} = \frac{K_v^2}{\frac{K_v}{K_{HA}} \cdot c_{MeA}} = \frac{K_v^2 \cdot K_{HA}}{K_v \cdot c_{MeA}} = \frac{K_v \cdot K_{HA}}{c_{MeA}}$$

Finální úprava již spočívá pouze v zlogaritmování příslušné rovnice

$$\begin{aligned} -\log[(H_3O)^+] &= -\log \sqrt{\frac{K_v \cdot K_{HA}}{c_{MeA}}} = -\log \frac{K_v^{\frac{1}{2}} \cdot K_{HA}^{\frac{1}{2}}}{c_{MeA}^{\frac{1}{2}}} = \\ &= -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_{HA} + \frac{1}{2} \log c_{MeA} = \frac{1}{2} pK_v + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \log c_{MeA} \end{aligned}$$

Výsledný tvar rovnice pro výpočet pH hydrolyzovatelných solí slabých jednosytných kyselin a silných zásad má potom tvar

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \log c_{MeA}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

ad 3)

Hydrolyze podléhá kation pocházející ze slabé zásady. V soustavě se ustavuje následující rovnováha



Tuto lze popsat příslušnou rovnovážnou konstantou

$$K_c = \frac{[\text{B}] \cdot [(\text{H}_3\text{O})^{+}]}{[(\text{BH})^{+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Koncentraci vody lze vzhledem k výraznému nadbytku považovat za konstantní. Výraz lze upravit a získat hydrolytickou konstantu $K_{h,B}$

$$K_{h,B} = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{B}] \cdot [(\text{H}_3\text{O})^{+}]}{[(\text{BH})^{+}]}$$

I zde platí následující relace mezi K_v , K_B a $K_{h,B}$

$$K_{h,B} = \frac{K_v}{K_B}$$

Nyní je třeba si uvědomit několik důležitých skutečností. Jestliže se jedná o jednosytnou zásadu, bude platit následující rovnost mezi rovnovážnou koncentrací oxoniového kationu a slabé báze vzniklé při hydrolyze $[(\text{H}_3\text{O})^{+}] = [\text{B}]$; současně je třeba vnímat, že hydrolyza kationu pocházejícího ze slabé zásady je povětšinou velice nízká, a lze tedy zanedbat změnu koncentrace soli v průběhu hydrolyzy, platí tedy $c_{\text{BHA}} \approx [\text{BH}^{+}]$. Dosazením do definičního vztahu pro hydrolytickou konstantu dostaneme

$$K_{h,B} = \frac{[(\text{H}_3\text{O})^{+}]^2}{c_{\text{BHA}}}$$

Následujícími úpravami získáme výsledný tvar pro přibližnou hodnotu pH hydrolyzovatelných solí silných kyselin a slabých jednosytných zásad.

$$[(\text{H}_3\text{O})^{+}]^2 = K_{h,B} \cdot c_{\text{BHA}} = \frac{K_v}{K_B} \cdot c_{\text{BHA}}$$

$$[(\text{H}_3\text{O})^{+}] = \sqrt{\frac{K_v}{K_B} \cdot c_{\text{BHA}}}$$

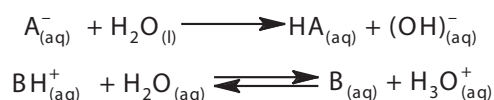
$$-\log[(\text{H}_3\text{O}^{+})] = -\log \frac{K_v^{\frac{1}{2}} \cdot c_{\text{BHA}}^{\frac{1}{2}}}{K_B^{\frac{1}{2}}} = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} c_{\text{BHA}} - \frac{1}{2} \log \frac{1}{K_B} = \frac{1}{2} pK_v - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} c_{\text{BHA}}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log K_B - \frac{1}{2} \log c_{\text{BHA}}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

ad 4)

Hydrolyze podléhá kation pocházející ze slabé zásady i anion pocházející ze slabé kyseliny. V soustavě probíhají hydrolytické reakce, které lze zapsat následujícími rovnicemi



