

## Sisukord

|  |    |
|--|----|
| Hüdrolüüsi mõiste .....  | 1  |
| Soolade hüdrolüüsi mehhanism .....   | 3  |
| Hüdrolüüsivõrrandid – mittetäielikioonvõrrand, täielikioonvõrrand, molekulaarne võrrand..... | 5  |
| Täielik hüdrolüüs .....  | 8  |
| Millised soolad hüdrolüüsuvad? .....   | 8  |
| Hüdrolüüsi mõjutavad tegurid ning hüdrolüüsi tasakaalu nihutamine .....                      | 10 |
| pH soola vesilahustes .....  | 13 |
| Hüdrolüüsikonstant .....   | 14 |
| pH arvutamine vesiniksoolade lahustes .....  | 14 |
| Nõrga aluse soola hüdrolüüs – valemi tuletus .....   | 16 |
| Nõrga happe soola hüdrolüüs – valemi tuletus .....   | 18 |
| Nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdrolüüs – valemi tuletus .....                            | 19 |
| Astmeline hüdrolüüs .....  | 20 |
| Kokkuvõtte - lihtsustatud valemid pH arvutamiseks soola vesilahustes .....                   | 23 |
| Hüdrolüüsimäär. Hüdrolüüsimäära arvutamine erinevates soola vesilahustes .....               | 24 |
| Kokkuvõtte - lihtsustatud valemid hüdrolüüsimäära arvutamiseks soola vesilahustes .....      | 26 |
| Näitülesanded (ka mõned keerulisemad) .....  | 27 |
| Ülesandeid harjutamiseks .....   | 37 |

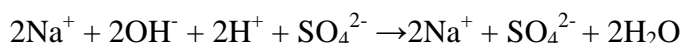
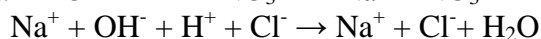
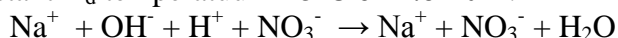
## Hüdrolüüsi mõiste

Paljude soolade lahustumisel vees, toimub soolalahuses reaktsioon soola ionide ja vee ionide vahel. Selle tagajärjel muutub vesinikioonide ja hüdroksoidionide aktiivsus (so tõeline kontsentratsioon  $\alpha$  lahuses, lahjendatud lahustes  $\alpha \approx c$ ) ning soola vesilahus on enamasti happeline või aluseline. Sellist nähet nimetatakse hüdrolüüsiks.

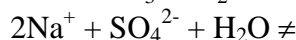
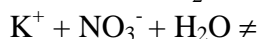
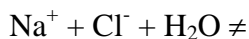
Koolikeemias enamasti vaadeldakse hüdroolüüsi kui **neutralisatsioonireaktsiooni pöördreaktsiooni**, mis toimub soola ionide ja nende hüdraatkattesesse kuuluvate vee molekulide vahel.

**sool + vesi  $\rightleftharpoons$  hape + alus (või happeline sool + aluseline sool)**

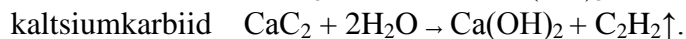
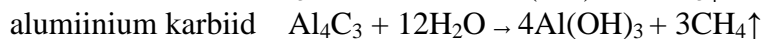
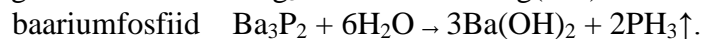
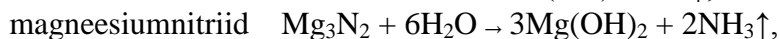
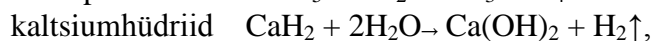
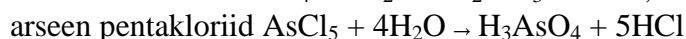
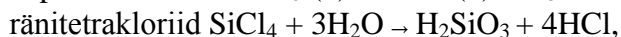
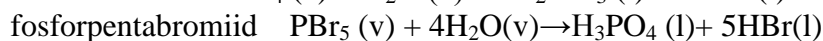
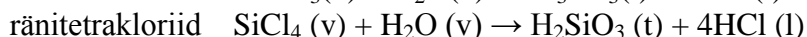
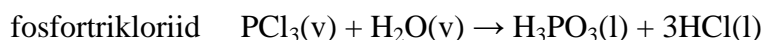
Samas tuleb ära märkida, et tugeva aluse ja tugeva happe vaheline neutralisatsiooni reaktsioon ei ole pöörduv, sest tekib  $H_2O$ , mis on nõrk elektrolüüt, lähteained on aga tugevad elektrolüüdid. Pöörduvates reaktsioonides on tasakaal nihutataud tugevalt selles suunas, kus on nõrgemad elektrolüüdid. Elektrolüüdi tugevust saab hinnata dissotsiatsioonikonstandi kaudu. Vee dissotsiatsioonikonstant  $K_d$  temperatuuril  $25^\circ C$  on  $1.8 \cdot 10^{-16}$ .



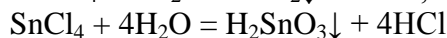
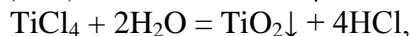
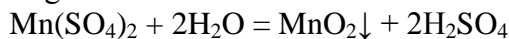
Reaktsioon kulgeb lõpuni, vastavad soolad ei hüdroolüüsu.



Laiemalt on hüdroolüüs üks solvolüüsi alaliike. **Solvolüüsiks** nimetatakse **lahustunud aine** ja **lahusti (solvendi)** vahelist reaktsiooni. **Hüdroolüüsiks** nimetatakse seega **lahustunud aine** ja **vee** vahelist reaktsiooni, milles üldjuhul tekivad vähedissotsieeruvad või raskesti lahustuvad ühendid. Seega märgib hüdroolüüs igasugust veega toimuvat reaktsiooni binaarseteühenditega. Näitena toome siinkohal ära mõned reaktsioonid hüdriidide, karbiidide, nitriidide, fosfiidide halogeenanhüdriidide vastastiktoime kohta veega.

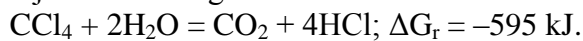


Paljudel juhtudel hüdroolüüsi käigus tekivad lahustumatud oksiidid või oksohapped.

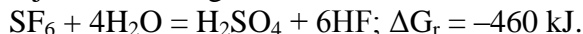


On ka juhtumeid, mis ei toimu kineetiliste takistuste tõttu, kuigi termodünaamika kinnitab, et protsess võiks toimuda. **Näiteks tavatingimustel toatemperatuuril süsiniktetrakloriid ja väävelhekafluoriid ei reageeri veega.**

Ei saa kirjutada tavatingimustel sellist reaktsioonivõrrandit:



Ei saa kirjutada tavatingimustel sellist reaktsioonivõrrandit:



Vee molekulid pole võimelised minema nii lähedale tsentraalaatomile, et tekiks C-O ja S-O sidemed doonor-aktseptorside. Süsiniku aatom on ümbritsetud klooriaatomitega ning väevliaatom fluooriaatomitega, mistõttu vesi ei pääse ligidale.

## Soolade hüdrolüüsi mehhanism

Kõrgemas keemias käsitletakse soolade hüdrolüüsi kui ionide polariseerivat toimet hüdraatkattele. Reaktsioon toimub ionide ja nende hüdraatkattesse kuuluvate vee molekulide vahel.

$$F \propto \frac{Q\mu}{d^2}$$

Lähtudes Coulomb'i seadusest, kus  $F$  on laengutevaheline jõud,  $Q$  polariseeriva iooni laeng,  $\mu$  veemolekuli dipoolmoment ja  $d$  iooni ning veemolekuli vaheline kaugus, selgub, et suurima polariseeriva toimega on väikesed ioonid, mis omavad suhteliselt suurt laengut.

**Katioonide korral** tekib doonor-aktseptorside katiooni ja veemolekulis hapniku (vaba elektronpaari) vahel Lewise hapete-aluste teooria järgi on metallikatioonid happed – osakesed, millel on vaba orbitaal. Veemolekul on kui alus, mis annab oma vaba elektronpaari osakesele, millel on tühi orbitaal.

**Mida suurem katiooni laeng ja mida väiksemad mõõtmed, seda tugevam side tekib, seda enam polariseerub H<sub>2</sub>O molekulis O-H side ja see võib katkeda.** Vabanev prooton (H<sup>+</sup>) liitub läheduses oleva vee molekuliga, tekib H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> -ioon, **lahus muutub happeliseks.**

Tugevad polariseerivad omadused on näiteks: Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup> - ioonidel, vastavad soolad hüdrolüüsuvad tugevasti (vaata tabelit 1).

Tabel 1. Hüdrolüüsimäär ja nõrga aluse soola (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ja SbCl<sub>3</sub>) vesilahuse pH 0.1M soola lahuses.

| Ioon             | Iooni mõõtmed (hüdraatumata) | Aluse dissotsiatsiooni-konstant        | 0.1M lahuse pH | 0.1M lahuse hüdrolüüsimäär β |
|------------------|------------------------------|--|----------------|------------------------------|
| Fe <sup>3+</sup> | 64 pm                        | K <sub>3</sub> =1.35·10 <sup>-12</sup> | ~1.57          | ~27.2%                       |
| Al <sup>3+</sup> | 50 pm                        | K <sub>3</sub> =1.4·10 <sup>-11</sup>  | ~2.07          | ~8.45%                       |
| Cr <sup>3+</sup> | 64 pm                        | K <sub>3</sub> =1.02·10 <sup>-10</sup> | ~2.50          | ~3.13%                       |
| Sb <sup>3+</sup> | 76 pm                        | ?                                      | ?              | ?                            |
| Zn <sup>2+</sup> | 74 pm                        | K <sub>2</sub> =1.05·10 <sup>-9</sup>  | ~3.01          | ~0.31%                       |

|                              |       |                                       |                      |   |
|------------------------------|-------|---------------------------------------|----------------------|---|
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | -     | K <sub>1</sub> =1.79·10 <sup>-5</sup> | ~5.13                | ~0.007%   |
| Mg <sup>2+</sup>             | 65 pm | K <sub>2</sub> =2.5·10 <sup>-3</sup>  | ~6.19                | ~0.0002%<br>praktiliselt ei hüdrolüüsu                |
| Li <sup>+</sup>              | 60 pm | K <sub>1</sub> =6,75·10 <sup>-1</sup> | ~7                   | ~3.8·10 <sup>-5</sup> %<br>praktiliselt ei hüdrolüüsu |
| Na <sup>+</sup>              | 95 pm | K <sub>1</sub> =5,9                   | ei hüdrolüüsu, pH~ 7 |   |

**Märkus:** tabeli pH ja hüdrolüüsimäär β arvutatud lihtsustatud valemite järgi.

**Märkus:** praktikas NaCl, MgCl<sub>2</sub>, LiCl vesilahuste pH-d nõrgalt happelised CO<sub>2</sub> lahustumise tõttu.

**Anioonide korral** tekib vesinikside aniooni ja H<sub>2</sub>O molekuli vesiniku aatomi vahel.

**Mida suurem aniooni laeng ja väiksemad mõõtmed, seda enam polariseerub H<sub>2</sub>O molekul,** side katkeb, lahusesse lähevad OH<sup>-</sup> - ioonid.

