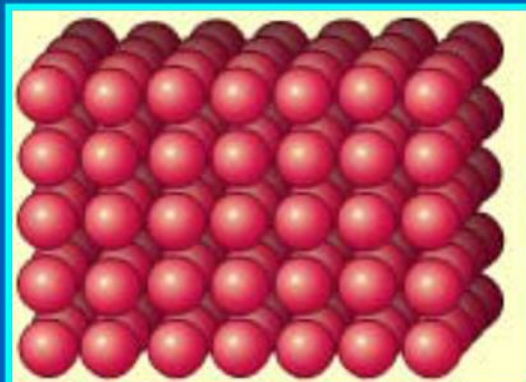
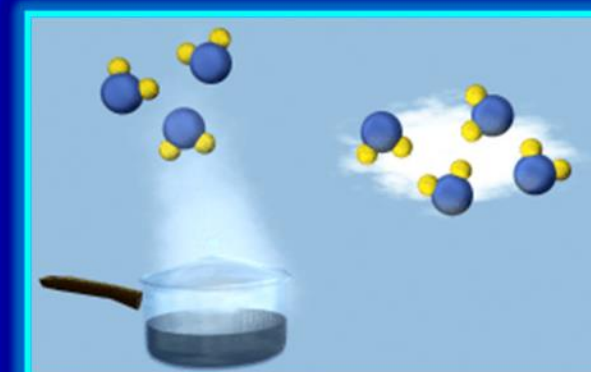
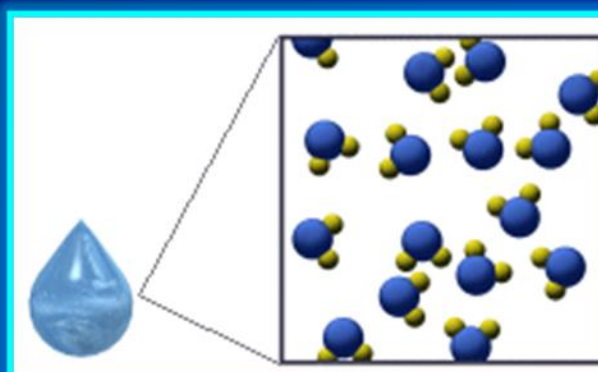
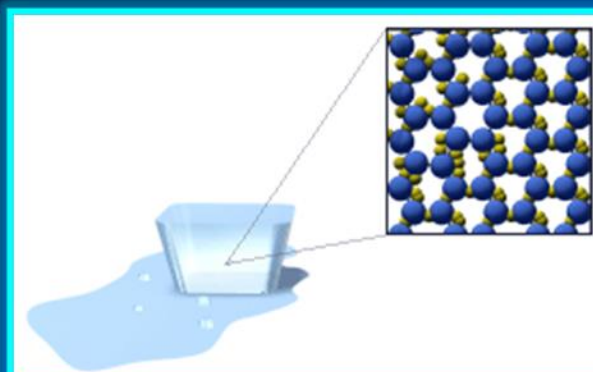


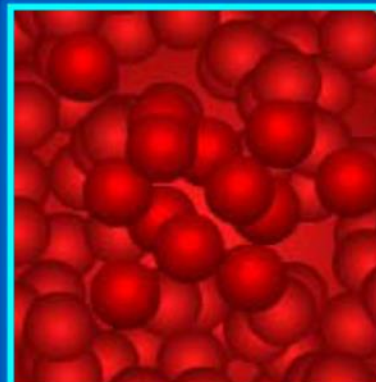
**WODA JAKO
ROZPUSTCZALNIK
ELEKTROLITY
TEORIE KWASÓW
I ZASAD**

**Andrzej
Szymański**

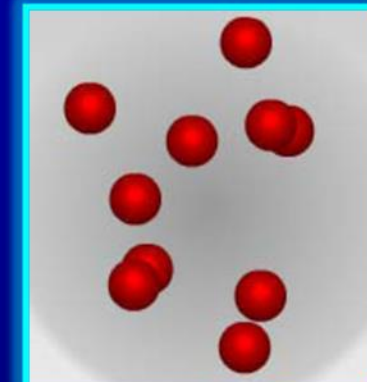
Trzy stany skupienia wody



Lód (stan stały)



Woda (stan ciekły)



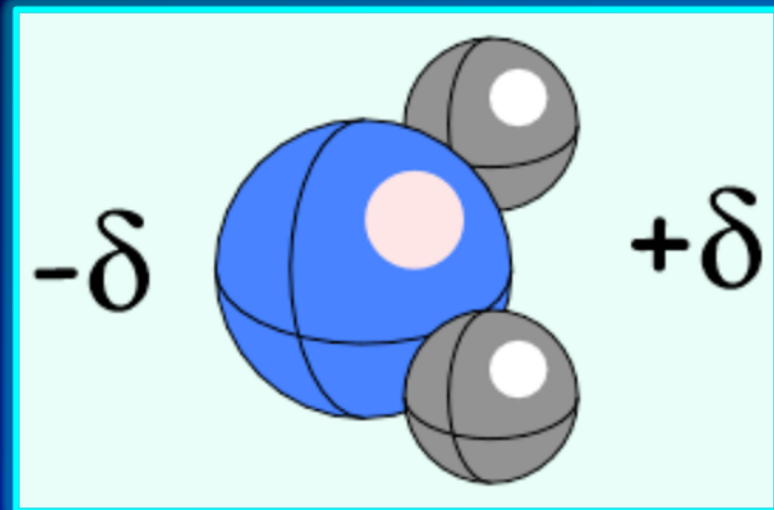
Para wodna (stan gazowy)

Stan ciekły można uważać za stan pośredni pomiędzy stałym i gazowym.

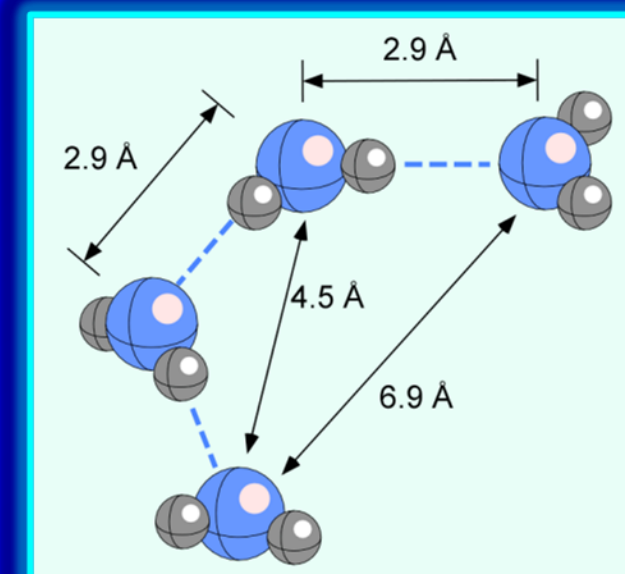
W ciekłej wodzie, w pewnym stopniu zostaje zachowane ułożenie cząsteczek H_2O charakterystyczne dla lodu.

Z drugiej strony, cząsteczki H_2O w ciekłej wodzie znajdują się w stałym, bezładnym ruchu – podobnie jak cząsteczki H_2O w parze wodnej (ruchy Browna).

Woda – dipol z możliwością tworzenia wiązań wodorowych



Duża różnica elektroujemności wodoru i tlenu (odpowiednio: 2,1 i 3,5 w skali Paulinga) powoduje, że kowalencyjne wiązanie O–H jest silnie spolaryzowane (39 % charakteru jonowego). Sposób przygotowania orbitali atomowych tlenu do tworzenia cząsteczki (hybrydyzacja sp^3) powoduje, że dwa wiązania O–H nie są współliniowe. Wszystko to sprawia, że woda jest cząsteczką dipolową o bardzo wysokiej stałej dielektrycznej ($\epsilon=80,4$ w temp. 25 °C).



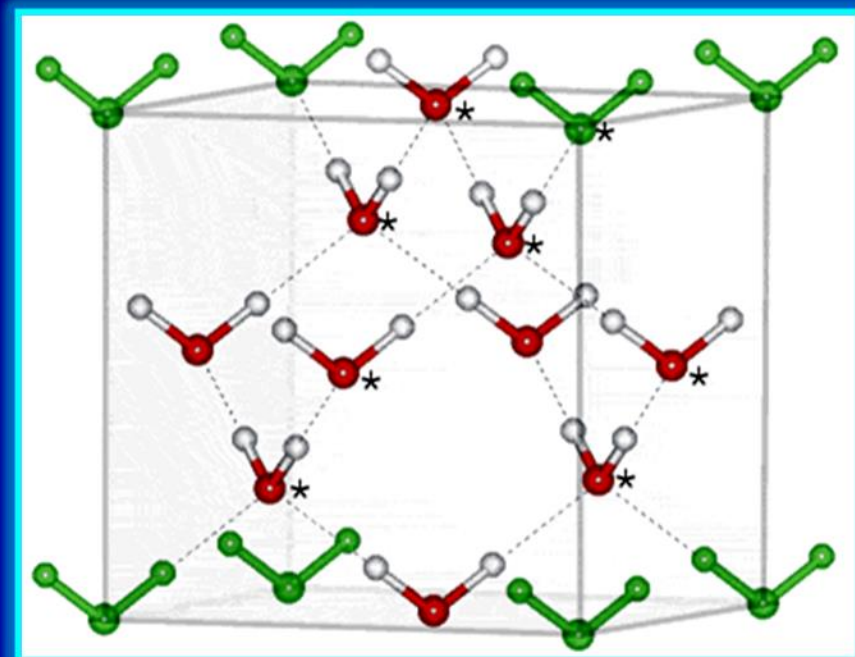
Silnie polarne, dipolowe cząsteczki wody, zawierają małe objętościowo, ale mające dość duże powinowactwo do elektronów, atomy wodoru. Zatem, gdy dużo bardziej elektroujemny atom tlenu przyciąga parę elektronową wiązania O–H, polaryzując je, powstaje możliwość dość silnego oddziaływania poprzez atom wodoru z wolną parą elektronową na atomie tlenu sąsiedniej cząsteczki wody. Pomiedzy cząsteczkami wody pojawia się oddziaływanie poprzez tzw. **wiązanie wodorowe**.