Míru hydrolyzy iontů vzešlých při elektrolytické disociaci soli je možné při běžně používaných koncentracích považovat za minimální, a lze uvažovat o následující relaci

$$[A^-] \approx [(BH)^+] \approx c_{BHA}$$

Rovnovážnou koncentraci oxoniového kationu lze určit jako rozdíl mezi množstvím uvolněným při hydrolyze kationu a množstvím, které zprostředkovaně spotřebuje hydrolyzující anion.

$$[(H_3O)^+] = [(H_3O)^+]_{kation} - [(H_3O)^+]_{anion}$$

Při platnosti výše uvedeného vztahu musí také platit, že rovnovážná koncentrace oxoniového kationu je rovna rozdílu rovnovážných koncentrací báze vzniklé při hydrolyze a kyseliny taktéž vzniklé v průběhu hydrolyzy, tedy

$$[(H_3O)^+] = [B] - [HA]$$

Jednotlivé rovnováhy lze popsat příslušnými konstantami acidity, respektive bazicity

$$\begin{aligned} K_{B_{A^-}} &= \frac{[HA] \cdot [(OH)^-]}{[A^-]} = \frac{K_v}{K_{HA}} \Rightarrow [HA] = \frac{K_v \cdot [A^-]}{K_{HA} \cdot [(OH)^-]} \cdot \frac{[(H_3O)^+]}{[(H_3O)^+]} \Rightarrow [HA] = \frac{[A^-] \cdot [(H_3O)^+]}{K_{HA}} \\ K_{h, BH^+} &= \frac{[B] \cdot [(H_3O)^+]}{[(BH)^+]} = \frac{K_v}{K_B} \Rightarrow [B] = \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} \end{aligned}$$

Po dosazení potom

$$\begin{aligned} [(H_3O)^+] &= \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} - \frac{[A^-] \cdot [(H_3O)^+]}{K_{HA}} \Rightarrow [(H_3O)^+] + \frac{[A^-] \cdot [(H_3O)^+]}{K_{HA}} = \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} \\ [(H_3O)^+] \cdot 1 + \frac{[A^-]}{K_{HA}} &= \frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B \cdot [(H_3O)^+]} \\ [(H_3O)^+]^2 &= \frac{\frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B}}{1 + \frac{[A^-]}{K_{HA}}} = \frac{\frac{K_v \cdot [(BH)^+]}{K_B}}{\frac{K_{HA} + [A^-]}{K_{HA}}} = \frac{[(BH)^+] \cdot K_v \cdot K_{HA}}{K_B \cdot (K_{HA} + [A^-])} \end{aligned}$$

Srovnáním hodnot K_{HA} a $[A^-]$ dojdeme k závěru, že $K_{HA} \ll [A^-]$, a v tom důsledku je možné následující zjednodušení, aniž by došlo k výraznému ovlivnění výsledné hodnoty.

$$[(H_3O)^+]^2 = \frac{K_v \cdot [(BH)^+] \cdot K_{HA}}{K_B \cdot [A^-]}$$

Vzhledem ke skutečnosti nízkého stupně hydrolyzy platí mezi rovnovážnými koncentracemi a počáteční analytickou koncentrací soli tento vztah $c_{BHA} \approx [A^-] = [(BH)^+]$, a lze tedy výraz upravit

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

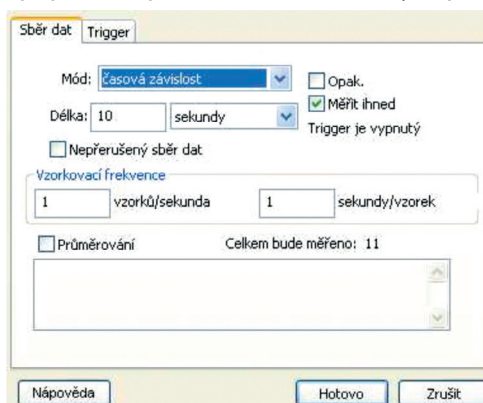
$$[(H_3O)^+]^2 = \frac{K_v \cdot c_{BHA} \cdot K_{HA}}{K_B \cdot c_{BHA}} = \frac{K_v \cdot K_{HA}}{K_B}$$

$$[(H_3O)^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_{HA}}{K_B}} \Rightarrow -\log[(H_3O)^+] = -\log \frac{K_v^{\frac{1}{2}} \cdot K_{HA}^{\frac{1}{2}}}{K_B^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2} pK_v + \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} pK_B$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} pK_B$$