Tugevasti hüdrolüüsuvad anioonid: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup> (vaata tabelit 2).

**Tabel 2. Hüdrolüüsimäär ja nõrga happe soola vesilahuse pH 0.1M soola lahuses (katiooniks Na<sup>+</sup>).**

| Ioon                             | Dissotsatsioonikonstandid temperatuuril 25°C   | 0.1M lahuse pH | 0.1M lahuse hüdrolüüsimäär β |
|----------------------------------|--|----------------|------------------------------|
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    | K <sub>2</sub> = 4.69 · 10 <sup>-11</sup>      | ~11.66         | ~4,62%                       |
|                                  | K <sub>2</sub> = 5.6 · 10 <sup>-11</sup>       | ~11.62         | ~4,23%                       |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | K <sub>1</sub> =4.45·10 <sup>-7</sup>          | ~9,67 (~8.34)  | ~0.05%                       |
| S <sup>2-</sup>                  | K <sub>2</sub> = 1 · 10 <sup>-14</sup>         | ~13.5          |                              |
|                                  | K <sub>2</sub> = 3,6·10 <sup>-13</sup> (20°C)  | ~12.72         | ~52.70%                      |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>    | K <sub>3</sub> = 1.26(2,2) · 10 <sup>-12</sup> | ~12.45         | ~28,17%                      |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | K <sub>2</sub> = 2.0 · 10 <sup>-12</sup>       | ~12.35         | ~22.36%                      |
| CN <sup>-</sup>                  | K <sub>1</sub> = 7.9 · 10 <sup>-10</sup>       | ~11.05         | ~1,13%                       |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    | K <sub>2</sub> = 6,31 · 10 <sup>-5</sup>       | ~8.60          | ~0.004%                      |
|                                  | K <sub>2</sub> = 6,8 · 10 <sup>-8</sup>        | ~10.08         | ~0.12%                       |
| HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | K <sub>1</sub> =1.7·10 <sup>-2</sup>           | ~7.38          | ~0.0002%                     |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | K <sub>1</sub> = 1,75 · 10 <sup>-5</sup>       | ~8.38          | ~0,008%                      |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | K <sub>1</sub> = 4.6·10 <sup>-4</sup>          | ~8.17          | ~1,13%                       |

**Märkus:** tabeli pH ja hüdrolüüsimäär β arvutatud lihtsustatud valemite järgi.

## Hüdrolüüsivõrrandid – mittetäielikioonvõrrand, täielikioonvõrrand, molekulaarne võrrand

### Soolade puhul eristatakse kolme hüdrolüüsi juhtumit:

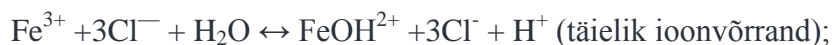
- tugevatest alustest ja nõrkadest hapetest moodustunud soolade hüdrolüüs;
- nõrkadest alustest ja tugevatest hapetest moodustunud soolade hüdrolüüs;
- nõrkadest alustest ja nõrkadest hapetest moodustunud soolade hüdrolüüs.

**NB!** Nii nagu dissotsiatsioon toimub astmeliselt, saab astmeliselt toimuda ka hüdrolüüs.

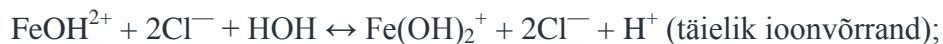
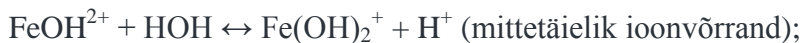
**Mitmelaenguliste ionide korral on hüdrolüüs astmeline**. Enamike soolade hüdrolüüs ei lähe lõpuni, vaid toimub esimeses astmes (vaata tabel 1 ja 2). Täielikult hüdrolüüsuvad üksnes soolad, mille korral lahustuvustabelis on märgitud kriips (,,-,). Nendeks sooladeks on näiteks  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$  jt. Järgnevalt kirjutame välja hüdrolüüsivõrrandid  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  ja  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

### Näide – hüdrolüüs katiooni mõjul

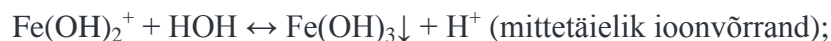
I aste:

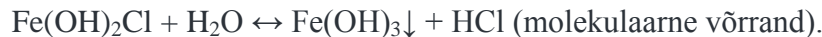
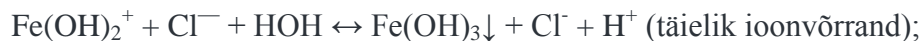


II aste:



III aste:





### Näide – hüdrolüüs katiooni toimel

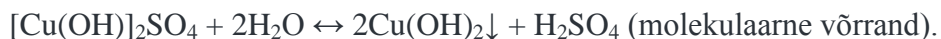
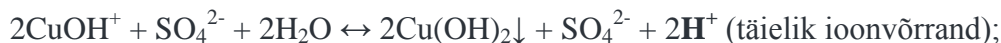
I aste:



**Märkus: sõltuvalt tingimustest võib tekkida ka  $\text{HSO}_4^-$ .**

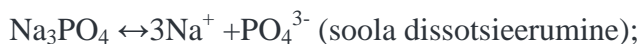


II aste:

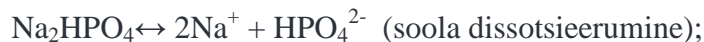


### Näide – hüdrolüüs aniooni toimel

I aste:



II aste:





III aste:



**Näide – hüdrolüüs katiooni ja aniooni toimel**



**Korrektsem kirjutus viis  $\text{NH}_4\text{OH}$  jaoks oleks  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**



**Eespool toodud võrrandite ja näidete põhjal saame hüdrolüüsi kohta teha järgmised järeldused:**

- Hüdrolüüsuvad ainult nõrga happe anioonid ja nõrga aluse katioonid.
- Tugevate hapete anioonid ja tugevate aluste katioonid hüdrolüüsist osa ei võta.
- Hüdrolüüsi käigus lagunevad vee molekulid vesinikioonideks ( $\text{H}^+$ ) ja hüdroksiidioonideks ( $\text{OH}^-$ ).
- Nõrga happe soola hüdrolüüsi korral seostuvad vee molekulide lagunemisel tekkinud  $\text{H}^+$ -ioonid happe anioonidega, moodustades vastava nõrga happe. Lahusesse jäävad üle vabad  $\text{OH}^-$ -ioonid, mis tekitavad aluselise keskkonna.
- Nõrga aluse soola hüdrolüüsi korral seostuvad vee molekulide lagunemisel tekkinud  $\text{OH}^-$ -ioonid aluse katioonidega, moodustades vastava nõrga aluse. Lahusesse jäävad üle vabad  $\text{H}^+$ -ioonid, mis tekitavad happelise keskkonna.

## Täielik hüdrolüüs

Hüdrolüüsi tugevust e. ulatust iseloomustab **hüdrolüüsimäär ( $\beta$ )**. - hüdrolüüsunud soola kontsentratsiooni suhe soola üldkontsentratsiooni (näitab, milline osa on hüdrolüüsunud).

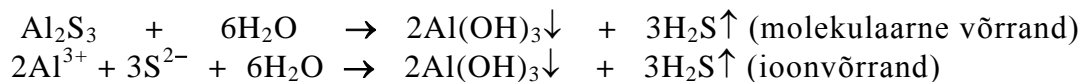
$$\beta = \frac{c_{\text{hüdrol}}}{c_s}$$

### Täielik hüdrolüüsi korral on hüdrolüüsimäär $\beta \approx 1$ .

Täielikult hüdrolüüsuvad üksnes soolad, mille korral lahustuvustabelis on märgitud kriips (.,-,). Nendeks sooladeks on näiteks  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$  jt.

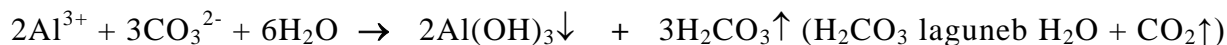
### Enamasti on nendeks nõrga rasklahustuva aluse ja nõrga lenduva happe soolad.

Näide:



Selle soola hüdrolüüs toimub praktiliselt lõpuni seetõttu, et reaktsioonisaadused lahkuvad keskkonnast – tekkinud nõrk alus on raskesti lahustuv ja nõrk hape kergesti lenduv. Selliste soolade hüdrolüüsi **võrrandis tuleb märkida nool vaid ühes suunas, sest reaktsioon pole pöörduv.**

Näide:



## Millised soolad hüdrolüüsuvad?

Lahjades soola vesilahustes on kõik soolad enamasti täielikult dissotsieerunud. Peale soola MA kationide ( $\text{M}^+$ ) ja anioonide ( $\text{A}^-$ ) esinevad lahuses veel vee dissotsiatsioonil tekkinud  $\text{H}^+$  ja  $\text{OH}^-$ . Kui  $\text{H}^+$  või  $\text{OH}^-$  moodustavad soola ionidega reageerides halvasti dissotsieeruvaid ühendeid HA või MOH, muutub tavaliselt soolalahuse pH neutraalsele lahusele iseloomuliku pH väärtusega võrreldes vee dissotsiatsioonitasakaalu nihkumise tõttu.