Struktura wody w stanie stałym (lodu)

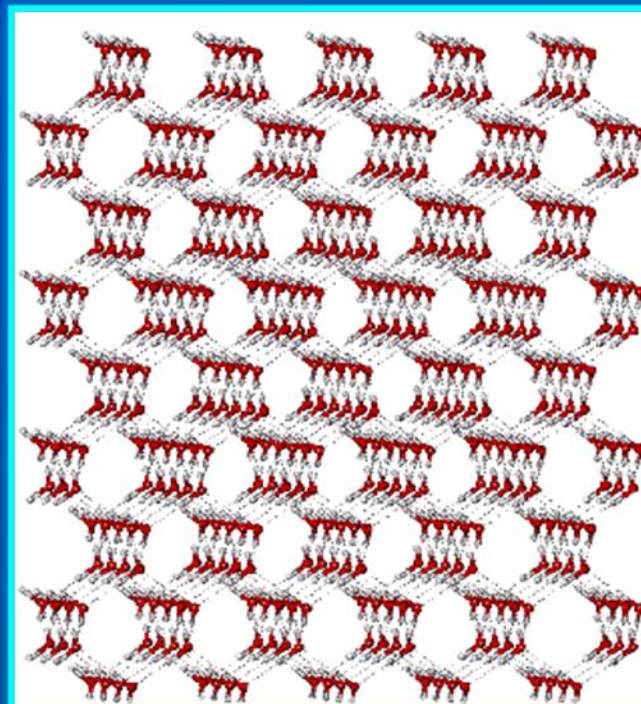
Obecnie znamy około dwudziestu struktur przestrzennych typowych (charakterystycznych) dla wody w stanie stałym, które występują w zależności od wartości temperatury i ciśnienia. Za podstawową dla wody w stanie stałym uważana jest tzw. **struktura kubiczna** (w literaturze angielskiej: tzw. **cubic ice structure** lub tzw. **ice one structure**) (M. Chaplin, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>).

Struktura kubiczna lodu

Komórka elementarna (układ regularny płasko centrowany)

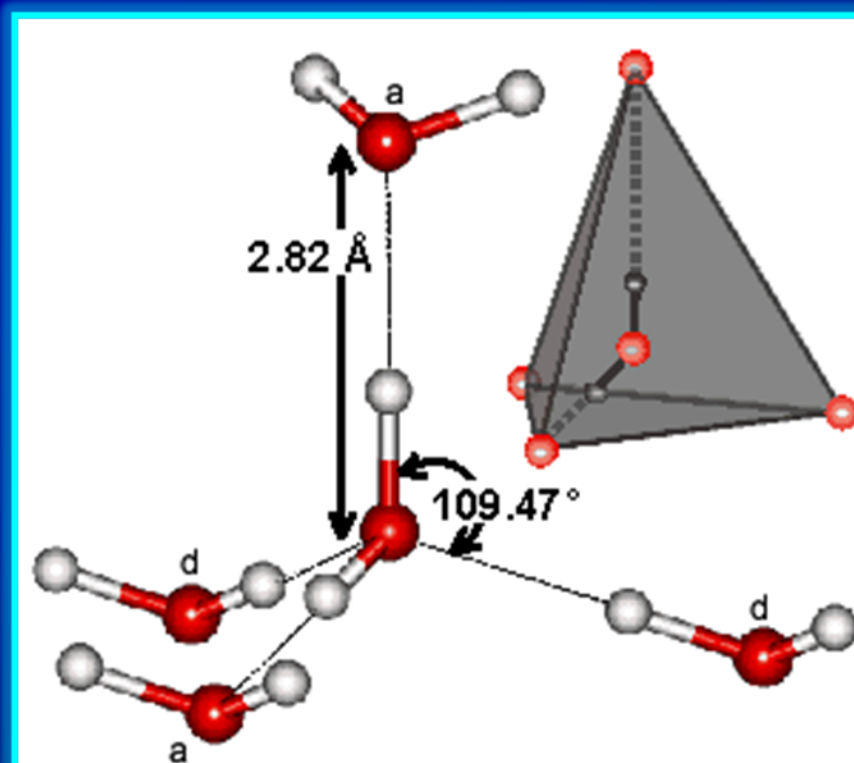
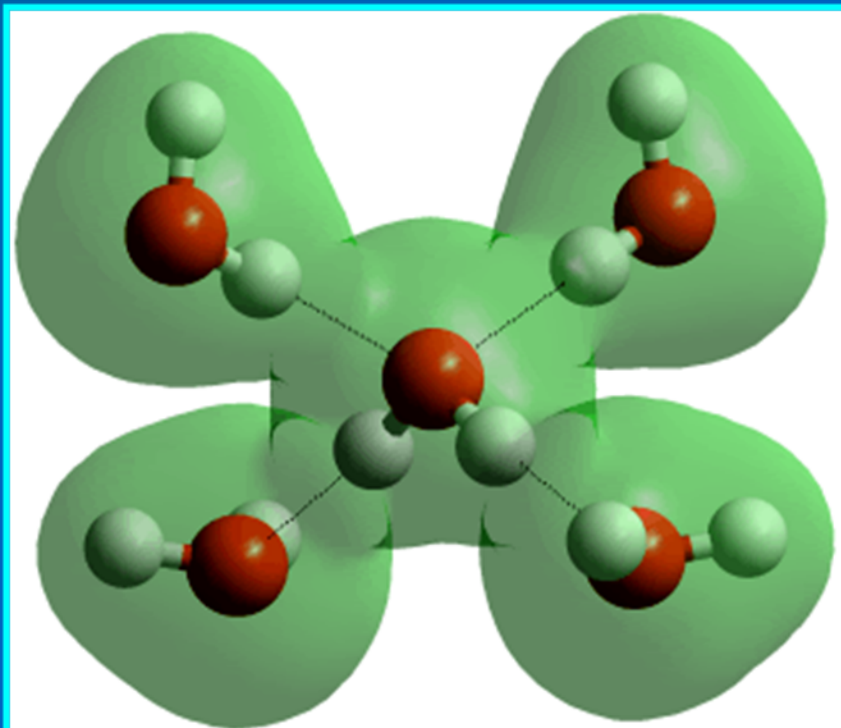


Struktura przestrzenna



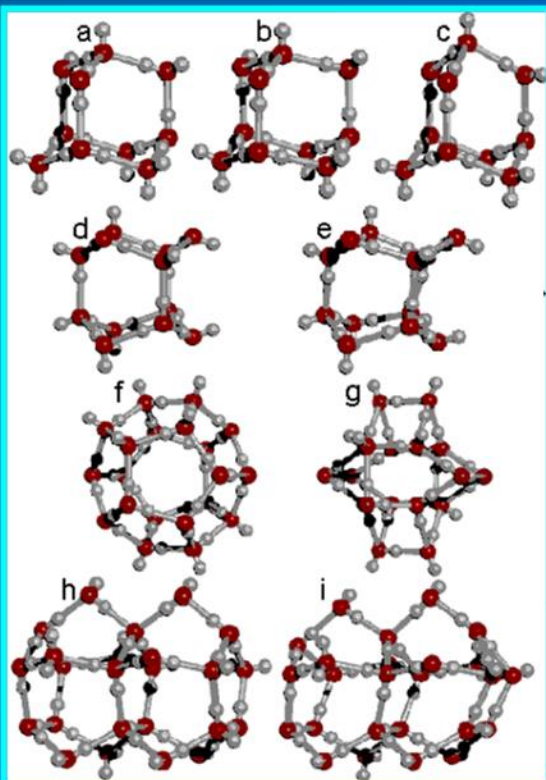
Możliwość tworzenia wiązań wodorowych a struktura ciekłej wody

Tetraedryczna hybrydyzacja atomu tlenu w cząsteczce wody (sp^3) powoduje, że woda ma przestrzenny kształt zdeformowanego tetraedru. Jednocześnie możliwość tworzenia wiązań wodorowych między cząsteczkami wody, ułatwia tworzenie w ciekłej wodzie złożonych struktur przestrzennych, wśród których jedną z najprostszych jest tetraedryczny pentamer.

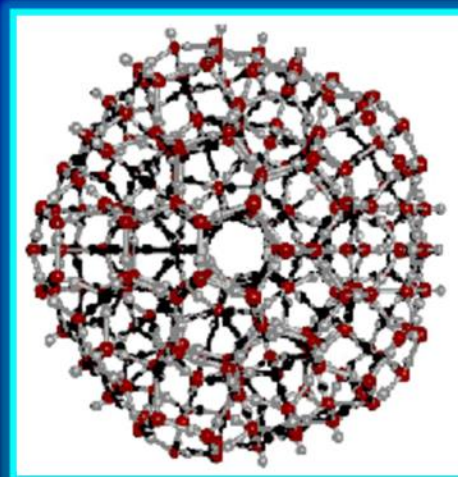
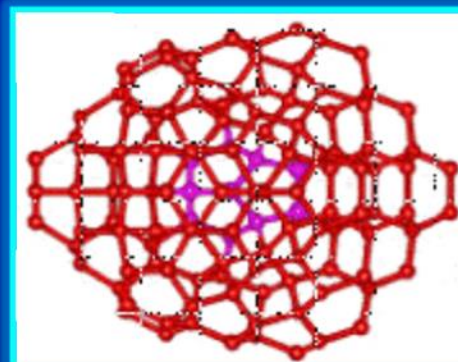
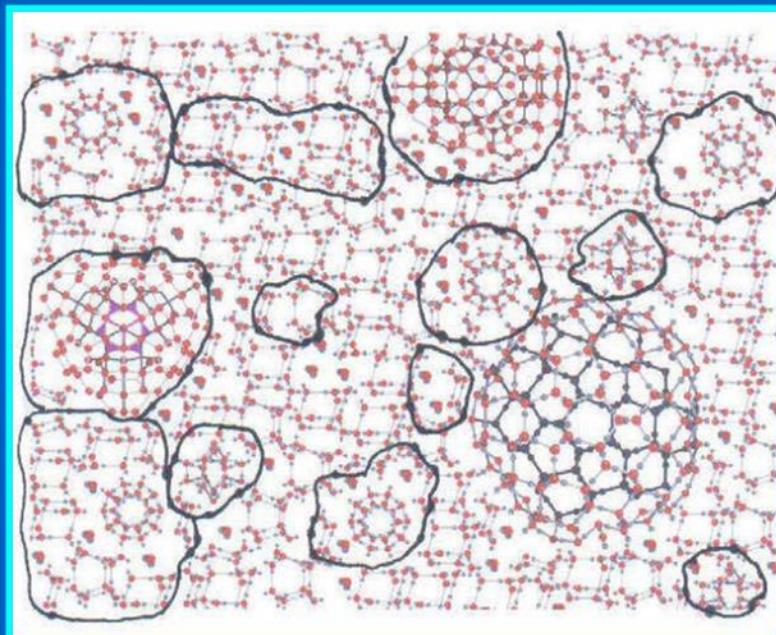


Jak bardzo struktury wody ciekłej i stałej (lód) są do siebie podobne?