- Postup práce**
- Do čistých odměrných baněk ($V = 100 \text{ ml}$) si připravíme roztoky solí, které chceme podrobněji studovat. Nejprve je třeba si spočítat navážku námi zvolených solí pro přípravu $0,1 \text{ M}$ vodných roztoků. Při přípravě postupujeme klasickým způsobem, kdy nejprve naplníme odměrnou baňku cca do $\frac{1}{2}$ destilovanou vodou. Následně přes filtrační nálevku kvantitativně převedeme veškerou navážku do odměrné baňky a sůl rozpustíme. Poté doplníme destilovanou vodu tak, aby dolní hrana menisku právě nasedala na rysku vymezující kalibraci odměrné baňky. Homogenizaci připravených roztoků provedeme několikerým převrácením uzavřené odměrné baňky.
 - Z takto připravených zásobních roztoků odpipetujeme do menší kádinky libovolný objem, který budeme podrobovat proměření míry hydrolyzy. V našem případě jsme odpipetovali 20 ml . Vzhledem ke skutečnosti, že všechny naše roztoky jsou bezbarvé, je třeba si pečlivě označit každou odměrnou baňku či kádinku. Připravený experiment znázorňuje předchozí fotografie.
 - Universálním indikátorovým pH-papírkem nejprve zjistíme orientační hodnotu pH námi připravených roztoků. Zjištění si poznamenejme do záznamového listu.
 - Nyní si připravíme datalogger LabQuest, případně i počítač s nainstalovaným programem LoggerPro. Připojíme senzor pro měření pH. Pro přesnější výsledky se vyplatí pH elektrodu před měřením zkalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci roztoků pufru o definovaném pH. Při dvoubodové kalibraci používáme roztoky o $\text{pH} = 4$ a o $\text{pH} = 7$ (místo roztoku pufru o $\text{pH} = 4$ lze použít i pufr o $\text{pH} = 10$).
 - Nyní je nezbytné nastavit v programu LoggerPro režim měření pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**. Následně se



Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

Sběr dat

Mód: **události se vstupy** Počet sloupců: 1

Název sloupce: Entry

Značka: Vstup Jedno

Název sloupce:

Značka: Jedno

Název sloupce:

Značka: Jedno

☐ Použít 10 s průměr (způsobí příslušnou prodlevu)

Nápověda Hotovo Zrušit

Sběr dat

Mód: **události se vstupy** Počet sloupců: 1

Název sloupce: Objem

Značka: V Jedno mL

Název sloupce:

Značka: Jedno

Název sloupce:

Značka: Jedno

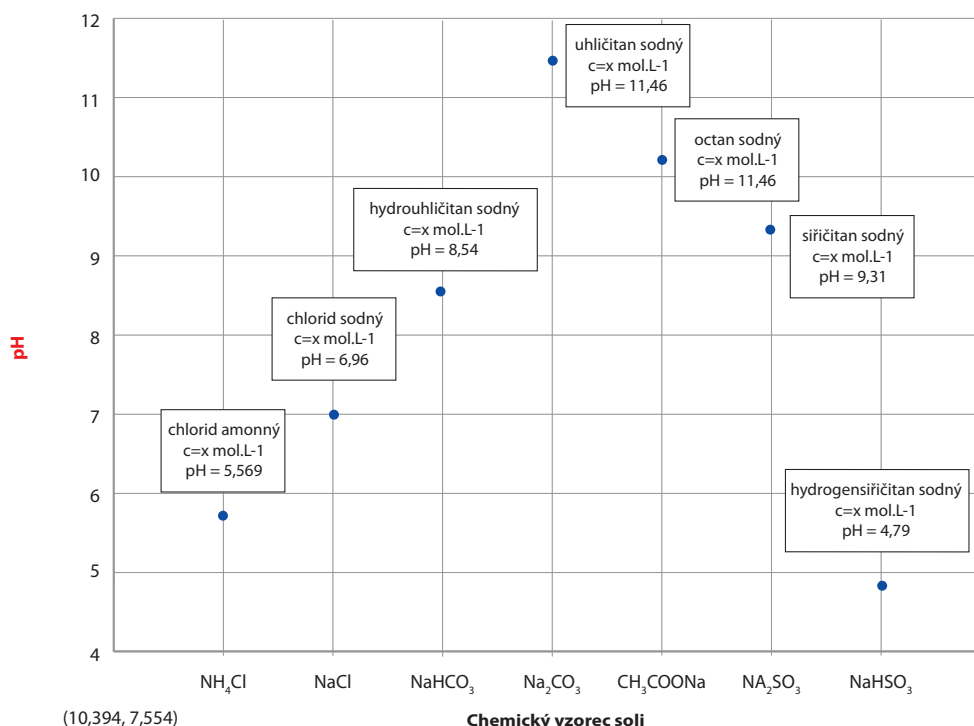
☐ Použít 10 s průměr (způsobí příslušnou prodlevu)