**NB! Soolad, mis on tekkinud tugevast hapest ja tugevast alusest ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ei hüdrolüüsu,** sest niisuguste soolade lahustumisel vees ei saa seostuda vesinikioonid ega hüdrosiidioonid, mis tekivad vee dissotsieerumisel. Et vee ionid ei seostu, siis ei saa muutuda ka pH. Järelikult on tugevatest alustest ja tugevatest hapetest moodustunud soola lahuste pH väärtus võrdne puhta vee pH väärtusega (pH~7). Kõigest öeldust nähtub, et hüdrolüüsi põhjustab vee dissotsiatsiooni tasakaalu rikkumine, mis on tingitud vähe dissotsieeruvate ühendite tekkimisest. Kui niisuguseid ühendeid ei teki st kui hape ja alus, mis moodustavad soola, on mõlemad tugevad, siis hüdrolüüsi ei toimu. Vastupidi, mida nõrgemad nad on, seda tugevamini rikutakse vee dissotsiatsiooni tasakaalu ja seda suurem on soola hüdrolüüsiaste ehk hüdrolüüsimäär.



Soolad, mis on tekkinud nõrgast happest ja tugevast alusest ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) või nõrgast alusest ja tugevast happest ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) hüdrolüüsuvad osaliselt.

Suuremal määral hüdrolüüsuvad soolad, mis on tekkinud väga nõrgast happest ja alusest ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ). Tabelis 3 on toodud erinevate soolade hüdrolüüsiastmed ning lahuste pH-d temperatuuril  $25^\circ\text{C}$  0.1M elektrolüüdi vesilahuses.

Tabel 3. Soola hüdrolüüsimäär  $\beta$  ja lahuse pH 0.1 M soola vesilahuses temperatuuril  $25^\circ\text{C}$ .

| Sool                              | pH    | Hüdrolüüsimäär<br>% | Sool                                 | pH   | Hüdrolüüsimäär<br>% |
|-----------------------------------|-------|---------------------|--------------------------------------|------|---------------------|
| $\text{NH}_4\text{Cl}$            | 5,2   | 0.007               | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$            | 4,6  | 0.0004              |
| $\text{CH}_3\text{COONH}_4$       | 7,0   | 0.5(0,6)            | $\text{Na}_2\text{CO}_3$             | 11,6 | 4.0(4,2)            |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}$         | 9,25  | 99.0(100)           | $\text{NaHCO}_3$                     | 8,3  | 0.005(0,05)         |
| $\text{NH}_4\text{HS}$            | 8,3   | 7.0(9,9)            | $\text{Na}_2\text{S}$                | 13   | 99.0(98)            |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | 10.69 | 0.5                 | $\text{NaHS}$                        | 11   | 0.10(0,13)          |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3$          | 9,2   | 0.13 (0,014)        | $\text{NaClO}$                       | 10,3 | 0.18                |
| $\text{NaHSO}_3$                  | 3,6   | 0.0002(0,0003)      | $\text{KCN}$                         | 11,1 | 1.2                 |
| $\text{CH}_3\text{COONa}$         | 8,8   | 0.007               | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$         | 3,0  | 3.5                 |
| $\text{Na}_3\text{PO}_4$          | 12,8  | 34(48,4)            | $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | ?    | 40.0                |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4$         | 9,9   | 0.13                | $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | ?    | 32.0                |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$      | 9,13  | 86                  | $\text{NH}_4\text{CN}$               | 9,2  | 46,8                |

**Märkus!** Erinevad teatmeteosed (kirjanduse allikad) annavad veidi erinevaid  $K_d$  väärtusi, mistõttu pH ja hüdrolüüsimäärad võivad veidi erineda – seetõttu tabelis esitatud erinevad numbrid.

## Hüdrolüüsi mõjutavad tegurid ning hüdrolüüsi tasakaalu nihutamine

Hüdrolüüsi tugevust e. ulatust iseloomustab **hüdrolüüsimäär ( $\beta$ )**. - hüdrolüüsunud soola kontsentratsiooni suhe soola üldkontsentratsiooni (näitab, milline osa on hüdrolüüsunud).

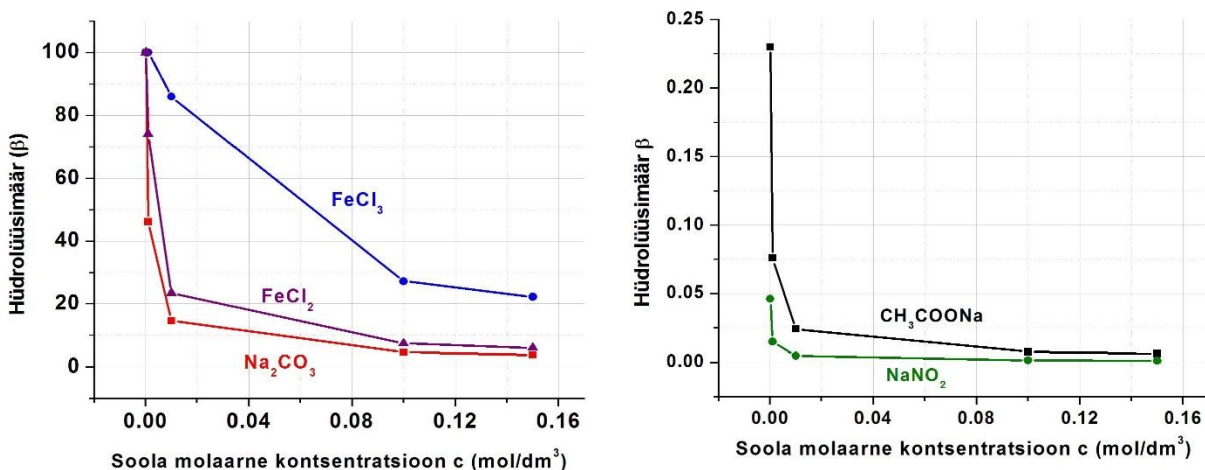
$$\beta = \frac{c_{\text{hüdrol}}}{c_s}$$

Kui tasakaal on nihutatud saaduste suunas, on hüdrolüüsimäär ( $\beta$ ) suur.

### Hüdrolüüsi tugevust mõjutavad tegurid:

#### a) soola kontsentratsioon,

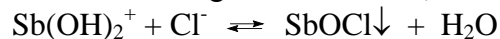
Vesi osaleb hüdrolüüsiprotsessis, hüdrolüüs toimub vastava iooni hüdraatkattesse kuuluva vee toimel. Jooniselt 1 saab näha lahuse kontsentratsiooni mõju hüdrolüüsimäärale.



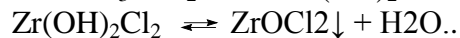
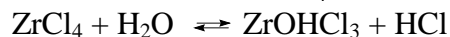
Joonis 1. Hüdrolüüsi ulatuse sõltuvus soola kontsentratsioonist.

**Mida lahjem lahus, s.t. mida suurem on vee kontsentratsioon, seda tugevam on soola hüdrolüüs.** Tavatingimustel (0.1M) on enamik sooladid hüdrolüüsunud vähesel määral.

Näiteks tavatingimustes: 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:  $\beta \approx 4,6 \%$ , 0.001 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:  $\beta \approx 46,2 \%$ . Praktikas võib näha vähest sademe Fe(OH)<sub>3</sub> teket raud(III)kloriidi lahuse lahendamisel. Väga hea silmaga nähtav muutus leiab aset näiteks SbCl<sub>3</sub> või BiCl<sub>3</sub> lahuse lahendamisel: kontsentreeritud lahuses – peamiselt hüdrolüüs esimeses astmes:  $\text{Sb}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbOH}^{2+} + \text{H}^+$ . Lahuse tugeval lahendamisel tugevneb märgatavalt ka II aste:  $\text{SbOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb(OH)}_2^+ + \text{H}^+$ . Reaktsiooni saadus on vees väga vähe lahustuv, tekib valge sade (tegelik koostis: SbOCl):

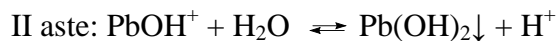


Sarnaselt käitub ka ZrCl<sub>4</sub>.



Sarnane ilmekas efekt leiab aset ka Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> korral, kus lahuse lahendamisel näeme valge

Zn(OH)<sub>2</sub> sademe teket.



Tabel 4. Lahuse kontsentratsiooni mõju ammooniumkloriidi hüdrolüüsimaarale ja pH-le.

| NH <sub>4</sub> Cl lahused |                     |                     |                     |                     |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| c                          | 5 M                 | 1 M                 | 0,1 M               | 0,01 M              |
| P                          | 25%                 | 5,3%                | 0,53%               | 0,053%              |
| β                          | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | $7,5 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-4}$ |
| [H <sup>+</sup> ]          | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | $7,5 \cdot 10^{-6}$ | $2,4 \cdot 10^{-6}$ |
| pH                         | 4,28                | 4,63                | 5,13                | 5,63                |

**b) soola iseloom,**

**Mida nõrgema happe või nõrgema aluse sool – seda tugevamini hüdrolüüsib, seda suurem β.** Hüdrolüüs on eriti tugev, kui mõlemad on nõrgad (vaata tabel 3). Kui seejuures saadused lahkuvad reaktsiooni keskkonnast (sade, gaas) – läheb hüdrolüüs lõpuni,  $\beta = 1$ . Happe või aluse tugevust iseloomustab K (mida väiksem K, seda nõrgem alus või hape). Sisuliselt on hape või alus seda nõrgemad, mida väiksemate mõõtmete ja suurema laenguga on happe anioon või aluse kation. Siis on side vastavalt H<sup>+</sup> - iooni või OH<sup>-</sup> -iooniga tugevam. Näiteks Fe(OH)<sub>2</sub> on märgatavalt tugevam alus kui Fe(OH)<sub>3</sub> (võrdle laenguid ja raadiuseid), järelikult Fe<sup>3+</sup> soolad hüdrolüüsuvad tugevamini kui Fe<sup>2+</sup> soolad. Selle kohta annavad kinnitust ka joonisel 1 olevad kõverad. Happe tugevuse ja hüdrolüüsimaära vahelist seost saad vaadata tabelist 1,2,3.

**c) temperatuur,**

Hüdrolüüs on endotermiline protsess ( $\Delta H > 0$ ) – vee molekuli lõhkumiseks kulub rohkem energiat, kui eraldub nõrga happe või nõrga aluse tekkel. Temperatuuri tõstmisel nihkub tasakaal hüdrolüüsi tugevnemise suunas. Praktikas saab ilmekalt näidata temperatuuri mõju hüdrolüüsi ulatusele CH<sub>3</sub>COONa lahuse kuumutamisel, soola lahusele on lisatud fenoolftaleiini. Toatemperatuuril lahuse pH < 8, kuumutamisel pH tõuseb ning lahus värvub tumeroosaks. FeCl<sub>3</sub> 1M soola lahuses – hüdrolüüs toatemperatuuril peamiselt I astmes, keetmisel II ja III aste, lahusesse tekib Fe(OH)<sub>3</sub> roostepruun sade.