Poza prostymi układami di-, tri-, tetra- i pentamerycznymi, w ciekłej wodzie istnieje możliwość tworzenia struktur regularnych o dużej liczbie cząsteczek (nawet znacznie powyżej 100) (*M. Chaplin (2004), <http://www.lsbu.ac.uk/water/>*).



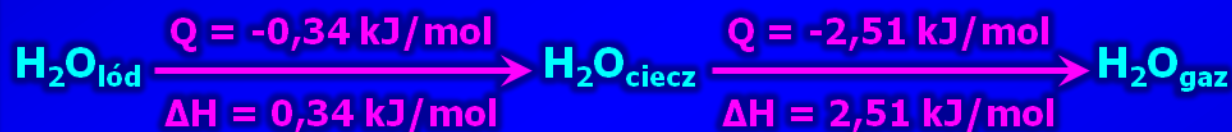
Struktura ciekłej wody z widocznymi elementami upodabniającymi ją do wody stałej (lodu)



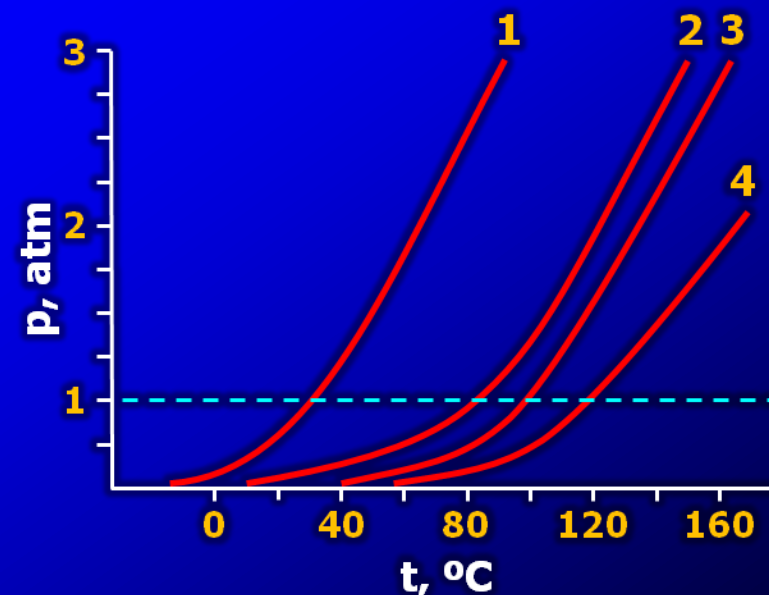
Konsekwencje dipolowej budowy i tworzenia wiązań wodorowych przez wodę

Zniszczenie struktury krystalicznej lodu nie wymaga dużego nakładu energii, bo wystarcza do tego wzrost ruchliwości cząsteczek wody, bez destrukcji wiązań wodorowych. Niemal o rząd wielkości wyższa energia potrzebna jest do przeprowadzenia ciekłej wody w stan pary – energia ta przede wszystkim potrzebna jest na całkowite zerwanie wszystkich wiązań wodorowych.

Ze względu na dużą polarność i zdolność do tworzenia wiązań wodorowych, woda – mimo bardzo niskiej masy cząsteczkowej – jest cieczą o względnie wysokiej temperaturze wrzenia.



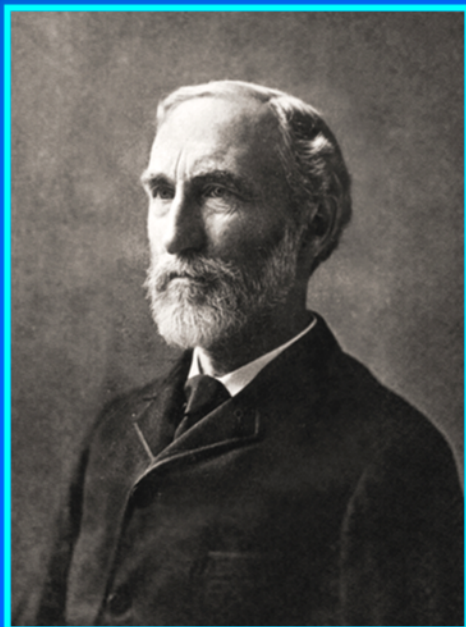
Preżność par cieczy jako funkcja temperatury (1 – eter etylowy, 2 – benzen, 3 – woda, 4 – kwas octowy)



Równowagi fazowe dla wody – reguła faz Gibbsa

Woda – jak każdy związek chemiczny – może istnieć w fazie stałej, ciekłej i gazowej. Przemianą fazową nazywa się zmianę stanu skupienia, natomiast równowagą fazową – współistnienie dwóch lub większej liczby faz. Możliwość zajścia przemiany fazowej i ustalający się stan równowagi fazowej, zależą od temperatury, ciśnienia, objętości i stężenia składników. Związek między liczbą faz (f), liczbą składników (n) i liczbą stopni swobody układu (s), określa tzw. reguła faz Gibbsa, podana w 1870 roku:

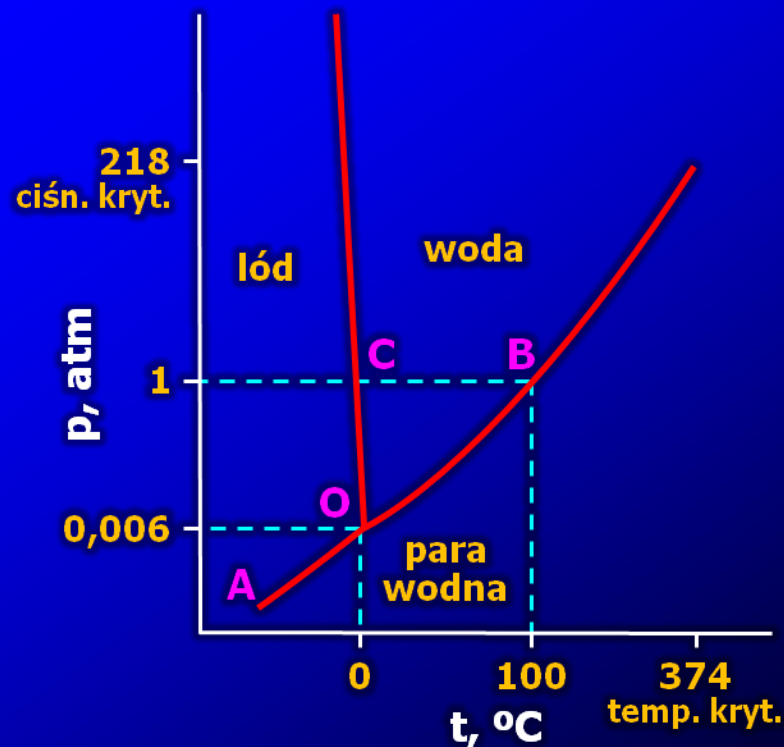
$$s = n - f + 2$$



Josiah Willard Gibbs
(1839÷1903)

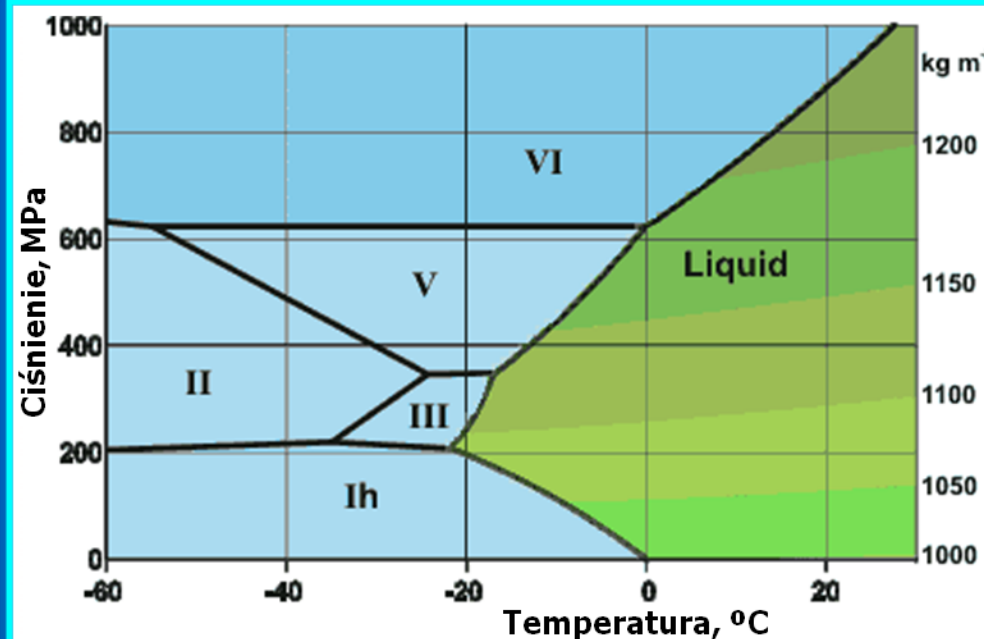
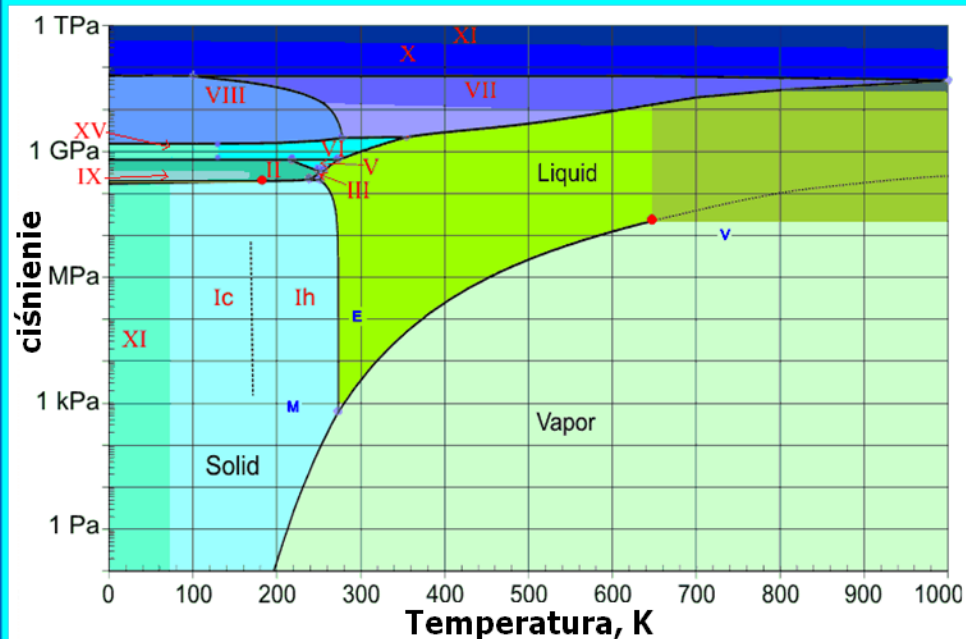
Diagram fazowy dla wody

Dla układu, w którym obok siebie współistnieją trzy stany skupienia wody: stały (lód), ciekły i gazowy (para wodna), reguła faz Gibbsa nie przewiduje żadnego stopnia swobody ($s = 1 - 3 + 2 = 0$). Zatem, taka sytuacja możliwa jest jedynie w ściśle określonych warunkach fizykochemicznych, które na diagramie fazowym wody reprezentuje tzw. punkt potrójny (punkt O na rysunku).



