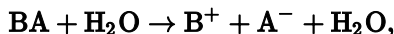
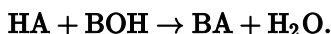


pH solí

Mluvíme-li o pH solí, máme na mysli pH vodných roztoků rozpustných solí. Takové soli v roztoku disociují podle rovnice



kde **BA** je sůl kyseliny **HA** a zásady **B(OH)**, která vzniká např. neutralizací podle rovnice



pH soli silné kyseliny a silné zásady

V případě soli silné kyseliny a silné zásady uvažujeme, že

- kation B^+ — protože je silný — zůstane disociován: $\text{B}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- anion A^- — protože je silný — zůstane také disociován: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

S molekulami vody tedy nebude reagovat ani jeden z iontů soli a jediným zdrojem H_3O^+ a OH^- bude autoprotolýza vody samotná. Tedy

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{OH}^-] = -\log \sqrt{K_w} = \frac{1}{2}\text{p}K_w$$

a při 25 °C bude pH rovno 7.

pH soli slabé kyseliny a silné zásady

V případě soli slabé kyseliny a silné zásady uvažujeme, že

- kation B^+ — protože je silný — zůstane disociován: $\text{B}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- anion A^- — protože je slabý — bude reagovat s vodou, tedy podléhat tzv. hydrolyze, podle rovnice:
$$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$$
- bude hydrolyzovat **velmi málo** aniontů, množství hydrolyzovaných aniontů tak bude zanedbatelné, tedy $c_{\text{BA}} - [\text{A}^-] \approx 0$, či jinak $[\text{A}^-] \approx c_{\text{BA}}$
- jediným zdrojem OH^- je výše uvedená reakce hydrolyzy, jiné zdroje hydroxidových aniontů a oxoniových kationtů zanedbáváme, tedy množství **HA** a OH^- budou podle její rovnice stejné.

Výše uvedená reakce hydrolyzy má rovnovážnou konstantu

$$K = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Koncentraci vody ve vodě budeme považovat za konstantní a zavedeme konstantu novou, tzv. hydrolytickou:

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

Upravíme-li (trochu nepřesný) zápis vody v chemických rovnicích, bude snáze patrné, že rovnice hydrolyzy je de facto jen opačná rovnice k disociaci:

- disociace: $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$,
- hydrolyza: $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}$.

Je tedy přirozené, že hydrolytická konstanta $K_{h,A}$ a disociační konstanta K_A spolu budou souviset:

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

Pro konstantu $K_{h,A}$ dostáváme tedy vzorec

$$K_{h,A} = \frac{K_w}{K_A}.$$

Pokud do definice hydrolytické konstanty $K_{h,A}$ dosadíme za $[\text{HA}]$ podle našich předpokladů $[\text{OH}^-]$, a c_{BA} za $[\text{A}^-]$ dostaneme

$$K_{h,A} \cdot [\text{A}^-] = K_{h,A} \cdot c_{\text{BA}} = [\text{OH}^-]^2.$$

Když si vyjádříme závislost koncentrace oxoniových kationtů na koncentraci hydroxidových aniontů z definice iontového součinu vody K_w , získáme

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w^2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_w^2}{K_{h,A} \cdot c_{\text{BA}}} = \frac{K_w^2}{\frac{K_w}{K_A} \cdot c_{\text{BA}}} = \frac{K_w^2 \cdot K_A}{K_w \cdot c_{\text{BA}}} = \frac{K_w \cdot K_A}{c_{\text{BA}}}$$

Odmocníme (koncentrace jsou vždy kladné), zlogaritmujeme a vynásobíme -1 :

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \sqrt{\frac{K_w \cdot K_A}{c_{\text{BA}}}} = -\log \frac{K_w^{\frac{1}{2}} \cdot K_A^{\frac{1}{2}}}{c_{\text{BA}}^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2} \log c_{\text{BA}} - \frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_A = \frac{1}{2} \log c_{\text{BA}} + \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_A$$

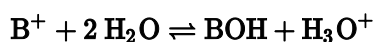
Při 25 °C dostáváme vzorec $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \log c_{\text{BA}} + \frac{1}{2} \text{p}K_A$

Výsledné **pH bude zásadité**. Je to způsobeno tím, že anion kyseliny ze soustavy odčerpává hydrony.

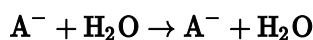
pH soli silné kyseliny a slabé zásady

V případě soli silné kyseliny a slabé zásady uvažujeme, že

- kation B^+ — protože je slabý — bude hydrolyzovat podle reakce



- anion A^- — protože je silný — nebude hydrolyzovat, tedy



- bude hydrolyzovat **velmi málo** kationtů, a množství hydrolyzovaných kationtů tak bude zanedbatelné, tedy $c_{\text{BA}} - [\text{B}^+] \approx 0$, neboli $c_{\text{BA}} \approx [\text{B}^+]$
- hydrolyza kationtů je jediným zdrojem oxoniových kationtů, jiné zdroje zanedbáváme, tedy podle rovnice hydrolyzy platí $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{BOH}]$

Pro hydrolyzu zavedeme hydrolytickou konstantu $K_{h,B} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ jako

$$K_{h,B} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BOH}]}{[\text{B}^+]},$$

pro niž se dá znovu dokázat, že platí $K_{h,B} \cdot K_B = K_w$.