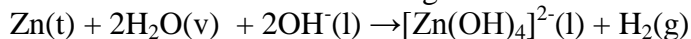
**d) tasakaalu nihutamine**

- Vastavalt Le Chatelier'i printsiibile temperatuuri tõstmisel hüdrolüüs suureneb – tasakaal nihkub saaduste suunas.
- Lahuse lahjendamisel nihkub tasakaal saaduste suunas.

- Saaduste sidumisel nihkub tasakaal saaduste suunas.
- Reaktsiooni saaduste lisamisel (vastavalt tugevat hapet või alust) – tasakaal nihkub lähetainete suunas. Näiteks FeCl<sub>3</sub>-lahusele soolhappe lisamisel, lahuse pruunikas värvus kaob ning muutub kollaseks. Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-lahusele soolhappe lisamisel valge sade kaob.

Hüdrolüüs võib mõnel juhul anda tugevasti happelise või aluselise lahuse. AlCl<sub>3</sub> hüdrolüüsib (eriti kuumutamisel) tugevasti, selles lahuses on hüdrolüüsil tekkinud HCl kontsentratsioon küllalt suur ja võib reageerida näiteks Zn-ga:  $Zn(t) + H^+(l) \rightarrow Zn^{2+}(l) + H_2(g)$

Analoogiliselt Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lahus võib kuumutamisel reageerida Zn-ga, sest saadusena on tekkinud suhteliselt suure kontsentratsiooniga NaOH:



**Ülesanne 1.** Kirjutage Na<sub>2</sub>S hüdrolüüsivõrrandid (ioonsel kujul, astmete kaupa). Millised tegurid tõrjuvad hüdrolüüsi tagasi? Milline keskkond tekib ja miks?

*Lahendus:*

Sool on tugev elektrolüüt ning lahjendatud vesilahuses enamasti täielikult dissotsieerunud. Dissotsiatsioonivõrrand on järgmine:  $Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}$

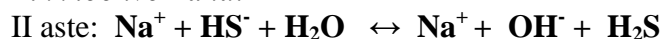
*Pikk ioonvõrrand:*



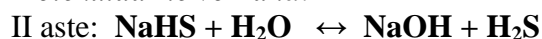
*Molekulaarne võrrand:*



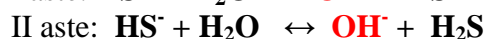
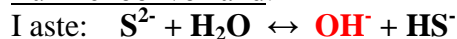
*Pikk ioonvõrrand:*



*Molekulaarne võrrand:*



Lühike ioonvõrrand:



Na<sub>2</sub>S hüdrolüüsil tekib aluseline keskkond, sest lahuses on vabad OH<sup>-</sup> - st lahuses eksistreerib olukord, kus [OH<sup>-</sup>]<sup>>></sup> [H<sup>+</sup>]. Võib põhjendada ka nii, et tekib tugev alus, mis on täielikult dissotsieerunud.

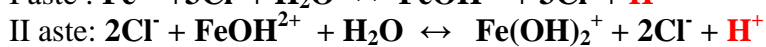
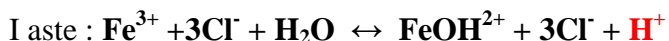
Seega Na<sub>2</sub>S hüdrolüüsi on võimalik tagasi tõrjuda lisades tugevat alust (nt NaOH või KOH jne), lisades Na<sub>2</sub>S ehk tõstes hüdrolüüsiva soola kontsentratsiooni lahuses, vähendada temperatuuri.

**Ülesanne 2.** Kirjutage FeCl<sub>3</sub> hüdrolüüsivõrrandid (ioonsel kujul, astmete kaupa). Millised tegurid suurendavad hüdrolüüsi? Milline keskkond tekib ja miks?

*Lahendus:*



Hüdrolüüsivõrrandid:



$\text{FeCl}_3$  hüdrolyüsil tekib happeline keskkond, sest lahuses on vabad vesinikioonid ( $\text{H}^+$ ) - st lahuses eksistreerib olukord, kus  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$ . Võib põhjendada ka nii, et tekib tugev hape, mis on täielikult dissotsieerunud.

Raud(III)kloriidi hüdrolyüsi suurendavad temperatuuri tõstmine, vee lisamine ehk lahuse lahjendamine, tugeva aluse lisamine. Tugeva aluse lisamisel vabad vesinikioonid  $\text{H}^+$  seotakse tugevast alusest pärit  $\text{OH}^-$  poolt ning tekib vesi. Ühte saadust seotakse ära, mistõttu tasakaal on nihutatud saaduste suunas (Le Chatelier'i printsiip).

### pH soola vesilahustes

Nagu hüdrolyüsi reaktsioonivõrranditest näha, tekivad katiooni puhul lahusesse vesinikioonid ( $\text{H}^+$ ) ja aniooni puhul hüdroksiidioonid ( $\text{OH}^-$ ). Seega muutub hüdrolyüsi käigus lahuse pH. Soolalahuse pH määrab tugevama elektrolüüdi iseloom. Kui alus on olnud hapest tugevam, on ka lahuse keskkond aluseline, vastasel juhul on keskkond happeline. Kui mõlema dissotsiatsioonikonstandid on ligikaudu võrdsed, siis on ka lahuse keskkond neutraalne.

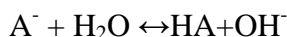
Hüdrolyüsi tõttu on nõrgast hapest ja tugevast alusest tekkinud soola (näiteks KCN) vesilahuse pH  $> 7$ , tugevast hapest ja nõrgast alusest tekkinud soola (näit.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pH  $< 7$ . Tugevale hüdrolyüsile vaatamata jääb sellise soola lahus neutraalseks, kui nõrga happe ja nõrga aluse dissotsiatsioonikonstandid on ühesugused, nagu näiteks  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  korral.

Tabel 5. Erinevate soola lahuste pH

| Soola on moodustanud | Tugev hape   | Nõrk hape  |
|----------------------|--|--|
| Tugev alus           | Hüdrolyüsi ei toimu,<br><b>pH = 7,0</b><br>$\text{NaCl}$ , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,<br>$\text{K}_2\text{SO}_4$ | Hüdrolyüsi tõttu<br><b>pH &gt; 7</b><br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{S}$ ,<br>$\text{CH}_3\text{COONa}$                     |
| Nõrk alus            | Hüdrolyüsi tõttu<br><b>pH &lt; 7</b><br>$\text{FeCl}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,<br>$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$   | Hüdrolyüs eriti tugev,<br><b>pH ≈ 7</b><br>$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$<br>$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ |

## Hüdrolüüsikonstant

**Nõrga happe soola** MA lahuses kulgeb hüdrolüüs vastavalt võrrandile:



Selle reaktsiooni tasakaalukonstant avaldub järgmiselt:

$$K = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-][H_2O]}$$

Vee kontsentratsioon on enamasti palju suurem kui soola kontsentratsioon ja praktiliselt ei muutu – tavaliselt ligikaudu 55,6 M. Kui soola kontsentratsioon on lahuses suhteliselt väike, siis võime võtta  $[H_2O]=const$ , seega

$$K[H_2O] = K_{hüdr} = \frac{[OH^-][HA]}{A^-}, \text{ kus } K_{hüdr}. \text{ On hüdrolüüsikonstant.}$$

Vee ionkorrutisest saame, et  $[OH^-]=K_w/[H^+]$ , et

$$K_{hüdr} = \frac{K_w[HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{K_w}{K_h}$$

Analoogse tulemuse saaksime nõrga aluse soola hüdrolüüsil:

$$K_{hüdr} = \frac{K_w}{K_a}$$

Nõrga happe ja nõrga aluse korral saaksime:

$$K_{hüdr} = \frac{K_w}{K_h \cdot K_a}$$

**$K_{hüdr}$  on konstant, mis iseloomustab osakesi kui nõrka hapet või alust.**

## pH arvutamine vesiniksoolade lahustes

**NB! Vesiniksoolade lahuste pH praktiliselt ei sõltu lahuse kontsentratsioonist (soola kontsentratsioonist).** Vaatleme näitena naatriumvesinikkarbonaadi lahust.

*Lühike ionvõrrand:*  $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$ .

Hüdrolüüsil  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ , kus veeioonkorrutis  $K_w=[H^+][OH^-]$

$$K = \frac{[H_2CO_3] \cdot [OH^-]}{[HCO_3^-] \cdot [H_2O]} \Rightarrow K \cdot [H_2O] = \frac{[H_2CO_3] \cdot K_w}{[HCO_3^-] \cdot [H^+]} \Rightarrow \frac{1}{K_d^I} = \frac{[H_2CO_3] \cdot K_w}{[HCO_3^-] \cdot [H^+]} \leftarrow \frac{K_d^I \cdot K_w \cdot [H_2CO_3]}{[HCO_3^-] \cdot [H^+]} = [HCO_3^-] \cdot [H^+]$$

$$[H^+] = \frac{K_d^I \cdot K_w \cdot [H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}, \text{ kus } K_d^{II} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}, \text{ ja}$$

$$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3, \text{ kus } \frac{1}{K_d^I} = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}$$

Lahuses  $[H^+] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] - [H_2CO_3]$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_d^{II} \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} - \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{K_d^I}. \text{ Korrutame võrrandi mõlemad pooli } [H^+] \cdot K_d^I \text{-ga,}$$

saame:

$$[H^+]^2 \cdot K_d^I = K_d^I \cdot K_w + K_d^I \cdot K_d^{II} \cdot [HCO_3^-] + [HCO_3^-] \cdot [H^+]^2 \text{ ja}$$

$$[H^+]^2 \cdot (K_d^I + [HCO_3^-]) = K_d^I \cdot K_w + K_d^{II} \cdot K_d^I \cdot [HCO_3^-],$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_d^I (K_w + K_d^{II} \cdot [HCO_3^-])}{K_d^I + [HCO_3^-]}}$$

Eeldades soola täielikku dissotsiatsiooni, võime  $[HCO_3^-]$  võtta võrdseks soola kontsentratsiooniga  $c_{sool}$ , seega  $c_{sool} \sim [HCO_3^-]$ . Kui  $K_d^{II} \cdot c_{sool} \gg K_w$ , siis võrrand lihtsustub

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_d^I \cdot K_d^{II} \cdot c_{sool}}{K_d^I + c_{sool}}}.$$

Kui  $c_{sool}$  on suurem kui  $K_d^I$  ( $c_{sool} \gg K_d^I$ ), näiteks  $NaHCO_3$  puhul  $K_d^I = 4.3 \cdot 10^{-7}$  ja  $NaHS$  puhul

$$K_d^I = 5.7 \cdot 10^{-8}, \text{ siis võrrand lihtsustub kujule } [H^+] \approx \sqrt{\frac{K_d^I \cdot K_d^{II} \cdot c_{sool}}{c_{sool}}} \approx \sqrt{K_d^I \cdot K_d^{II}},$$

sest  $K_d^I + c_{sool} \approx c_{sool}$

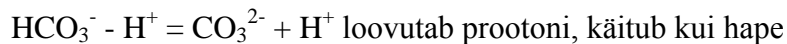
$$pH = -\frac{1}{2} \log K_d^I - \frac{1}{2} \log K_d^{II}, \text{ kud } K_d^I \text{ nõrga happe (süsihappe) esimene dissotsiatsioonikonstant}$$

ja  $K_d^{II}$  on teise astme dissotsiatsioonikonstant.