Szczegółowy diagram fazowy dla wody

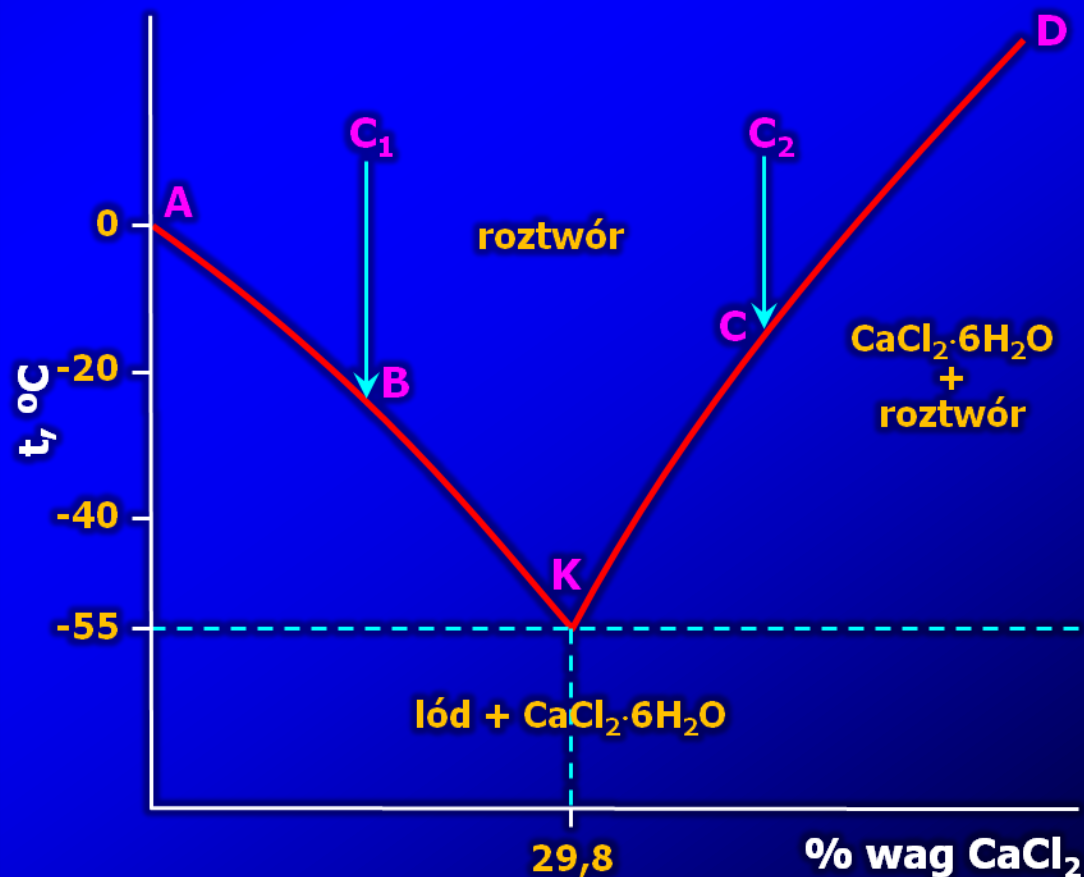
Różnorodność struktur wody w fazie stałej (lodu) i ciekłej, jest olbrzymia. W fazie ciekłej nie jest to dominujący czynnik - determinujący właściwości wody (nawet jeżeli w danym ciśnieniu i temperaturze występują w wodzie różne asocjaty). Największe zmiany struktury następują w fazie stałej wody (lód), w obszarze bardzo wysokich ciśnień. Zmiany te silnie modyfikują właściwości związku.



Równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych

Typowymi układami dwuskładnikowymi są: roztwory soli, kwasów, zasad i nieelektrolitów (nieelektrolitami, czyli związkami niedysocjującymi na jony, jest większość związków organicznych), hydraty, mieszaniny dwóch cieczy, stopy metali i stopy soli o wspólnym jonie.

Dużo dwuskładnikowych roztworów wodnych (np. $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$) zawiera w równowadze aż cztery fazy: sól, roztwór soli, lód i parę wodną. Są one dwuzmienne (mają dwa stopnie swobody: $s = 2 - 2 + 2 = 2$). Ich diagram fazowy zawiera tzw. **punkt kriohydratyczny** (ogólnie – tzw. **punkt eutektyczny**), w którym jednocześnie krystalizuje lód i sól. Punkt ten występuje dla ściśle określonych warunków, bo układ mający dwa składniki i cztery fazy, nie ma żadnego stopnia swobody ($s = 2 - 4 + 2 = 0$). Tak wyglądające diagramy fazowe mają m.in. **mieszaniny oziębiające**.



Sposoby wyrażania stężenia roztworów

W typowym ujęciu, pod nazwą „roztwór” rozumie się dwu- lub wieloskładnikowy układ, powstały przez rozpuszczenie ciała stałego, cieczy lub gazu, w ciekłym rozpuszczalniku.

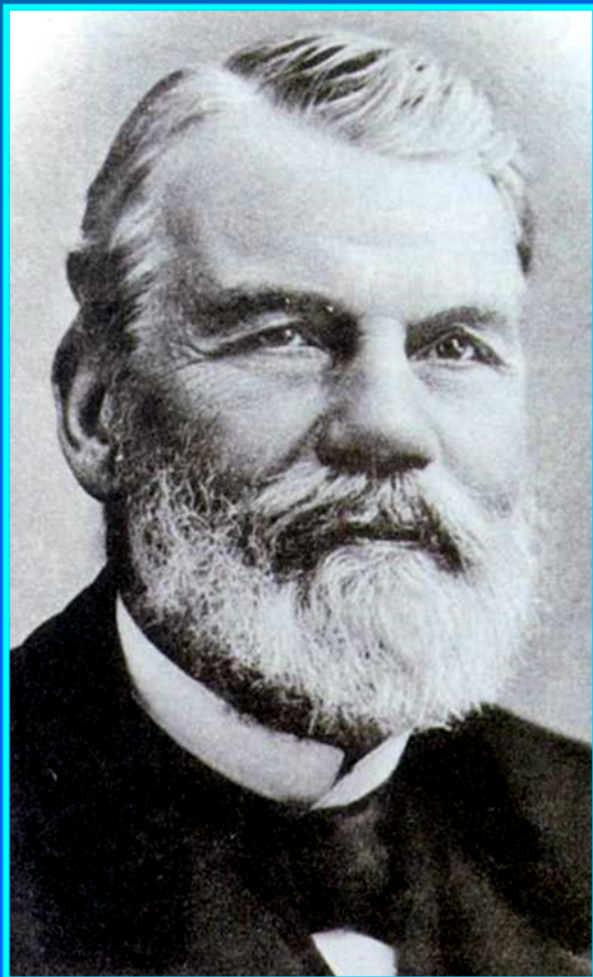
W przypadku gdy rozpuszczalnikiem jest woda, mówimy o roztworach wodnych.

Stężenie służy do ilościowego określenia składu roztworu - najczęściej wyrażane jest jako:

- ułamek molowy (względna zawartość substancji A w roztworze zawierającym n_A moli substancji A i n_B moli substancji B: $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ oraz $n_A + n_B = 1$)
- stężenie molowe (liczba moli substancji w jednym litrze roztworu; najpowszechniejsze)
- stężenie normalne (liczba gramorównoważników substancji w jednym litrze roztworu)
- stężenie molarne (liczba moli substancji w jednym kilogramie rozpuszczalnika)
- stężenie procentowe (procent wagowy) (liczba gramów substancji w stu gramach roztworu; w praktyce najczęściej stosowane obok stężenia molowego)

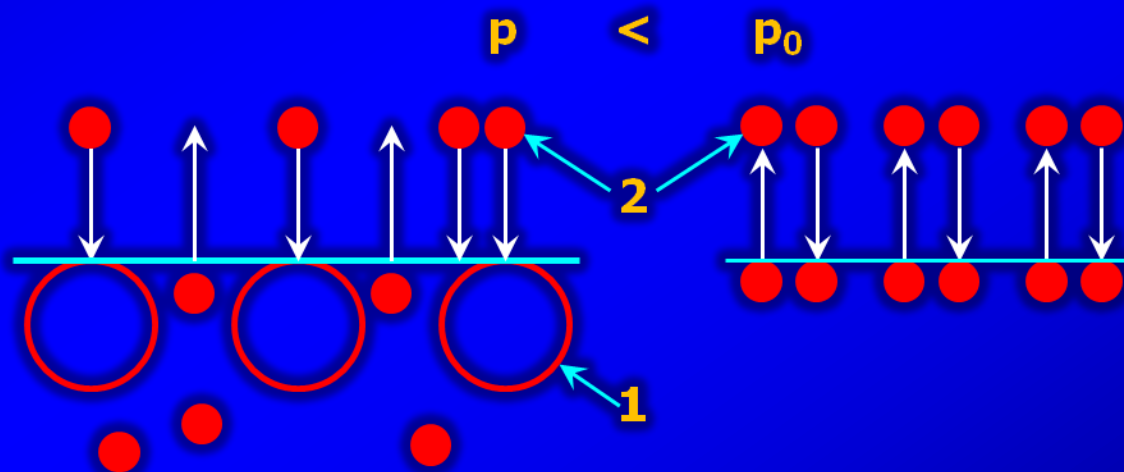
W chemii analitycznej, gdzie często oznacza się bardzo małe zawartości niebezpiecznych substancji w różnych próbkach środowiskowych, wyraża się stężenie w specyficznych jednostkach (np. ppm – ilość części na milion, czyli inaczej mg/l).