Podle předpokladů dosadíme do hydrolytické konstanty c_{BA} za B^+ a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ za $[\text{BOH}]$:

$$[\text{B}^+] \cdot K_{h,B} = c_{\text{BA}} \cdot K_{h,B} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Odmocníme (koncentrace jsou vždy kladná čísla), zlogaritmujeme a vynásobíme -1 :

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (-\log c_{\text{BA}} - \log K_{h,B}) = \frac{1}{2} \left(-\log c_{\text{BA}} - \log \frac{K_w}{K_B} \right)$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (-\log c_{\text{BA}} + \log K_B - \log K_w) = \frac{1}{2} (\text{p}K_w - \text{p}K_B - \log c_{\text{BA}})$$

Při 25 °C tedy dostáváme vzorec:

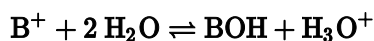
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c_{\text{BA}}$$

Výsledné **pH bude kyselé**. Je to způsobeno tím, že kation zásady do systému přidává hydrony.

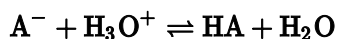
pH soli slabé kyseliny a slabé zásady

V případě soli slabé kyseliny a slabé zásady uvažujeme, že

- kation B^+ bude hydrolyzovat podle rovnice



- anion A^- bude se vzniklými oxoniovými kationty reagovat a pak případně dále hydrolyzovat podle rovnice



- oba ionty budou hydrolyzovat v zanedbatelném množství, tedy

$$c_{\text{BA}} \approx [\text{B}^+] \approx [\text{A}^-]$$

- v systému není jiný zdroj hydroxidových aniontů a oxoniových kationtů, proto
 - oxoniové kationty **vzniklé** hydrolyzou kationtu zásady B^+ označíme $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}}$ a podle chemické rovnice hydrolyzy pro

ně platí $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}} = [\text{BOH}]$

- oxoniové kationty **zaniklé** hydrolýzou aniontu kyseliny $[\text{A}^-]$ označíme $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}}$ a podle chemické rovnice hydrolýzy pro ně platí $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}} = [\text{HA}]$

- **rovnovážnou koncentraci oxoniových kationtů spočítáme jako rozdíl koncentrace oxoniových kationtů vytvořených hydrolýzou kationtu zásady a koncentrace oxoniových kationtů spotřebovaných hydrolýzou aniontu kyseliny**, tedy

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}}$$

Pro hydrolýzu kationtu máme hydrolytickou konstantu:

$$K_{h,B} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BOH}]}{[\text{B}^+]}$$

a pro hydrolýzu aniontu je lepší vyjádřit koncentraci oxoniových kationtů pomocí jiné konstanty popisující rovnováhu, a to disociační:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Doplněním předposledního předpokladu do posledního předpokladu dostáváme

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{BOH}] - [\text{HA}].$$

Vyjádříme $[\text{BOH}]$ a $[\text{HA}]$ z rovnic pro konstanty popisující rovnováhy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w \cdot [\text{B}^+]}{K_B \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{K_A}$$

Upravíme:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{K_A} = [\text{H}_3\text{O}^+] \left(1 + \frac{[\text{A}^-]}{K_A} \right) = \frac{K_w \cdot [\text{B}^+]}{K_B \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Vyjádříme koncentraci oxoniových kationtů:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{\frac{K_w \cdot [\text{B}^+]}{K_B}}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{K_A}} = \frac{\frac{K_w \cdot [\text{B}^+]}{K_B}}{\frac{K_A + [\text{A}^-]}{K_A}} = \frac{K_w \cdot [\text{B}^+] \cdot K_A}{K_B \cdot (K_A + [\text{A}^-])}$$

Protože je $[\text{A}^-] \gg K_A$, můžeme K_A ze jmenovatele zanedbat a aproximovat vzorec na

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w \cdot [\text{B}^+] \cdot K_A}{K_B \cdot [\text{A}^-]}$$

Doplněním c_{BA} podle předpokladů dostáváme

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w \cdot c_{\text{BA}} \cdot K_A}{K_B \cdot c_{\text{BA}}} = \frac{K_w \cdot K_A}{K_B}$$

Odmocníme (jedná se o kladné konstanty), zlogaritmuje, vynásobíme -1 a dostaneme

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_A + \frac{1}{2} \log K_B = \frac{1}{2} (\text{p}K_w + \text{p}K_A - \text{p}K_B)$$

pH soli slabé kyseliny a slabé zásady tedy (po aproximaci) **nezávisí na koncentraci soli**.

Při 25 °C dostáváme

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \text{p}K_B$$

Odkazy

Související články

- pH
- pH silných kyselin a zásad
- pH slabých kyselin a zásad
- pH-metrie
- Měření pH
- pH pufrů

- pH moči

Použitá literatura

- BERKA, Antonín, Ladislav FETL a Ivan NĚMEC, et al. *Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie*. 1. vydání. Bratislava : SNTL, 1985. 228 s. s. 56–66.

Doporučená literatura