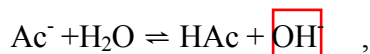
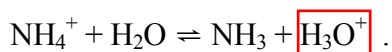


## HYDROLÝZA SOLÍ

Hydrolýze podléhají soli, jejichž kation přísluší slabé bázi a/nebo anion slabé kyselině. Hydrolýza soli je reakce soli s vodou za vzniku neutrálních molekul příslušného slabého elektrolytu. Důsledkem hydrolýzy soli slabé kyseliny a silné zásady (např. octan sodný NaAc) je alkalický roztok



naopak roztok soli silné kyseliny a slabé zásady (např. chlorid amonný  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) vykazuje kyselou reakci



<u>Sůl slabé kyseliny HA a silné zásady</u>	<u>Sůl silné kyseliny a slabé zásady B</u>
$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$	$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$
$K_{\text{H}} = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-}}$ $K_{\text{H}} = \frac{K_{\text{v}}}{K_{\text{A}}(\text{HA})}$	$K_{\text{H}} = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{BH}^+}}$ $K_{\text{H}} \equiv K_{\text{A}}(\text{BH}^+)$
$c = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$	$c = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$
$\gamma = \frac{[\text{HA}]}{c}$	$\gamma = \frac{[\text{B}]}{c}$
1. předpoklad: $\forall i : \gamma_i = 1$	1. předpoklad: $\forall i : \gamma_i = 1$
$K_{\text{H}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{rel}} [\text{OH}^-]_{\text{rel}}}{[\text{A}^-]_{\text{rel}}}$	$K_{\text{H}} = \frac{[\text{B}]_{\text{rel}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}}{[\text{BH}^+]_{\text{rel}}}$
2. předpoklad: $[\text{HA}] \equiv [\text{OH}^-]$	2. předpoklad: $[\text{B}] \equiv [\text{H}_3\text{O}^+]$
$K_{\text{H}} = \frac{c_{\text{rel}} \gamma^2}{1 - \gamma}$	$K_{\text{H}} = \frac{c_{\text{rel}} \gamma^2}{1 - \gamma}$
3. předpoklad: $\gamma \ll 1$	3. předpoklad: $\gamma \ll 1$
$K_{\text{H}} = c_{\text{rel}} \gamma^2 = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{rel}}^2}{c_{\text{rel}}}$	$K_{\text{H}} = c_{\text{rel}} \gamma^2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{rel}}^2}{c_{\text{rel}}}$
$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{\text{v}} + \text{p}K_{\text{A}}(\text{HA}) + \log c_{\text{rel}}]$	$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{\text{A}}(\text{BH}^+) - \log c_{\text{rel}}]$

<u>Sůl slabé kyseliny HA a slabé zásady B</u>
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$
$pH \doteq \frac{1}{2} [pK_A(HA) + pK_A(BH^+)]$

$K_H$  – rovnovážná konstanta hydrolyzy,  $\gamma$  - stupeň hydrolyzy,  $c$  – analytická koncentrace soli

Splnění 1. a 2. zjednodušujícího předpokladu nelze obecně očekávat  $\Rightarrow$  výsledné vztahy pro výpočet pH je nutno brát pouze jako přibližné.

Hydrolyzu solí musíme vzít v úvahu při acidobazických titracích, indikujeme-li bod ekvivalence acidobazickým indikátorem.

## PUFRY

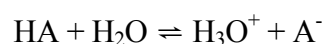
nebo-li tlumivé roztoky, jsou roztoky, které jsou schopny tlumit výkyvy pH při přidavku oxoniových či hydroxidových iontů.

Tuto vlastnost vykazuje roztok

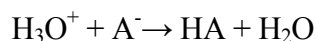
- slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou – tzv. kyselý pufr,
- slabé báze a její soli se silnou kyselinou – tzv. bazický pufr.

Pufrační mechanismus je založen na ovlivňování rovnovážného složení příslušného slabého elektrolytu přidavkem či odčerpáním oxoniových iontů.

Př. pro kyselý pufr

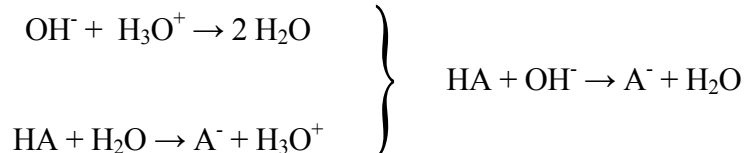


- přidavek  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů poruší rovnováhu - vyvolá reakci



- přidavek  $\text{OH}^-$  iontů odčerpá oxoniové kationty

a vyvolá reakci



⇓

Přidané oxoniové resp. hydroxidové ionty nezůstanou v roztoku v původním množství, ale z větší části se spotřebují uvedenými reakcemi  $\Rightarrow$  pH roztoku se změní jen málo. V roztoku ovšem musí být dostatečná zásoba jak neutrálních molekul HA, tak aniontů  $\text{A}^-$ .