Prawo Raoult'a – roztwór substancji nielotnej w lotnym rozpuszczalniku



François-Marie Raoult
(1830÷1901)

Niżej pokazano graficzny obraz prężności par nad czystym rozpuszczalnikiem (p_0) i nad roztworem substancji nielotnej w tym rozpuszczalniku (p):



1 – cząsteczki substancji rozpuszczonej,
2 – cząsteczki rozpuszczalnika

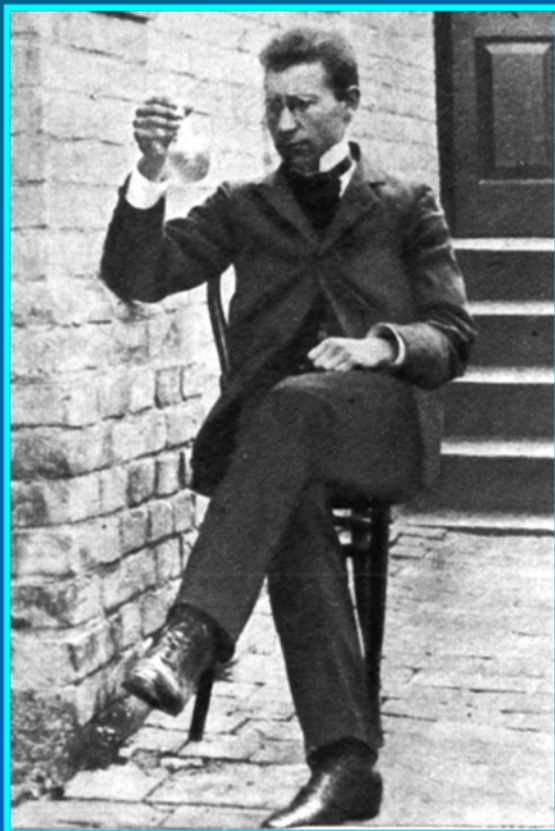
Zgodnie z **prawem Raoult'a**, względne obniżenie prężności pary nad roztworem, jest liczbowo równe ułamkowi molowemu nielotnej substancji rozpuszczonej (x):

$$(p_0 - p)/p_0 = n/(n + N) = x$$

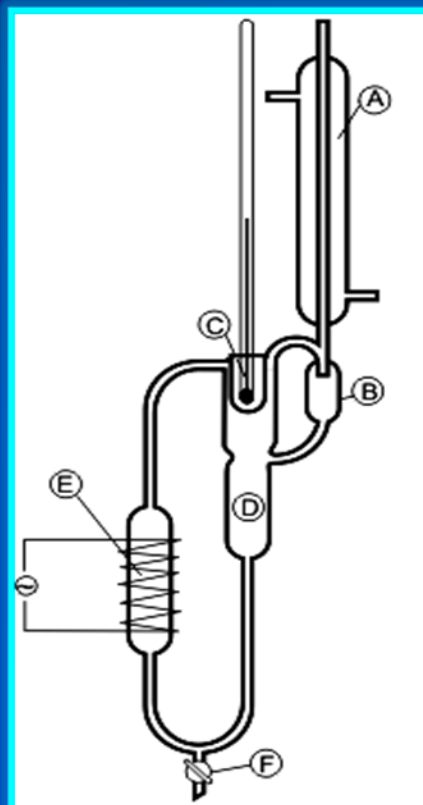
N – liczba moli rozpuszczalnika,

n – liczba moli substancji rozpuszczonej

Ebulioskopia i krioskopia



**Wojciech Alojzy
Świętosławski
(1881÷1968)**



**Ebuliometr
Świętosławskiego**
A) chłodnica zwrotna,
B) kroplomierz, C) gniazdo
termometru, D) bańka,
E) zbiorniczek ze spiralą
grzejną, F) zawór spustowy

Konsekwencją obniżenia prężności pary nad roztworem, jest zmiana jego temperatury krzepnięcia i wrzenia, w miarę wzrostu stężenia substancji rozpuszczonej (temperatura krzepnięcia obniża się, a wrzenia – wzrasta). Zmiana temperatury krzepnięcia i wrzenia:

$$\Delta T(^{\circ}\text{C}) = 1000 \cdot K \cdot m / (M \cdot G)$$

K (K_k lub K_e) – molowe obniżenie temperatury krzepnięcia lub podwyższenie temperatury wrzenia (tzw. stała krioskopowa lub ebulioskopowa)

m – masa substancji rozpuszczonej

G – masa rozpuszczalnika

M – masa cząsteczkowa substancji rozpuszczonej (wzór można wykorzystać do jej wyznaczenia).

Mieszankiny cieczy lotnych. Roztwory stosujące się do prawa Raoult'a

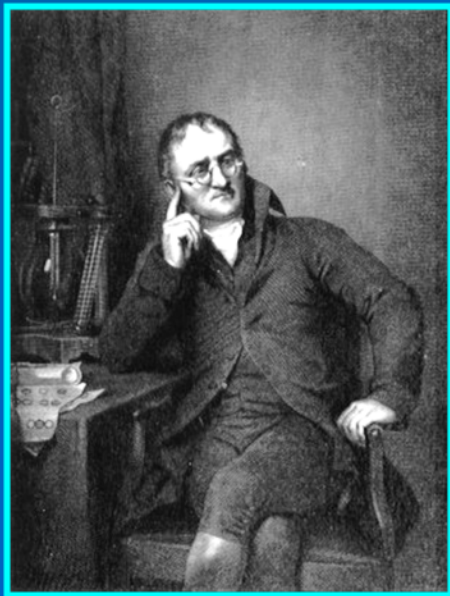
W przypadku roztworu dwóch cieczy lotnych, zgodnie z prawem Raoult'a, prężności cząstkowe każdej z nich są proporcjonalne do ich ułamka molowego w roztworze:

$$p_A = x_A \cdot p_{0A} \text{ oraz } p_B = x_B \cdot p_{0B}$$

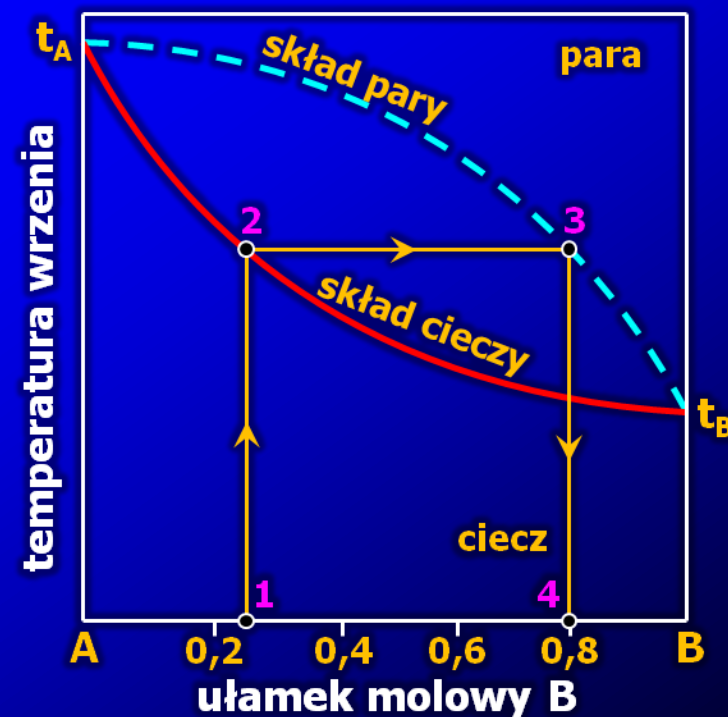
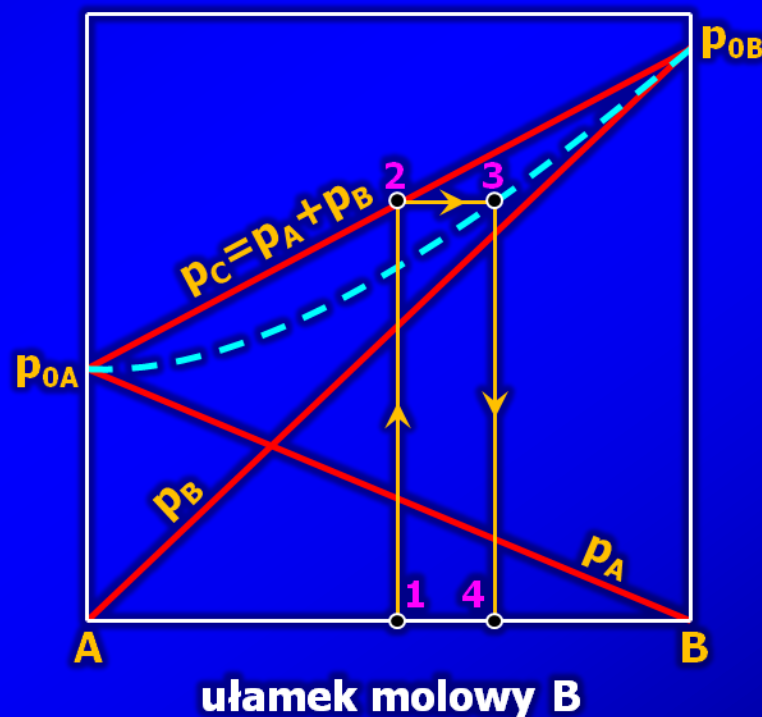
natomiast zgodnie z prawem ciśnień cząstkowych Daltona:

$$p_C = p_A + p_B = x_A \cdot p_{0A} + x_B \cdot p_{0B}$$

Całkowita prężność par nad roztworem dwuskładnikowym doskonałym, zmienia się więc wzdłuż linii prostej. Nie oznacza to jednak, że tak samo zmienia się skład pary nad roztworem lotnych cieczy A i B. W rzeczywistości skład roztworu i skład par nad nim znacznie się różnią (para jest bogatsza w składnik bardziej lotny).