Nápověda Hotovo Zrušit

nám objeví dialogové okno pro nastavení. Zde nastavíme variantu **Události se vstupy**. Následně doplníme informace o názvu sloupce, značce a jednotce manuálně zadávané veličiny. V našem případě bude manuálně zadávanou veličinou chemický vzorec námi studované soli. V tom případě pole pro zadání značky a jednotky ponecháme nevyplněné. Potvrzením **Hotovo** je základní nastavení režimu měření hotovo a můžeme přistoupit k vlastní realizaci měření.

- Ponoříme elektrodu do první kádinky s roztokem soli a příkazem **Sběr dat** (zelená šipka) na displeji dataloggeru či monitoru počítače zahájíme vlastní měření. Současně se zahájením sběru dat se nám vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a následnému manuálnímu zadání chemického vzorce námi studované soli. Hodnota pH se v čase mění. Je nutno počkat, až se hodnota ustálí. Po ustálení hodnoty pH za pomoci tlačítka **Zachovat** (symbol modrého kroužku) uložíme příslušnou hodnotu pH a současně manuálně zadáme chemický vzorec soli a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme se všemi roztoky solí. Je třeba dbát, aby byla pH elektroda před ponořením do nového roztoku soli naprosto čistá. Je tedy nutné ji vždy opláchnout destilovanou vodou. Po proměření všech roztoků sběr dat ukončíme tlačítkem **Ukončit**. Výsledky měření jsou znázorněny na grafu níže.

Hydrolyza soli



- V rámci zhodnocení výsledků měření či orientačních hodnot zjištěných universálním indikátorovým pH-papírkem provedeme výpočty pH námi zvolených hydrolyzovatelných solí. Využijeme vztahů pro pH hydrolyzovatelných solí z teoretického úvodu.

Hydrolýza solí

Martin Krejčí

1) Výpočet navážek solí pro přípravu roztoků

$$m_{\text{solí}} = c_{\text{solí}} \cdot V_f \cdot M_{\text{solí}}$$

$$c_{\text{solí}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V_f = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ L}$$

Molární hmotnosti vybraných solí:

$$M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaHSO}_3) = 104,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Navážky solí:

$$m(\text{NaCl}) = 0,5844 \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5349 \text{ g}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,0599 \text{ g}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,8400 \text{ g}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,8203 \text{ g}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1,2604 \text{ g}$$

$$m(\text{NaHSO}_3) = 1,0406 \text{ g}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

2) Výpočty teoretických hodnot pH pro zvolené hydrolyzovatelné soli

– Sůl silné kyseliny a silné zásady

NaCl: Ani jeden z iontů hydrolyze nepodléhá. Do roztoku se tak, kromě autoprotolýzou vody vzniklých iontů $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ a $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, negenerují ionty ovlivňující hodnotu pH.

$$\text{pH} = 7$$

– Sůl slabé kyseliny a silné zásady

Na_2CO_3 : Hydrolyze podléhá uhličitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Nízká hodnota $\text{KHA}_{\parallel} \text{H}_2\text{CO}_3$, čili vysoká bazicita uhličitanového anionu, vyvolají výrazný posun. pH roztoku bude silně bazické. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{CO}_3$.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \log c_{\text{MeA}}$$

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 10,33 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 5,165 - 0,5 = \underline{\underline{11,67}}$$

Na_2SO_3 : Hydrolyze podléhá siřičitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita siřičitanového anionu nedosahuje bazicity anionu uhličitanového. Tudíž ani hodnota pH této soli nebude posunuta tak výrazně do bazických hodnot škály pH. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{SO}_3$.