**NB! Sarnast skeemi kasutades saab tuletada ka valemid teiste vesiniksoolade jaoks!**

**NaHCO<sub>3</sub>** lahuses pH arvutakse järgnevalt:

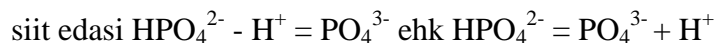
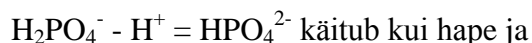
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vesinikkarbonaatioon saab käituda nii happe kui alusena:



$[\text{H}^+] = \sqrt{K_I \cdot K_{II}}$ , kus  $[\text{H}^+]$  on vesiniksoonide kontsentratsioon lahuses,  $K_I$  süsihappe esimene dissotsiatsioonikonstant ( $4.45 \cdot 10^{-7}$ ) ja  $K_{II}$  süsihappe teine dissotsiatsioonikonstant ( $4.69 \cdot 10^{-11}$ ).

**NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>** lahuses pH arvutakse järgnevalt:

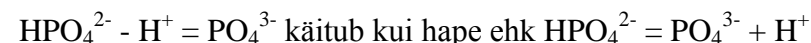
**H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>** divesinikfosfaatioon saab käituda nii aluse kui happena, kuid ülekaalus on happelised omadused.



$[\text{H}^+] = \sqrt{K_I \cdot K_{II}}$  kus  $[\text{H}^+]$  on vesiniksoonide kontsentratsioon lahuses,  $K_I$  fosforhappe dissotsiiooni esimene konstant ( $7.52 \cdot 10^{-3}$ ) ja  $K_{II}$  fosforhappe dissotsiiooni teine konstant ( $6.31 \cdot 10^{-8}$ ).

**Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>** lahuses pH arvutakse järgnevalt:

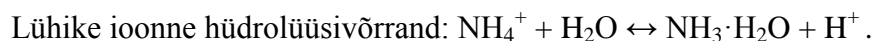
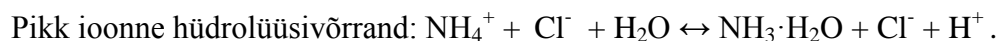
**HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** vesinikfosfaatioon saab käituda nii aluse kui happena, kuid ülekaalus on aluselised omadused.



$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{II} \cdot K_{III}}$  kus  $[\text{H}^+]$  on vesiniksoonide kontsentratsioon lahuses,  $K_{II}$  fosforhappe teine dissotsiatsioonikonstant ( $6.31 \cdot 10^{-8}$ ) ja  $K_{III}$  fosforhappe kolmas dissotsiatsioonikonstant ( $1.26 \cdot 10^{-12}$ ).

## Nõrga aluse soola hüdroolüüs – valemi tuletus

Vaatleme näitena ammooniumkloriidi NH<sub>4</sub>Cl. Ammooniumkloriidi hüdroolüüsil tekib nõrk alus.



NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -ioon on Brønstedi käsitluse järgi hape, sest ta loovutab prootoni: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - H<sup>+</sup> = NH<sub>3</sub> ehk





Nõrga happe vesilahuses vesinikioonide kontsentratsioon oli aga võrdne  $[H^+] = \sqrt{K_{hape} \cdot c_{hape}}$ .

$c_{hape} = c_{\text{ammooniumkloriid}} = c_{\text{sool}}$

$NH_4^+$  kui nõrga happe dissotsiatsioonikonstant on võrdne:

$K_{hape} = \frac{K_w}{K_{alus}}$ , kus  $K_{alus}$  on nõrga happe seostatud aluse dissotsiatsioonikonstant (ehk  $NH_3 \cdot H_2O$ )

$$K_{hape} = 10^{-14} / 1.79 \cdot 10^{-5} = 5.59 \cdot 10^{-10}$$

Asendades eelnevat seosed valemisse  $[H^+] = \sqrt{K_{hape} \cdot c_{hape}}$  saame, et vesinikioonide

kontsentratsioon nõrga aluse soola vesilahuses on võrdne  $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{sool}}{K_{alus}}}$ , kus  $K_w$  on vee

ioonkorrustis (arvuliselt võrdne  $10^{-14}$  temperatuuril 25°C),  $c_{sool}$  on soola molaarne kontsentratsioon (algne kontsentratsioon) lahuses ja  $K_{alus}$  on nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant.

### Teine tületuskäik – lähtudes hüdrolüüsivõrrandist!

Lühike ionne hüdrolüüsivõrrand:  $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$ . Kirjutame välja tasakaalukonstandi hüdrolüüsivõrrandi alusel:

$$K = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+] \cdot [H_2O]} \Rightarrow \underbrace{K \cdot [H_2O]}_{K_{hüdr}} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}$$

Avaldades  $[H^+]$  kontsentratsiooni avaldisest  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$  ning asendades eelnevasse avaldisse saame:

$$K = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+] \cdot [H_2O]} \Rightarrow \underbrace{K \cdot [H_2O]}_{K_{hüdr}} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} \Leftarrow K_{hüdr} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot K_w}{[OH^-] \cdot [NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_{alus}}$$

Saame et  $\frac{K_w}{K_{alus}} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}$ , kuna  $[NH_3 \cdot H_2O] \approx [H^+]$  ning  $[NH_4^+] \approx c_{sool}$  (juhul kui

hüdrolüüsiaste on väga väike!).

$\frac{K_w}{K_{alus}} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{c_{sool}}$  ja siit vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on arvutatav

järgneva valemi järgi:  $[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{sool}}{K_{alus}}}$

Täpsema vastuse saamiseks tuleks lahendada ruutvõrrand:

$$[H^+]^2 \cdot K_{alus} \approx K_w \cdot c_{sool}$$
$$[H^+]^2 \cdot K_{alus} - K_w \cdot c_{sool} = 0$$

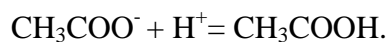
### Nõrga happe soola hüdroolüüs – valemite tuletus

Vaatleme näitena naatriummetaati  $CH_3COONa$ . Naatriummetaadi hüdroolüüsil tekib nõrk hape.

Pikk ioonne hüdroolüüsivõrrand:  $CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + Na^+ + OH^-$ .

Lühike ioonne hüdroolüüsivõrrand:  $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$ .

$CH_3COO^-$  -ioon on Brønstedi käsitluse järgi alus, sest ta seob prootoni:



Nõrga aluse lahuses hüdroksiidionide molaarne kontsentratsioon oli aga võrdne

$$[OH^-] = \sqrt{K_{alus} \cdot c_{alus}}.$$

$$c_{alus} = c_{naatriummetaat} = c_{sool}$$

$CH_3COO^-$  kui nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant on võrdne:

$$K_{alus} = \frac{K_w}{K_{hape}}, \text{ kus } K_{hape} \text{ on nõrga aluse seostatud happe dissotsiatsioonikonstant (ehk}$$

$CH_3COOH$ )

$$K_{alus} = 10^{-14} / 1.75 \cdot 10^{-5} = 5.71 \cdot 10^{-10}.$$

Asendades eelnevat seosed valemisse  $[OH^-] = \sqrt{K_{alus} \cdot c_{alus}}$  saame, et hüdroksiidionide

molaarne kontsentratsioon nõrga happe soola vesilahuses on võrdne  $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{sool}}{K_{hape}}}$ , kus  $K_w$

on veeioonkorrustis (arvuliselt võrdne  $10^{-14}$ ),  $c_{sool}$  on soola molaarne kontsentratsioon lahuses ja

$K_{hape}$  on nõrga happe dissotsiatsioonikonstant.

### Teine tuletuskäik – lähtudes hüdroolüüsivõrrandist (hüdroolüüsikonstandist)

Lühike ioonne hüdroolüüsivõrrand:  $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$ . Kirjutame välja tasakaalukonstandi hüdroolüüsivõrrandi alusel:

$$K = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_2O]} \Rightarrow \underbrace{K \cdot [H_2O]}_{K_{hüdr}} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Avaldades  $[\text{OH}^-]$  kontsentratsiooni avaldisest  $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  ning asendades eelnevasse avaldisse saame:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow \underbrace{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{K_{\text{hüdr}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \leftarrow K_{\text{hüdr}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot K_w}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{hape}}}$$

Saame et  $\frac{K_w}{K_{\text{hape}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ , kuna  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{OH}^-]$  ning  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c_{\text{sool}}$

(juhul kui hüdroolüüsiaste on väga väike!).