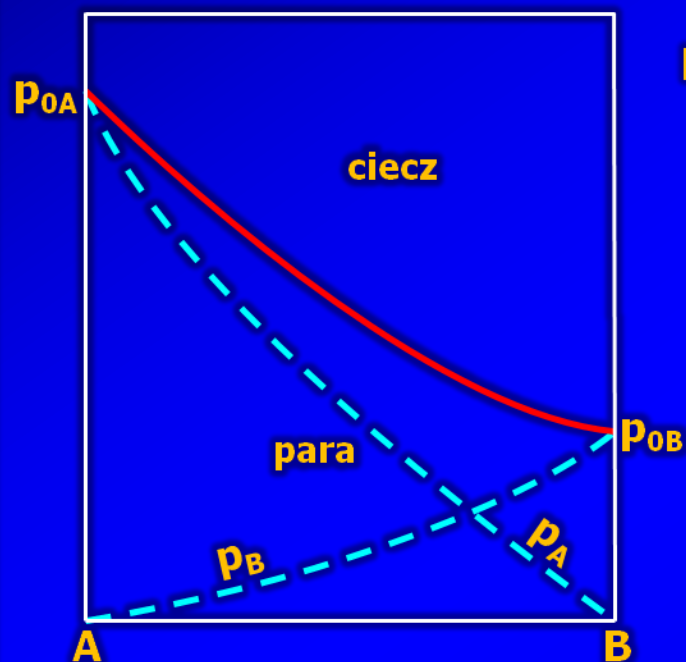


John Dalton
(1766÷1844)

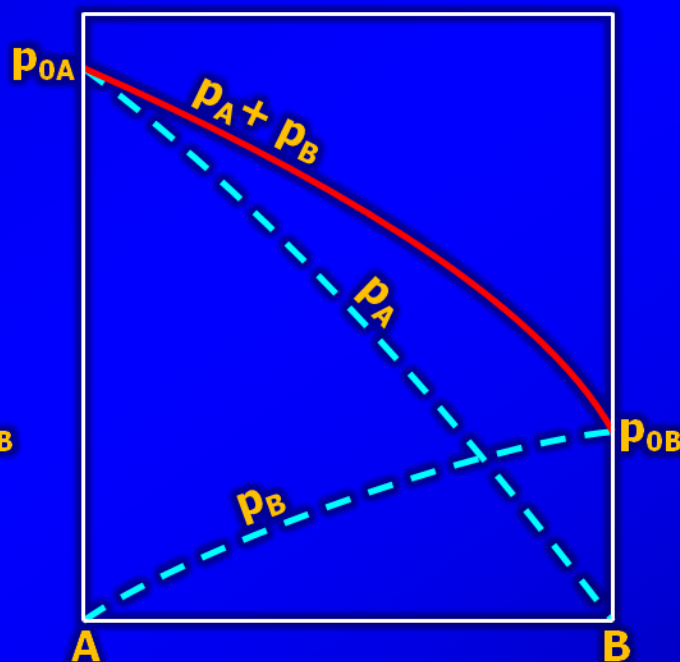


Roztwory wykazujące odchylenia do prawa Raoult'a (układy zeotropowe)

Większość dwu- i wieloskładnikowych roztworów cieczy lotnych wykazuje ujemne bądź dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a. W jednej i drugiej grupie jest wiele roztworów wodnych. Ujemne odchylenia wykazują między innymi układy woda-metanol, woda-kwas solny. Odchylenia dodatnie najczęściej wykazują roztwory złożone z cieczy polarnej i niepolarnej (w tym roztwory wodne).



Ujemne i dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a.



Układ azeotropowy dodatni

Prawo Henry'ego



William Henry
(1774÷1836)

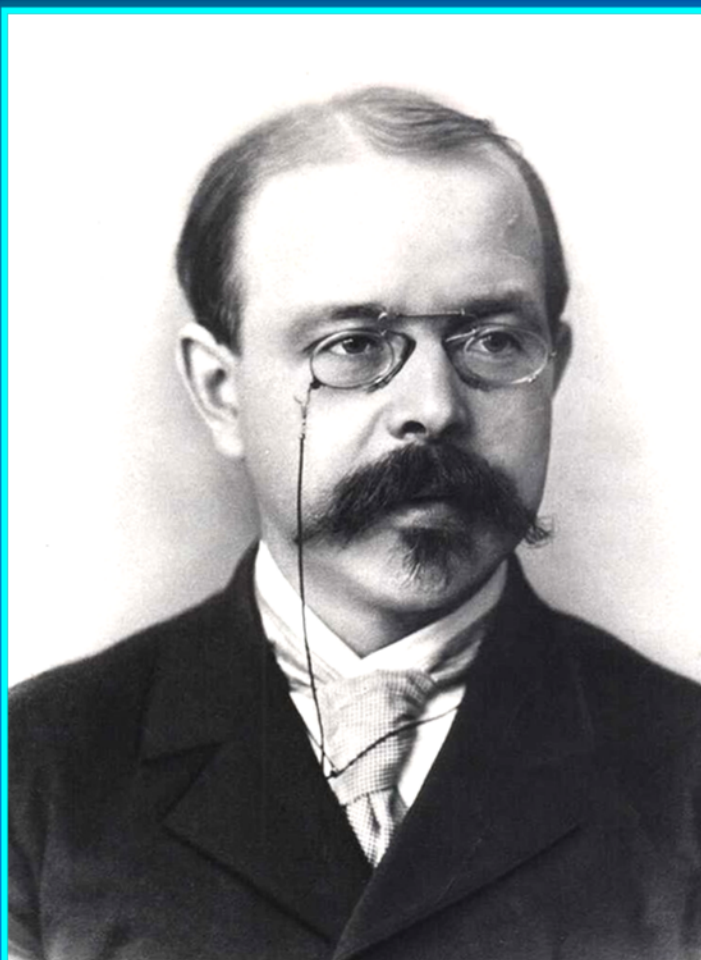
Prawo Henry'ego dotyczy rozpuszczalności dowolnego gazu lub mieszaniny gazów, w cieczy. W stałej temperaturze, masa gazu rozpuszczonego w danej objętości cieczy jest wprost proporcjonalna do ciśnienia tego gazu.

Prawo spełnione jest tylko przez te gazy, które nie reagują z cieczą w której się rozpuszczają. Odstępstwa od tego prawa wykazują między innymi następujące, wodne układy dwuskładnikowe:



Rozpuszczalność gazów w wodzie jest z reguły mniejsza niż w rozpuszczalnikach organicznych i maleje ze wzrostem temperatury.

Prawo podziału Nernsta. Ekstrakcja



Walther Hermann Nernst
(1864÷1941)

Prawo podziału Nernsta

W stałej temperaturze, stosunek stężeń dowolnej substancji w dwóch niemieszających się rozpuszczalnikach jest wielkością stałą: $K = [A]_1/[A]_2$ (K – stała podziału, $[A]_1$ i $[A]_2$ – stężenia substancji rozdzielanej w 1 i 2 rozpuszczalniku).

Jest to podstawowe prawo rządzące ekstrakcją – klasyczną techniką wydzielania i zateżniania związków. Związki nieorganiczne najczęściej zateżniają się z roztworów wodnych do małej objętości cieczy organicznej, która nie miesza się z wodą. Poddawana ekstrakcji substancja zazwyczaj w obydwu fazach ulega różnym procesom (dysocjacji, asocjacji, hydratacji), dlatego w praktyce, zamiast stałej podziału (K), wyznacza się tzw. współczynnik podziału (D), który jest ilorazem całkowitych stężeń rozdzielanego związku w fazie organicznej (C_o) oraz w fazie wodnej (C_w): $D = C_o/C_w$.

Ciśnienie osmotyczne. Osmoza



**Jacobus Henricus
van't Hoff
(1852÷1911)**

Zgodnie z prawem van't Hoffa: *ciśnienie osmotyczne to specyficzne ciśnienie, pojawiające się w rozcieńczonych roztworach ciekłych (wodnych) różnych substancji, a równe ciśnieniu, jakie wywierałaby substancja rozpuszczona, po przeprowadzeniu jej w stan gazowy, gdyby zajmowała taką samą objętość jaką zajmuje jej ciekły roztwór.*

Jeżeli dwa roztwory o różnym stężeniu substancji rozpuszczonej będą rozdzielone półprzepuszczalną membraną – zdolną do przepuszczania cząsteczek rozpuszczalnika (wody), to rozpuszczalnik będzie przechodził przez przegrodę z roztworu o niższym stężeniu ($[X]_2$) do roztworu o wyższym stężeniu ($[X]_1$), aż do zaniku różnicy stężeń (zjawisko **osmozy). Zmianę ciśnienia osmotycznego roztworów między którymi następowała wymiana rozpuszczalnika, można obliczyć ze wzoru:**

$$\pi_{12} = ([X]_1 - [X]_2) \cdot RT$$

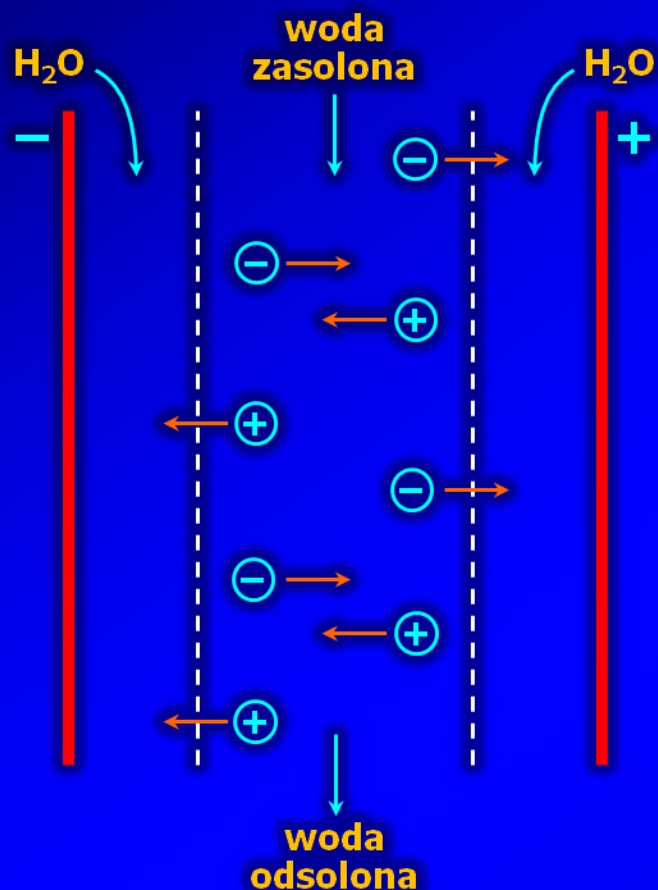
Pomiar ciśnienia osmotycznego jest stosowany do wyznaczania masy cząsteczkowej substancji rozpuszczonej. Korzysta się z definicyjnego wzoru na ciśnienie osmotyczne, wynikającego z prawa van't Hoffa:

$\pi = c_M RT$, gdzie stężenie molowe substancji rozpuszczonej:

$c_M = m/(MV)$ (m – masa substancji rozpuszczonej w objętości V roztworu, M – masa cząsteczkowa substancji rozpuszczonej).

Dializa. Elektrodializa

Odsalanie wody metodą elektrodializy



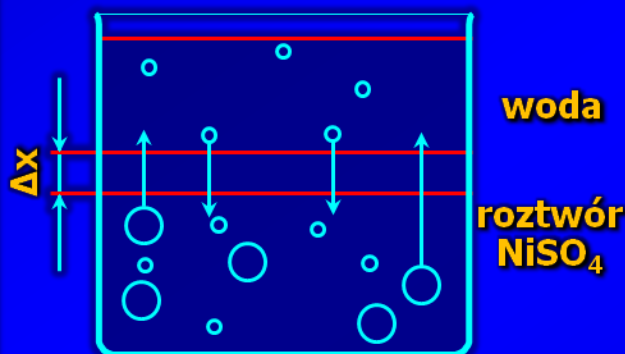
W procesie osmozy cząsteczki rozpuszczalnika przechodzą przez błonę półprzepuszczalną (membranę) z roztworu o niższym, do roztworu o wyższym stężeniu substancji rozpuszczonej. Przy odpowiednim doborze porowatości membran, możliwy jest ruch cząsteczek rozpuszczalnika jak i cząsteczek rozpuszczonych (także jonów, jeżeli rozpuszczone są związki o budowie jonowej) w obu kierunkach poprzez przegrodę półprzepuszczalną (preferowane jest przechodzenie cząsteczek lub jonów małych objętościowo). Taki efekt wykorzystuje się w procesie dializy.