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 7,205 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 3,6025 - 0,5 = \underline{\underline{10,10}}$$

CH_3COONa : Hydrolyze podléhá octanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita octanového anionu je celkem nízká, takže hydrolyzuje pouze nepatrně; i tak se hodnota pH posouvá do bazických hodnot škály pH. Pro teoretickou hodnotu také využijeme pK_{HAC^*} .

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 4,756 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 2,378 - 0,5 = \underline{\underline{8,88}}$$

NaHCO_3 : Hydrolyze podléhá hydrogenuhličitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita hydrogenuhličitanového anionu je výrazně nižší než anionu uhličitanového. Míra hydrolyzy je také výrazně nižší než u uhličitanového anionu. pH roztoku bude slabě alkalické. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{CO}_3$.

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 6,352 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 3,176 - 0,5 = \underline{\underline{9,68}}$$

NaHSO_3 : Hydrolyze podléhá hydrogensířičitanový anion. Během hydrolyzy se do roztoku budou uvolňovat hydroxidové anionty, které vyvolají posun pH do bazické škály hodnot pH. Bazicita hydrogensířičitanového anionu nedosahuje bazicity anionu siřičitanového. Tudíž ani hodnota pH této soli nebude posunuta tak výrazně do bazických hodnot škály pH. Pro teoretickou hodnotu také využijeme $\text{pK}_{\parallel} \text{H}_2\text{SO}_3$.

$$\text{pH}_{\text{teor.}} = 7 + \frac{1}{2} 1,764 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 0,882 - 1 = \underline{\underline{6,88}}$$

Sledování hydrolyzy u vodných roztoků různých solí

– Sůl silné kyseliny a slabé zásady:

NH₄Cl: Hydrolyze podléhá amonný kation, který se v roztoku soli chová jako slabá kyselina. Do roztoku jsou generovány oxoniové kationty, jejichž přítomnost se projevuje v posunu pH do kyselé oblasti hodnot. Vzhledem k nízké aciditě je roztok pouze slabě kyselý.

$$pH_{\text{teor.}} = 7 - \frac{1}{2} \log 4,76 - \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 - 2,38 + 0,5 = \underline{\underline{5,12}}$$

Z výsledných hodnot je patrný větší či menší rozdíl mezi naměřenými a teoreticky spočítanými hodnotami. Je třeba říci, že difference může být dána několika faktory. Jednak jsou to dvě hlavní aproximace ve výpočtové části (těmi jsou zanedbání autoprotolýzy H₂O při určení rovnovážné koncentrace oxoniového kationu) a jednak je to absence zohlednění iontové síly roztoku a počítání s aktivitami iontů. Na straně experimentálně zjištěných hodnot mohla vzniknout odchylka větším spektrem nepřesností. Je tedy potřeba dbát na čistotu destilované vody, pečlivě oplachovat elektrodu před každým měřením, příprava roztoků musí být co nejpreciznější a nutností je čistota používaného chemického skla.

Orientačně zjištěné hodnoty pH roztoků pomocí univerzálního indikátorového pH papírku jsou shrnuty v následující tabulce. I tyto hodnoty dobře korespondují s přesnějšími technikami zjišťování pH vodných roztoků.

chemický vzorec soli v roztoku	pH indikátorovým pH-papírkem
NH ₄ Cl	5– <u>6</u>
NaCl	<u>7</u>
NaHCO ₃	8–9
CH ₃ COONa	<u>9</u>
Na ₂ CO ₃	<u>11–12</u>
Na ₂ SO ₃	<u>8–9</u>
NaHSO ₃	<u>6–7</u>