$\frac{K_w}{K_{\text{hape}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{sool}}}$  ja siit vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on

arvutatav järgneva valemi järgi:  $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{sool}}}{K_{\text{hape}}}}$

Siit saame  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{hape}} + \frac{1}{2} \log c_{\text{sool}}$

Täpsema vastuse saamiseks tuleks lahendada ruutvõrrand:

$$[\text{OH}^-]^2 \cdot K_{\text{alus}} \approx K_w \cdot c_{\text{sool}}$$

$$[\text{OH}^-]^2 \cdot K_{\text{alus}} - K_w \cdot c_{\text{sool}} = 0$$

## Nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdroolüüs – valemi tuletus

Vaatleme näitena  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  hüdroolüüsi vesilahuses. Ammooniumetanaadi

hüdroolüüsivõrrand on järgmine:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}$$

Etaanhappe ja ammoniaakhüdraadi dissotsiatsioonikonstantide võrranditest näeme, et

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{\text{hape}}} \text{ ja } [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{alus}}}$$

Asendame need avaldised eelnevasse valemisse.

$$K_{hüdr} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+] \cdot [NH_4^+] \cdot [OH^-]}{K_{hape} \cdot K_{alus} \cdot [CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_{hape} \cdot K_{alus}}$$

$$\frac{K_w}{K_{hape} \cdot K_{alus}} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_3 \cdot H_2O]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+]} \text{ Et } [CH_3COOH] = [NH_3 \cdot H_2O] \text{ ja}$$

$$[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = c_{sool}$$

$$\frac{K_w}{K_{hape} \cdot K_{alus}} = \frac{[CH_3COOH]^2}{c_{sool}} \text{ Edasi, et } [CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{K_{hape}} = \frac{c_{sool} \cdot [H^+]}{K_{hape}}, \text{ siis saame}$$

sega võrrandit järgemiselt teisendada:

$$\frac{[H^+]^2 \cdot c_{sool}^2}{K_{hape}^2 \cdot c_{sool}^2} = \frac{K_w}{K_{hape} \cdot K_{alus}}, \text{ millest } [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{hape}}{K_{alus}}}$$

Logaritmidest viimase avaldise ja muutes logaritmide märgid, saame lõpuks

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{hape} - \frac{1}{2} pK_{alus}$$

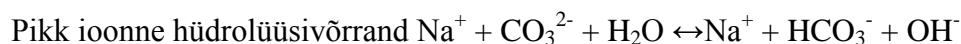
Tuleb märkida, et eelnevat võrrandit saab kasutada ainult nõrkadest hapetest ja nõrkadest alustest moodustunud soolade hüdrolüüsiastme ja lahuste pH arvutamiseks, **on rakendatavad ainult siis, kui soola katiooni ja aniooni laengud on võrdsed**, nagu see on näiteks ammooniumetanaadi ja ammooniumtsüaniidi korral.

## Astmeline hüdrolüüs

Lahuse pH määrab enamasti hüdrolüüsi esimene aste ning seda kirjeldab vastava nõrga happe või aluse dissotsiatsioon viimases astmes.

Vaatleme näitena naatriumkarbonaadi vesilahust  $Na_2CO_3$ .

### I aste



### I aste



Süsihappe dissotsiatsioon:

**I aste**



**II aste**



Tegemist on nõrga happe soolaga järelikult hüdroksiidioonide molaarnekontsentratsioon lahuses

on võrdne: 
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{sool}}}{K_{\text{hape}}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{sool}}}{K_{\text{süsihappe II dissotsiatsioonikonstant}}}} = , \text{ kus } K_w \text{ on veeioonkorrustis}$$

(arvuliselt võrdne  $10^{-14}$ ),  $c_{\text{sool}}$  on soola molaarne kontsentratsioon lahuses ja  $K_{\text{hape}}$  on nõrga happe dissotsiatsioonikonstant.

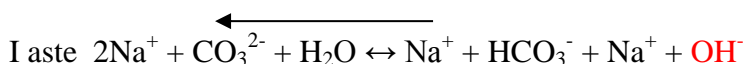
**NB!** astmeliselt toimuva hüdrolüüsi korral kasutatakse arvutustes nõrga aluse/ happe viimase astme dissotsiatsioonikonstante!

**Võrrand 3.** Arvutage pH ja hüdrolüüsimäär 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$ , 0.1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 0.1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja 0.1  $\text{AlCl}_3$  lahuses.  $K_{\text{I}}(\text{süsihape})= 4.45 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{\text{II}}(\text{süsihape})= 4.69 \cdot 10^{-11}$ ,  $K(\text{etaanhape})= 1.75 \cdot 10^{-5}$ ,  $K(\text{ammoniaakhüdraat})=1.79 \cdot 10^{-5}$ .  $K_{\text{III}}(\text{alumiiniumhüdroksiid})=1.39 \cdot 10^{-9}$ .

*Lahendus:*

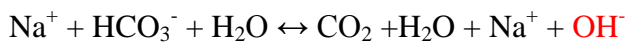
Valemites väike täht a tähendab alust, h tähendab hapet ja s tähendab soola.

Tasakaal nihutatud tugevalt lähteainete suunas.



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 4.7 \cdot 10^{-11}}{0.1}} = 2.1679 \cdot 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 2.1679 \cdot 10^{-12} = 11.66$$

$$\text{Hüdrolüüsimäär on } \beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_h \cdot c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0.1 \cdot 4.7 \cdot 10^{-11}}} = 0.0461 \dots \approx 4.61\%$$



Tasakaal nihutatud tugevalt lähteainete suunas

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{4.3 \cdot 10^{-7} \cdot 4.7 \cdot 10^{-11}} = 4.495 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \text{pH} = -\log 4.495 \cdot 10^{-9} = 8.3472 \dots \approx 8.35$$

Tasakaal nihutatud tugevalt lähteainete suunas.

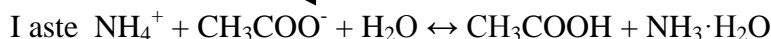


$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}{0.1}} = 1.3228 \cdot 10^{-9} \Rightarrow pH = -\log[H^+] = -\log 1.3228 \cdot 10^{-9} = 8.878.. \approx 8.88$$

Hüdrolüüsimäär on  $\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_h \cdot c_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0.1 \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}} = 0,000075592... \approx 0.00756\%$

---

Tasakaal nihutatud tugevalt lähteainete suunas



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}{1.79 \cdot 10^{-5}}} = 9.8876 \cdot 10^{-8} \Rightarrow pH = -\log[H^+] = -\log 9.8876 \cdot 10^{-8} = 7.0049.. \approx 7.00$$

Hüdrolüüsimäär on  $\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_h \cdot K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.79 \cdot 10^{-5} \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}} = 0,00565... \approx 0.56\%$

---

Tasakaal nihutatud tugevalt lähteainete suunas

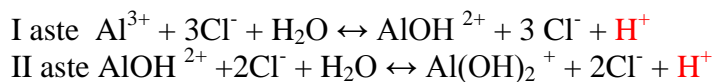


$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0.1}{1.79 \cdot 10^{-5}}} = 7.474 \cdot 10^{-6} \Rightarrow pH = -\log[H^+] = -\log 7.474 \cdot 10^{-6} = 5.1264.. \approx 5.13$$

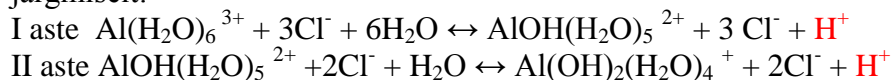
Hüdrolüüsimäär on  $\beta = \sqrt{\frac{K_w}{c_s \cdot K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0.1 \cdot 1.79 \cdot 10^{-5}}} = 0,000074743... \approx 0.0074\%$

---

Tasakaal nihutatud tugevalt lähteainete suunas



Alumiiniumioonid on alati tugevalt hüdraatunud vesilahuses ( $Al^{3+}$  moodustab happelises lahuses akvakomplekse), mistõttu korrektsem oleks kirjutada hüdrolüüsi ionvõrrandid järgmiselt:



---

a)  $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0.1}{1.38 \cdot 10^{-9}}} = 0.0008512... \Rightarrow pH = -\log[H^+] = -\log 0.0008512.. = 3.0699.. \approx 3.01$

b)  $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0.1}{1.4 \cdot 10^{-11}}} = 0.008451... \Rightarrow pH = -\log[H^+] = -\log 0.008451... = 2.0736... \approx 2.07$

---

Hüdrolüüsimäär on  $\beta = \sqrt{\frac{K_w}{c_s \cdot K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0.1 \cdot 1.39 \cdot 10^{-9}}} = 0,00848... \approx 0.85\%$

---

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{c_s \cdot K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0.1 \cdot 1.4 \cdot 10^{-11}}} = 0,08451 \dots \approx 8.45\%$$

Al(OH)<sub>3</sub> dissotsatsioon III astme  $K_d^{III}=1.4 \cdot 10^{-11}$  võetud raamatust ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ . З. Г. ВАСИЛЬЕВА. 1979. Teisest raamatust  $1.38 \cdot 10^{-9}???$

O

**NB!** Mida nõrgema happe või aluse soolaga meil tegu on, seda suurem on hüdrolüüsi ulatus ehk seda kõrgem on arvuliselt hüdrolüüsimäär st seda rohkem on sool hüdrolüüsunud.

### Kokkuvõte - lihtsustatud valemid pH arvutamiseks soola vesilahustes

a) **Tugeva happe ja nõrga aluse soola vesilahuses pH arvutamine:**

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_a}} \quad \text{ja siit } \text{pH} = -\log[H^+]$$

b) **Tugeva aluse ja nõrga happe soola vesilahuse pH arvutamine:**

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_b}} \quad \text{ja siit } \text{pOH} = -\log[OH^-]; \text{pH} = K_w - \text{pOH}$$

või

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_b}{c_s}} \quad \text{ja siit } \text{pH} = -\log[H^+]$$

c) **Nõrga happe ja nõrga aluse soola vesilahuse pH arvutamine:**

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad \text{ja siit } \text{pH} = -\log[H^+]$$

Kus  $K_w$  on vee ionkorrutis,  $c_s$  on soola molaarne kontsentratsioon,  $K_b$  on nõrga happe dissotsatsioonikonstant, ja  $K_a$  on nõrga aluse dissotsatsioonikonstant.