W skali przemysłowej często stosuje się dializę wspomaganą działaniem pola elektrycznego (tzw. elektrodializa). Przykładem stosowania elektrodializy może być demineralizacja wód kopalnianych.

Dyfuzja



Adolf Eugen Fick
(1829÷1901)



Podobny do **dializy** proces przechodzenia cząsteczek rozpuszczalnika do roztworu i cząsteczek substancji rozpuszczonej do rozpuszczalnika zachodzi na granicy zetknięcia się roztworu i czystego rozpuszczalnika, lub dwóch roztworów o różnym stężeniu substancji rozpuszczonej. Proces nazywa się **dyfuzją**, a podstawowe prawa nim rządzące, podał niemiecki fizjolog Adolf Fick. Zgodnie z **pierwszym prawem Ficka**, szybkość dyfuzji (**v**) jest proporcjonalna do gradientu stężenia (różnicy stężenia substancji (**dc**) w dwóch warstwach cieczy oddalonych od siebie o odległość **dx**) oraz do powierzchni przekroju (**S**) przez który proces zachodzi, przy czym współczynnikiem proporcjonalności jest tzw. **współczynnik dyfuzji (D)**:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right) = \frac{dc}{dx}$$

$$v = DS \frac{dc}{dx}$$

Drugie z tych równań to matematyczna postać **pierwszego prawa Ficka**. Ilość (stężenie) dyfundującej substancji może zmieniać się lokalnie w czasie. Matematycznie zależność tę ujmuje **drugie prawo Ficka**:
(**dc/dt**) = **DS(d²c/dx²)**

Szybkości dyfuzji różnych cząsteczek zależą od ich objętości, dlatego gdy zastosujemy substancję wzorcową o znanej masie cząsteczkowej (**M_{wz}**) i współczynniku dyfuzji (**D_{wz}**), to wyznaczenie współczynnika dyfuzji dowolnej substancji (**D_x**), pozwala wyznaczyć jej masę cząsteczkową (**M_x**):

$$D_x \sqrt{M_x} = D_{wz} \sqrt{M_{wz}}$$

Elektrolity. Teoretyczne i doświadczalne wartości wielkości koligatywnych

Ciśnienie osmotyczne, względne obniżenie prężności par nad roztworami, obniżenie temperatury krzepnięcia i podwyższenie temperatury wrzenia roztworów, są wielkościami koligatywnymi, to znaczy zależącymi tylko od ilości (stężenia) substancji rozpuszczonej w danym rozpuszczalniku, a nie od rodzaju substancji.

W wodnych roztworach kwasów zasad i soli, mierzone wartości wielkości koligatywnych, są wyższe od wartości obliczonych teoretycznie z prawa Raoult'a lub prawa van't Hoffa (dla związków o budowie AB – np. NaCl, NaNO₃, NaClO₄, są około dwukrotnie wyższe, zaś dla związków o budowie AB₂ lub A₂B – np. Ca(NO₃)₂, K₂SO₄, BaCl₂ - około trzykrotnie). Różnice pomiędzy teoretycznymi i rzeczywistymi wartościami wielkości koligatywnych, są wynikiem dysocjacji związków w roztworze na jony (pod wpływem rozpuszczalnika), a jednocześnie są dowodem potwierdzającym istnienie tego zjawiska.

Hydratacja i dysocjacja elektrolityczna w roztworach wodnych

Związki, w których występują wiązania o zdecydowanej przewadze charakteru jonowego, albo silnie spolaryzowane wiązania kowalencyjne, mają tendencję do rozpadu na jony w bardzo polarnych rozpuszczalnikach. Proces ten nazywany jest **dysocjacją elektrolityczną**, a roztwory związków które mu ulegają nazywane są **elektrolitami** (ze względu na zdolność przewodzenia prądu elektrycznego).

Wspomagająca rola rozpuszczalnika w tym procesie polega na otaczaniu przez jego polarne cząsteczki, cząsteczek związku ulegającego dysocjacji (co prowadzi do rozerwania wiązań między kationami i anionami) oraz jonów, które są produktem dysocjacji. Fizykochemiczny proces otaczania przez cząsteczki rozpuszczalnika cząsteczek związku rozpuszczonego (i jonów pochodzących z ich dysocjacji) nazywany jest ogólnie **solwatacją**, a w przypadku gdy rozpuszczalnikiem jest woda – **hydratacją**.

Mocne i słabe elektrolity



Peter Joseph Debye
(1884÷1966)



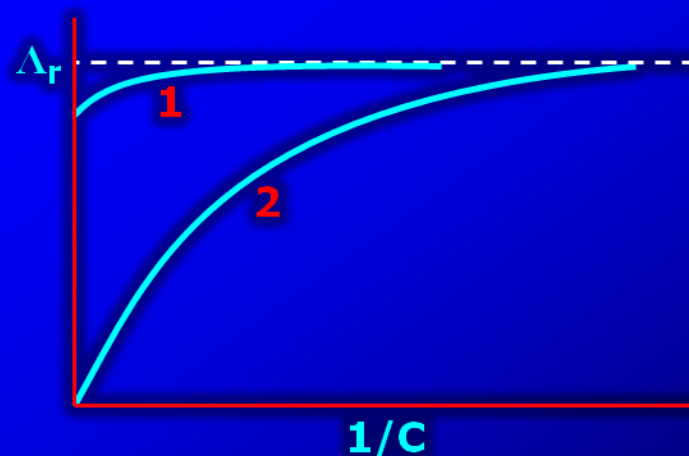
Erich Armand Hückel
(1896÷1980)

Svante Arrhenius, tworząc w ostatnich kilkunastu latach XIX wieku podstawy teorii dysocjacji elektrolitycznej, nie miał wystarczających dowodów doświadczalnych, ale przypuszczał, że wszystkie elektrolity, zależnie od właściwości danego związku i jego stężenia w roztworze, w mniejszym lub większym stopniu dysocjują na jony.

Dopiero w pierwszym trzydziestoleciu XX wieku, w wyniku prac Debye'a, Hückela oraz Bjerruma, jednoznacznie potwierdzono, że mocne elektrolity są praktycznie w całości zdysocjowane na jony – nawet w roztworach o znacznych stężeniach.

Dysocjacja słabych elektrolitów nie jest natomiast całkowita.

Elektrolity mocne, w odróżnieniu od słabych, są dobrymi przewodnikami prądu elektrycznego. Krzywe przewodnictwa równoważnikowego (Λ_r) dla elektrolitów słabych i mocnych różnią się zasadniczo, praktycznie w całym możliwym zakresie stężeń roztworów. Pewne zmniejszenie przewodnictwa obserwowane jest także dla elektrolitów mocnych, ale tylko w bardzo stężonych roztworach.



1 – elektrolit mocny, 2 – elektrolit słaby

Czy elektrolity mocne są zawsze zdysocjowane w całości?

Przewodnictwo molowe bardzo stężonych roztworów mocnych elektrolitów, a także ich właściwości koligatywne, ulegają obniżeniu w stosunku do wartości w roztworach o nieco niższych stężeniach. Czy to oznacza, że w stężonych roztworach dysocjacja mocnych elektrolitów nie jest całkowita?

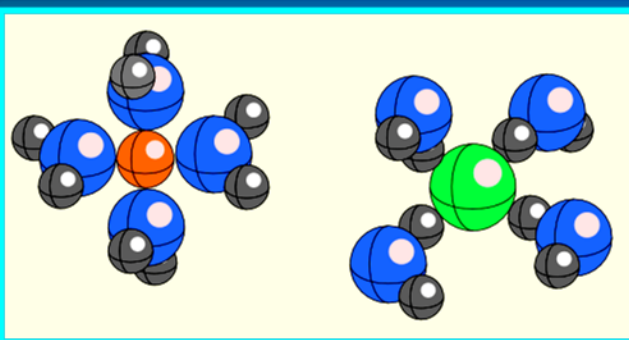
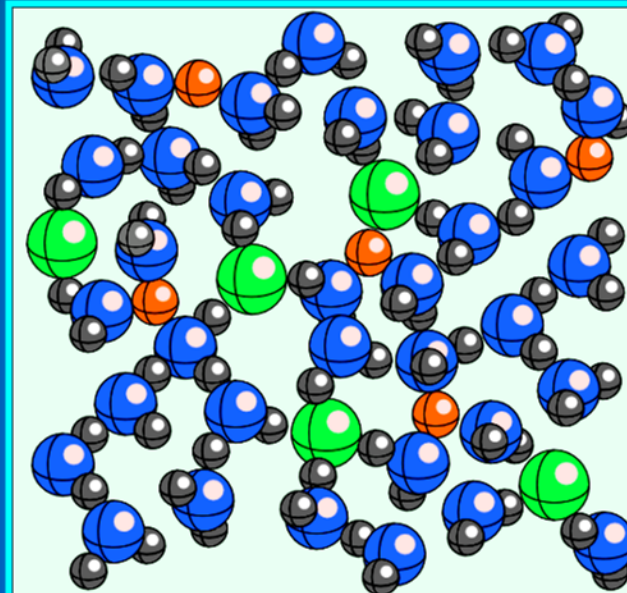
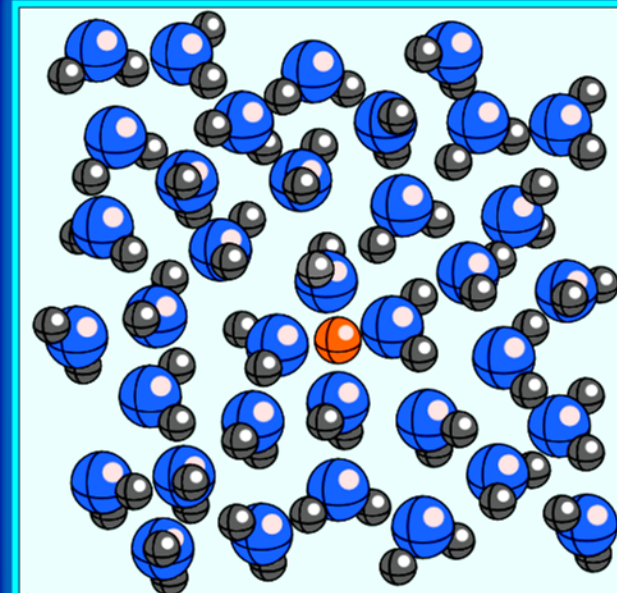
NIE

(dysocjacja mocnych elektrolitów jest zawsze całkowita)

Zatem, co powoduje obniżenie wartości przewodnictwa i wielkości koligatywnych w stężonych roztworach mocnych elektrolitów?