## Výpočet pH pufru:

<u>Kyselý pufr</u>	<u>Bazický pufr</u>
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$	$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$
$K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$	$K_A = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{BH}^+}}$
$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_A \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_A \frac{a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}}}$
1. předpoklad: $a_{\text{HA}} \equiv [\text{HA}]_{\text{rel}}, a_{\text{A}^-} \equiv [\text{A}^-]_{\text{rel}}$	1. předpoklad: $a_{\text{B}} \equiv [\text{B}]_{\text{rel}}, a_{\text{BH}^+} \equiv [\text{BH}^+]_{\text{rel}}$
$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$
2. předpoklad: $\alpha \ll 1, \gamma \ll 1$	2. předpoklad: $\alpha \ll 1, \gamma \ll 1$
Příprava pufru:	Příprava pufru:
<ul style="list-style-type: none"> <li>ze slabé kyseliny a její soli</li> </ul> <p><math>c_A</math> – analytická koncentrace slabé kyseliny</p> <p><math>c_S</math> – analytická koncentrace soli</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_S}{c_A}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>ze slabé báze a její soli</li> </ul> <p><math>c_B</math> – analytická koncentrace slabé báze</p> <p><math>c_S</math> – analytická koncentrace soli</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_S}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>ze slabé kyseliny a silné báze</li> </ul> <p><math>c_A</math> – analytická koncentrace slabé kyseliny</p> <p><math>c_B</math> – analytická koncentrace silné báze</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A - c_B}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>ze slabé báze a silné kyseliny</li> </ul> <p><math>c_B</math> – analytická koncentrace slabé báze</p> <p><math>c_A</math> – analytická koncentrace silné kyseliny</p> $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B - c_A}{c_A}$

Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice

Míru schopnosti pufru tlumit výkyvy pH vyjadřuje **pufrační kapacita**  $\beta$  definovaná

pro kyselý pufr

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH}$$

pro bazický pufr

$$\beta = -\frac{dc_A}{dpH}$$

Závislost  $\beta$  na složení pufru

Př.: pro kyselý pufr

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A - c_B} \\ \frac{1}{\beta} &= \frac{dpH}{dc_B} = \frac{1}{\ln 10} \frac{c_A}{c_B} \frac{1}{c_A - c_B} \\ \beta &= \ln 10 c_B \left( 1 - \frac{c_B}{c_A} \right) \end{aligned}$$

⇓

Pufrační kapacita závisí nejen na poměru koncentrací  $\frac{c_B}{c_A}$ , ale i na hodnotě koncentrace  $c_B$ .

Kdy má pufr maximální pufrační kapacitu?

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dc_B} &= 0 \\ 2c_B &= c_A \end{aligned}$$

⇓

kyselina je právě z poloviny ztitrována silnou bází (v pufru je kyselina a její sůl v poměru 1:1)

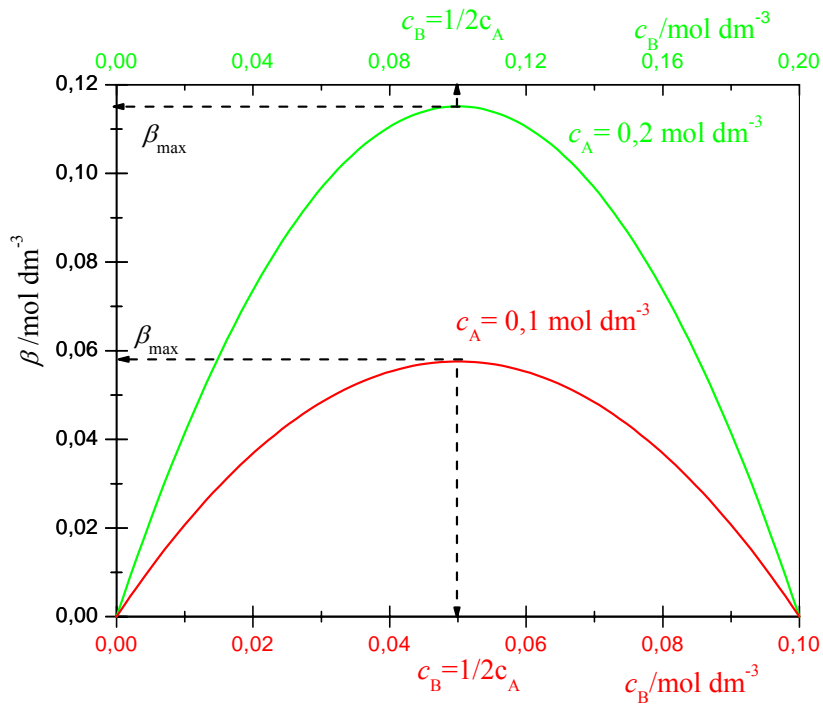
⇓

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{2c_B - c_B} \\ \text{pH} &= \text{p}K_A \end{aligned}$$

↓

kritérium pro výběr vhodného pufru (použitelnost pufru:  $\text{pH} \approx \text{p}K_A \pm 1/2$ )

Grafické znázornění závislosti pufrací kapacity na složení pufru



Grafické znázornění závislosti pufrací kapacity na pH pufru