### Hüdrolüüsimäär. Hüdrolüüsimäär arvutamine erinevates soola vesilahustes.

Hüdrolüüsiastmeks nimetatakse arvu, mis näitab missugune osa soola üldhulgast on hüdrolüüsunud st  $H_2O$  toimel vastavaks happeks ja aluseks (või vastavateks vesinik – või hüdrosiidsooladeks) muundunud. Hüdrolüüsiastet on kerge arvutada, kui lähtuda vastava nõrga happe (või aluse) dissotsiatsioonikonstandi ja veeioonkorrutise võrranditest. Teostame niisuguse arvutuse KCN puhul, mis hüdrolüüsub vastavalt võrrandile

$CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$ . Kirjutame kõigepealt selle reaktsiooni tasakaalukonstandi võrrani:

$$\frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-] \cdot [H_2O]} = K$$

Lahjendatud lahused sisaldavad vett tohtus liias, mistõttu vee kontsentratsioon praktiliselt ei muutu hüdrolüüsi tasakaalu mingisuguse nihkumise puhul. Seepärast võime  $[H_2O]$  väärtuse praktiliselt konstantseks lugeda, viia selle paremale poole võrdusmärgi ja asendada kahe konstandi korrutise konstandiga  $K_{hüdr}$ :

$$\frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]} = K \cdot [H_2O] = K_{hüdr}$$

Suurust  $K_{hüdr}$  nimetatakse hüdrolüüsi konstandiks.  $K_{hüdr}$  arvulist väärtust on lihtne leida  $K_{H_2O}$  ja  $K_{HCN}$  väärtusest. Tõepoolest, vee ionkorrutise võrrandist  $[H^+][OH^-] = K_w$  saame

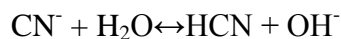
$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$
 Asendades selle eelnevasse avaldisse, saame

$$\frac{[HCN] \cdot K_w}{[CN^-] \cdot [H^+]} = K \cdot [H_2O] = K_{hüdr}$$

Seega

$$\frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_{HCN}}$$
 Antud võrrandist saame arvutada hüdrolüüsiastme.

$$K_{hüdr} = \frac{K_w}{K_{HCN}} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 0,000013888$$



Oletame, et soola kontsentratsioon on  $c_{sool}$  ning hüdrolüüsiaste  $\beta$ , siis hüdrolüüsub soolast  $\beta \cdot c_{sool} = [HCN] = [OH^-]$  ning  $[CN^-] = c_{sool} - \beta \cdot c_{sool}$ . Teisendades valemit saame:



$$\frac{[\beta \cdot c_{sool}] \cdot [\beta \cdot c_{sool}]}{[c_{sool} - \beta \cdot c_{sool}]} = \frac{K_w}{K_{HCN}}$$

$$\frac{\beta^2 \cdot c_{sool}^2}{c_{sool} \cdot (1 - \beta)} = \frac{K_w}{K_{HCN}}$$

$$\frac{\beta^2 \cdot c_{sool}}{1 - \beta} = \frac{K_w}{K_{HCN}} \Rightarrow \text{kui } \beta \ll c_{sool}, \text{ siis } \beta \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{hape} \cdot c_{sool}}} \quad \text{lihtsustatud võrrand}$$

$$K_w - \beta \cdot K_w = K_{HCN} \cdot \beta^2 \cdot c_{sool}$$

$$K_{HCN} \cdot \beta^2 \cdot c_{sool} + \beta \cdot K_w - K_w = 0$$

Nii et üldvalem  $\beta$  arvutamiseks on (kui meil on tegemist tugeva aluse ja nõrga happe soolaga):

$$\beta^2 \cdot c_{sool} \cdot K_{hape} + \beta \cdot K_w - K_w = 0$$

Kus  $\beta$  on hüdrolüüsimäär,  $c_{sool}$  – soola üldkontsentratsioon lahuses,  $K_w$  – vee ionkorrutis ning  $K_{hape}$  on nõrga happe dissotsiatsioonikonstant.

Nagu nähtub lihtsustatud võrrandist, on hüdrolüüsiaste seda suurem,

- Mida suurem on  $K_w$  väärtus, st mida kõrgem on temperatuur;
- Mida väiksem on  $K_{hape}$ , s.t. mida nõrgem on hape, mille sool hüdrolüüsub;
- Mida väiksem on  $c_{sool}$ , s.t. mida lahjem on lahus.

**Võrrand 4.** Arvutada 0.1 M KCN lahuses hüdrolüüsimäär, kui  $K_{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-7}$ .

*Lahendus:*

Lihtsustatud valem:

$$\beta \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{hape} \cdot c_{sool}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1}} = 0,0372677\% \approx 0,037\%$$

Mittelihtsustatud valem:

$$\beta^2 \cdot 0,1 \cdot 7,2 \cdot 10^{-7} + \beta \cdot 10^{-14} - 10^{-14} = 0$$

$$\beta = \frac{-10^{-14} \pm \sqrt{(10^{-14})^2 + 4 \cdot 0,1 \cdot 7,2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-14}}}{2 \cdot 0,1 \cdot 7,2 \cdot 10^{-7}} = \frac{-10^{-14} \pm \sqrt{10^{-28} + 2,88 \cdot 10^{-21}}}{1,44 \cdot 10^{-7}} = \frac{-10^{-14} \pm 5,3665 \cdot 10^{-11}}{1,44 \cdot 10^{-7}}$$

$$\beta = 0,000372609 = 0,037260856\% \approx 0,037\%$$

Hüdrolüüsunud ionide ja kõikide lahustunud ionide suhet kirjeldab suurus nimega hüdrolüüsimäär  $\beta$ . Soola hüdrolüüsiaste  $\beta$  tähistab üldiselt hüdrolüüsunud soola moolide arvu ja soola üldise moolide arvu suhet (või siis kontsentratsioonid).

**Hüdrolüüsimäär ( $\beta$ )**

$$\beta = \frac{c_{\text{hüdr.}}}{c_s} \quad \beta = \frac{\text{hüdroliüsunud \_ osakeste \_ arv}}{\text{lahustunud \_ osakeste \_ arv}}$$

$c_s$  – soola üldkontsentratsioon,  $c_{\text{hüdr}}$  – hüdroliüsunud soola kontsentratsioon.

Kui sool on tekkinud tugevast hapest ja tugevast alusest, siis  $\beta=0$ . Kui üks on tugev, teine aga nõrk,  $0.01 < \beta < 0.1$ . Kui aga nii hape kui alus olid nõrgad elektrolüüdid, siis  $\beta$  väärtus läheneb 1-le. Saab näidata, et hüdroliüsimäär kasvab lahuse lahjendamisel ja kuumutamisel.

**NB! Tavaliselt toimub hüdroliüüs I astmes ja vaid mõni protsent kui sedagi (vaata tabelit 3). Hüdroliüüsi ulatust saab hinnata nõrga happe/aluse viimase dissotsiatsioonikonstandi kaudu. Mida väiksem see on seda ulatuslikum on hüdroliüüs.**

**Näiteks:  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ja  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hüdroliüsunud mõni protsent.**

**$\text{Na}_2\text{S}$  ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hüdroliüsunud 20%(30%) – see väärtus sõltub soola kontsentratsioonist**

**$\text{Al}_2\text{S}_3$  ja  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  hüdroliüsunud 100%**

**Hüdroliüüs suureneb reas:  $\text{F}^-$ ;  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{ClO}^-$ ;  $\text{CN}^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{S}^{2-}$ ;  $\text{SiO}_4^{4-}$ .**

Kokkuvõte - lihtsustatud valemid hüdroliüsimäära arvutamiseks soola vesilahustes

**Tugeva happe ja nõrga aluse soola hüdroliüsimäär vesilahuses:**

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_s}}$$

**Tugeva aluse ja nõrga happe hüdroliüsimäär vesilahuses:**

S

**Nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdroliüsimäär vesilahuses:**

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_h}}$$

## Näitülesanded (ka mõned keerulisemad)

**Ülesanne 5.** Reastage järgmiste ainete vesilahused: 0.1 M NaNO<sub>2</sub>; 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0.1 M NaHCO<sub>3</sub>; 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.1 M AlCl<sub>3</sub>; 0.1 M NH<sub>4</sub>Cl; 0.1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 0.1 M Na<sub>2</sub>S; 0.1 M CH<sub>3</sub>COOH; 0.1 M H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 0.1M H<sub>2</sub>S pH kasvu järjekorras.

Lahendus:

### 0.1 M NaNO<sub>2</sub> (tugeva aluse ja nõrga happe sool)

Naatriumnitrit hüdrolyüs vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).



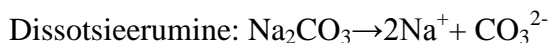
Hüdrolyüs:  $\text{Na}^+ + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{HNO}_2$  Tekib **aluseline keskkond** OH<sup>-</sup>-ioonide tõttu.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{c_{\text{sool}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-17}} = 6,3245 \cdot 10^{-9}$$

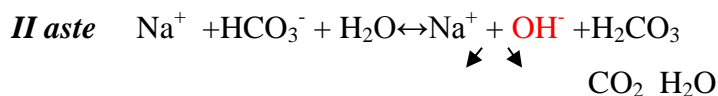
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 6,3245 \cdot 10^{-9} = 8,198... \approx 8,20$$

### 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (tugeva aluse ja nõrga happe sool)

Naatriumkarbonaat hüdrolyüs vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).



Hüdrolyüs: **I aste**  $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$  Tekib **aluseline keskkond** OH<sup>-</sup>-ioonide tõttu.



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{c_{\text{sool}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}}{0,1}} = \sqrt{4,69 \cdot 10^{-24}} = 2,1656 \cdot 10^{-12}$$

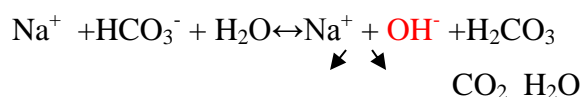
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 2,1656 \cdot 10^{-12} = 11,664... \approx 11,66$$

### 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> (tugeva aluse ja nõrga happe sool)

Naatriumvesinikkarbonaat hüdrolyüs vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).



Hüdrolyüs: **I aste** Tekib **aluseline keskkond** OH<sup>-</sup>-ioonide tõttu.

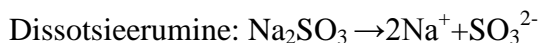


$$[H^+] = \sqrt{K_I \cdot K_{II}} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{2,08705 \cdot 10^{-17}} = 4,5684 \cdot 10^{-9}$$

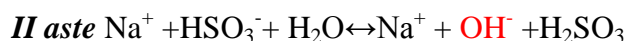
$$pH = -\log[H^+] = -\log 4,5684 \cdot 10^{-9} = 8,340... \approx 8,34$$

### 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (tugeva aluse ja nõrga happe sool)

Naatriumsulfit hüdrolyüs vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).



Hüdrolyüs: **I aste**  $2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{HSO}_3^-$  Tekib **aluseline keskkond** OH<sup>-</sup>-ioonide tõttu.



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{c_{\text{sool}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,31 \cdot 10^{-8}}{0,1}} = \sqrt{6,31 \cdot 10^{-21}} = 7,9436 \cdot 10^{-11}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 7,9436 \cdot 10^{-11} = 10,099... \approx 10,10$$

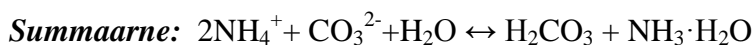
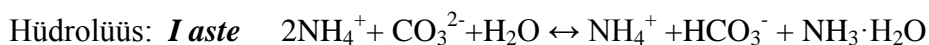
### 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (tugeva aluse ja tugeva happe sool)

#### EI HÜDROLÜÜSU!

DISSOTSIEERUB:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  **Keskkond neutraalne. pH=7**

### 0.1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (nõrga aluse ja nõrga happe sool)

Ammooniumkarbonaat hüdrolyüs vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).



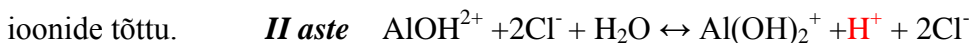
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{2,6201 \cdot 10^{-20}} = 1,6187 \cdot 10^{-10}$$

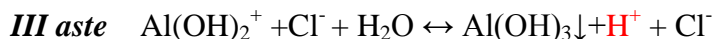
$$pH = -\log[H^+] = -\log 1,6187 \cdot 10^{-10} = 9,7908... \approx 9,79$$

**Lihtsustatud valemite ammooniumkarbonaadi korral siin kasutada ei tohiks! Pikemalt arvatades tuleks vastuseks 9.13 (vaata lahenduskäik tagapool ülesanne 3).**

### 0.1 M AlCl<sub>3</sub> (nõrga aluse ja tugeva happe sool)

Alumiiniumkloriid hüdrolyüs vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).





$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{sool}}}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,39 \cdot 10^{-9}}} = \sqrt{7,19 \cdot 10^{-7}} = 8,4819 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 8,4819 \cdot 10^{-4} = 3,0715... \approx 3,07$$

### 0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}$ (nõrga aluse ja tugeva happe sool)

Ammooniumkloriid hüdrolyüsib vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).



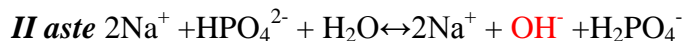
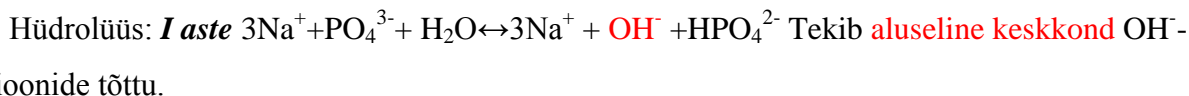
$\text{H}^+$ -ioonide tõttu.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{sool}}}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{5,5866 \cdot 10^{-11}} = 7,4743 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 7,4743 \cdot 10^{-6} = 5,1264... \approx 5,13$$

### 0.1 M $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (tugeva aluse ja nõrga happe sool)

Naatriumfosfaat hüdrolyüsib vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).

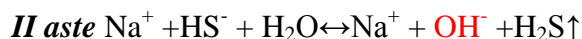
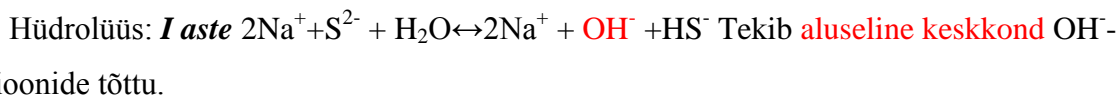


$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{c_{\text{sool}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,26 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = \sqrt{1,26 \cdot 10^{-25}} = 3,5496 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 3,5496 \cdot 10^{-13} = 12,4498... \approx 12,45$$

### 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}$ (tugeva aluse ja nõrga happe sool)

Naatriumsulfiid hüdrolyüsib vesilahuses (enne hüdrolyüsi toimub dissotsiatsioon).



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h}{c_{sool}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1 \cdot 10^{-14}}{0,1}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-27}} = 3,1623 \cdot 10^{-14}$$
$$pH = -\log[H^+] = -\log 3,1623 \cdot 10^{-14} = 13,5$$

### 0.1 M CH<sub>3</sub>COOH (nõrk hape)

Dissotsieerumine: CH<sub>3</sub>COOH ↔ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

$$[H^+] \approx \sqrt{K_{hape} \cdot c_{hape}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-6}} \approx 1,3229 \cdot 10^{-3}$$
$$pH = -\log[H^+] = -\log 1,3229 \cdot 10^{-3} \approx 2,8784... \approx 2,89$$

### 0.1 M H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (nõrk hape)

Dissotsieerumine: **I aste** H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ↔ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

**II aste** HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ↔ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>

$$[H^+] \approx \sqrt{K_{hape} \cdot c_{hape}} = \sqrt{4,47 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = \sqrt{4,47 \cdot 10^{-8}} \approx 2,1142 \cdot 10^{-4}$$
$$pH = -\log[H^+] = -\log 2,1142 \cdot 10^{-4} \approx 3,6748... \approx 3,67$$

### 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (nõrk hape)

Dissotsieerumine: **I aste** H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ↔ HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

**II aste** HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ↔ SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>

$$[H^+] \approx \sqrt{K_{hape} \cdot c_{hape}} = \sqrt{1,58 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1} = \sqrt{0,00158} \approx 0,0397$$
$$pH = -\log[H^+] = -\log 0,0397 \approx 1,4006... \approx 1,40$$

NB! kasutades ruutvõrrandi lahendamist saame vastuseks, et lahuse pH on 1,48.

### 0.1M H<sub>2</sub>S (nõrk hape)

Dissotsieerumine: **I aste** H<sub>2</sub>S ↔ HS<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

**II aste** HS<sup>-</sup> ↔ S<sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>

$$[H^+] \approx \sqrt{K_{hape} \cdot c_{hape}} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = \sqrt{6 \cdot 10^{-9}} \approx 7,7459 \cdot 10^{-5}$$
$$pH = -\log[H^+] = -\log 7,7459 \cdot 10^{-5} \approx 4,1109... \approx 4,11$$

KOKKUVÕTE ÜLESANDEST 5.

| Lahused                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> COOH    | AlCl <sub>3</sub>       | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> S      | NH <sub>4</sub> Cl      | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaNO <sub>2</sub>    | NaHCO <sub>3</sub>       | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                     | Na <sub>2</sub> S                                |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------|---|---------------------------------|---|--|
| pH                            | 1,48                           | 2,88                    | 3,07                    | 3,68                           | 4,11                  | 5,13                    | 7                               | 8,20                 | 8,34                     | 10,10<br>(9,2)                                  | 11,66                           | 12,45<br>(12,8)                                     | 13,5   |
| α või β                       | 40%                            | 1,32%                   | 0,85%                   | 0,21%                          | 0,08%                 | 0,007%                  | -                               | 0,002%               | 0,05%                    | 0,13%<br>0,014%                                 | 4,62%                           | 28,17%/<br>67,42%<br>(48,4%)                        | 98%  |
| K <sub>d</sub> <sup>I</sup>   | 1,58 · 10 <sup>-2</sup>        | 1,75 · 10 <sup>-5</sup> | andmed puuduvad         | 4,45 · 10 <sup>-7</sup>        | 6 · 10 <sup>-8</sup>  | 1,79 · 10 <sup>-5</sup> | -                               | 4 · 10 <sup>-4</sup> | 4,45 · 10 <sup>-7</sup>  | 1,58 · 10 <sup>-2</sup>                         | 4,45 · 10 <sup>-7</sup>         | 7,52 · 10 <sup>-3</sup>                             | 6 · 10 <sup>-8</sup>                             |
| K <sub>d</sub> <sup>II</sup>  | 6,31 · 10 <sup>-8</sup>        | -                       | andmed puuduvad         | 4,69 · 10 <sup>-11</sup>       | 1 · 10 <sup>-14</sup> | -                       | -                               | -                    | 4,69 · 10 <sup>-11</sup> | 6,31 · 10 <sup>-8</sup><br>5 · 10 <sup>-6</sup> | 4,69(5,6) · 10 <sup>-11</sup>   | 6,31 · 10 <sup>-8</sup>                             | 1 · 10 <sup>-14</sup><br>1,2 · 10 <sup>-15</sup> |
| K <sub>d</sub> <sup>III</sup> | -                              | -                       | 1,39 · 10 <sup>-9</sup> | -                              | -                     | -                       | -                               | -                    | -                        | -   | -                               | 1,26 · 10 <sup>-12</sup><br>2,2 · 10 <sup>-13</sup> | -  |

Võrdle: AlCl<sub>3</sub> hüdrolüüsib rohkem (tema hüdrolüüsimaar on suurem st annab lahusesse rohkem H<sup>+</sup>-ioone) kui NH<sub>4</sub>Cl. Mida rohkem H<sup>+</sup>-ioone lahuses, seda madalam pH.

**ERINEVATE NÕRKADE HAPETE LAHUSTE pH MÄÄRAMINE**  
 Mida suurem on happe dissotsiatsioonikonstant,  
 • seda tugevama happega meil tegu on  
 • seda rohkem on happe dissotsieerunud  
 • seda rohkem on lahuses H<sup>+</sup>-ioone  
 • seda madalam tuleb pH.  
**NB! SAMA KEHTIB KA ALUSTE KOHTA**  
**ERINEVATE NÕRKADE ALUSTE LAHUSTE pH MÄÄRAMINE**  
 Mida suurem on aluse dissotsiatsioonikonstant,  
 • seda tugevama alusega meil tegu on  
 • seda rohkem on alus dissotsieerunud  
 • seda rohkem on lahuses OH<sup>-</sup>-ioone  
 • seda kõrgem tuleb lahuse pH.  
**ARVUTUSTES KASUTATAKSE esimest DISSOTSIATSIIOONIKONSTANTI (teised astmed võib arvestamata jätta).**

Võrdle: rida NaNO<sub>2</sub>-st Na<sub>2</sub>S-ni:  
 Na<sub>2</sub>S hüdrolüüsib rohkem (tema hüdrolüüsimaar on suurem st annab lahusesse rohkem OH<sup>-</sup>-ioone) kui NaNO<sub>2</sub>. Mida rohkem OH<sup>-</sup>-ioone lahuses, seda kõrgem pH.

**SOOLA VESILAHUSTE pH MÄÄRAMINE**  
 • Mida väiksem on nõrga elektrolüüdi viimase astme dissotsiatsioonikonstant, seda rohkem sool hüdrolüüsib.  
**ARVUTUSTES KASUTATAKSE viimast DISSOTSIATSIIOONIKONSTANTI**

**Ülesanne 6.** Millise soola (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, KHS, NiSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) 0.1 M vesilahuse pH on kõige madalam? **Vastus: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - raud(III)sulfaat**

*Lahenduskäik:*  
**NB! vastused võivad numbriliselt veidi erineda** – sõltub millist allikat kasutate st kust on võetud dissotsiatsioonikonstandid. Arvutustes on kasutatud lihtsustatud valemeid, sest antud juhtudel on see mõistlik võrreldes hüdrolüüsimaarasiid.