Przyczyną jest fakt, że STĘŻENIE nie jest właściwą wielkością fizykochemiczną do opisu zjawisk zachodzących w stężonych roztworach elektrolitów.

Jakie czynniki pozornie zmniejszają stopień dysocjacji mocnych elektrolitów?

**A****B****C**

Czynniki obniżające swobodę poruszania się jonów w roztworze:

- wszystkie jony w roztworze są hydratowane (A)
- w stężonych roztworach jony o przeciwnym ładunku są coraz bliżej siebie, co zwiększa siłę ich wzajemnych oddziaływań (B) *(w roztworach rozcieńczonych odległości między jonami są tak duże, że ich otoczenie można uznać za pozbawione całkowicie innych jonów – oddziaływanie między jonami jest w takich warunkach do pominięcia – (C))*
- według Bjerruma, w stężonych roztworach mocnych elektrolitów tworzą się pary jonowe (układ prawie w centrum na rysunku B), tryplety jonowe i kompleksy, których obecność zmniejsza pozornie ilość swobodnych jonów w roztworze.

Stężenie a aktywność jonów w roztworze – część 1

Zamiast **STĘŻENIA**, definiujemy nową wielkość fizykochemiczną – **AKTYWNOŚĆ**.

Stężenie – wielkość fizykochemiczna (uwaga! - nie fizyczna), niemająca atrybutów parametru stanu, bo nieliczona na podstawie zachowania się substancji w roztworze, a jedynie na podstawie „parametrów zewnętrznych”, czyli znanej ilości substancji jaka uległa rozpuszczeniu i objętości (lub masy) roztworu (lub rozpuszczalnika).

Aktywność (czasami nazywana **aktywnością stężeniową**) – parametr stanu, czyli wielkość fizykochemiczna obliczana na podstawie rzeczywistego zachowania się substancji w roztworze (z uwzględnieniem wszelkich oddziaływań) – można zatem powiedzieć, że jest to efektywne stężenie substancji w roztworze.

Aktywność (a) i stężenie (c) połączone są ze sobą zależnością:

$$a = \gamma \cdot c$$

w której współczynnikiem proporcjonalności jest tzw. **współczynnik aktywności** (γ).

Uwaga!

Współczynnik aktywności jest wielkością bezwymiarową (zazwyczaj jego wartość mieści się w przedziale $0 \div 1$), wymiarem stężenia i aktywności jest najczęściej mol/l.

Stężenie a aktywność jonów w roztworze – część 2

Współczynnik aktywności (γ) to współczynnik korekcyjny, uwzględniający wszelkie odstępstwa w zachowaniu się substancji w roztworach rzeczywistych, w stosunku do warunków idealnych, w których nie ma żadnych oddziaływań wzajemnych pomiędzy jonami oraz cząsteczkami substancji rozpuszczonej, ani też oddziaływań substancji rozpuszczonej z cząsteczkami rozpuszczalnika.

Dla bardzo niskich stężeń substancji w roztworze, współczynnik aktywności $\gamma \rightarrow 1$ i wtedy $a \rightarrow c$ (dla nieskończenie dużych rozcieńczeń $\gamma = 1$ – czyli $a = c$). Dla wysokich stężeń substancji, najczęściej współczynniki aktywności najpierw maleją a następnie rosną (dla wielu jonów w roztworze wodnym, nawet powyżej jedności).

Nie ma ostrego stężenia granicznego, od którego można w praktyce zaniedbać różnicę pomiędzy wartością stężenia i aktywności. Przyjmuje się, że jest to wartość stężenia w zakresie $0,001 \div 0,01$ mola/l (wartość ta zależy m.in. od budowy związku będącego w roztworze – czyli od tego na jakie jony dysocjuje w roztworze).

Stężenie a aktywność jonów w roztworze – część 3

Niżej podano wartości współczynnika aktywności dla wodnych roztworów chlorku sodu o różnych stężeniach, w warunkach podwyższonego ciśnienia. W roztworze idealnym wszystkie wartości γ byłyby równe jedności. W poniższym przykładzie, współczynniki aktywności generalnie maleją wraz ze wzrostem temperatury i stężenia, choć w temperaturach do 100 °C, dla roztworów o stężeniach powyżej 2 mol/kg, zaobserwować można niewielką tendencję wzrostową.

Molalność NaCl (mol/kg)	25 °C	50 °C	100 °C	200 °C	300 °C	350 °C
0,05	0,82	0,81	0,79	0,73	0,59	0,47
0,50	0,68	0,68	0,64	0,62	0,32	0,18
2,00	0,70	0,68	0,64	0,45	0,21	0,07
5,00	0,87	0,89	0,80	0,47	0,17	0,04

Obliczanie współczynników aktywności

Punktem wyjścia do obliczania współczynników aktywności jonów w roztworach silnych elektrolitów jest teoria Debye'a-Hückela.

Autorzy	Współczynnik aktywności ($\log \gamma$)	Zakres stężeń	Wartości współczynnika zgodności „a”	
Debye-Hückel	$-Az^2\sqrt{I}$	$< 0,01$	Wartość „a”	Jon
Debye-Hückel (zmodyfikowane)	$-Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$	$< 0,1$	9	H ⁺ Al ³⁺ , Fe ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺
			8	Mg ²⁺ , Be ²⁺
			6	Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ Fe ²⁺
Güntelberg	$-Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	$< 0,1$	5	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻
			4	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻
Davies	$-Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right)$	$< 0,5$	3	K ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , OH ⁻ , Cl ⁻ ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , I ⁻ , HS ⁻

W powyższych równaniach:

$$I = (\sum c_i z_i^2) / 2$$

(I – moc jonowa roztworu, c_i – stężenie molowe jonu „i”, z_i – ładunek jonu „i”)

$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

$$B = 50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$$

(ϵ – stała dielektryczna rozpuszczalnika, T – temperatura w skali Kelvina)

a – współczynnik zgodności zależny od promienia jonu

Mocne i słabe elektrolity. Stała dysocjacji

Teoretycznie nie ma związków w 100% jonowych. W praktyce mocne elektrolity (roztwory wodorotlenków alkalicznych – NaOH, KOH, Ca(OH)₂, kwasów mineralnych – HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ i soli powstających w reakcjach między nimi – NaCl, Na₂SO₄, KNO₃) są zdysocjowane w tak dużym stopniu, że nie stosują się do prawa działania mas. Nie można dla nich ściśle wyznaczyć wartości stałych dysocjacji (K_a) - można tylko oszacować ich wartość.

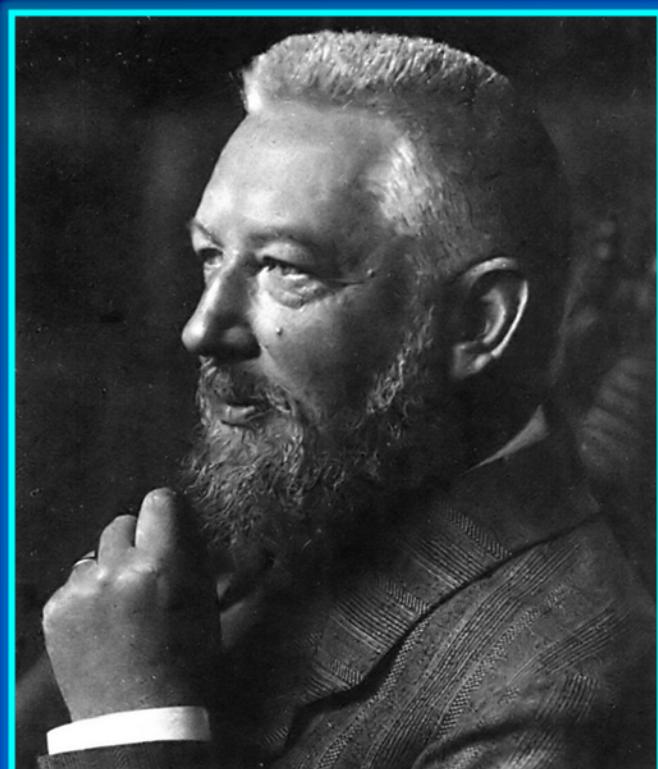
Inaczej jest w roztworach słabych elektrolitów, w których cząsteczki niezdisocjowane są w stanie równowagi dynamicznej z produktami dysocjacji.

Odpowiednie zależności można pokazać dla jednoprotowego słabego kwasu octowego – CH₃COOH, który dysocjuje jednostopniowo i ma tylko jedną, sumaryczną stałą dysocjacji (K_a), jak i dla dwuprotowego kwasu węglowego, który dysocjując dwustopniowo, ma dwie stałe cząstkowe (K_{a1} i K_{a2}), których iloczyn daje wartość sumarycznej stałej dysocjacji (K_a).

Kwas octowy	Kwas węglowy	
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$
	$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$	

Słabe elektrolity.

Stopień dysocjacji i prawo rozcieńczeń Ostwalda



Wilhelm Friedrich Ostwald
(1853÷1932)

Dla reakcji dysocjacji słabego elektrolitu (np. CH_3COOH), którego początkowe stężenie molowe jest znane (C_0):



Stopień dysocjacji α dany jest wzorem:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} = \frac{\text{liczba cząsteczek zdysocjowanych}}{\text{liczba wszystkich cząsteczek}}$$

Stała dysocjacji (K_a) przyjmuje postać:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Po podstawieniu

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_0$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_0\alpha$ oraz $[\text{H}^+] = C_0\alpha$,
otrzymujemy zależność nazywaną
prawem rozcieńczeń Ostwalda (1888 rok):

$$K_a = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Uwzględniając, że dla słabych elektrolitów $\alpha \rightarrow 0$ oraz $1 - \alpha \rightarrow 1$,
otrzymujemy:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$$

Ogólny podział reakcji chemicznych

Można zastosować wiele kryteriów podziału reakcji chemicznych. Najogólniejszym jest to, które różnicuje przebiegające reakcje ze względu na rodzaj wymienianej materii. Przebiegającym reakcjom chemicznym często towarzyszą przemiany fizykochemiczne (np. dysocjacja elektrolitów, wytrącanie/rozpuszczanie osadów).



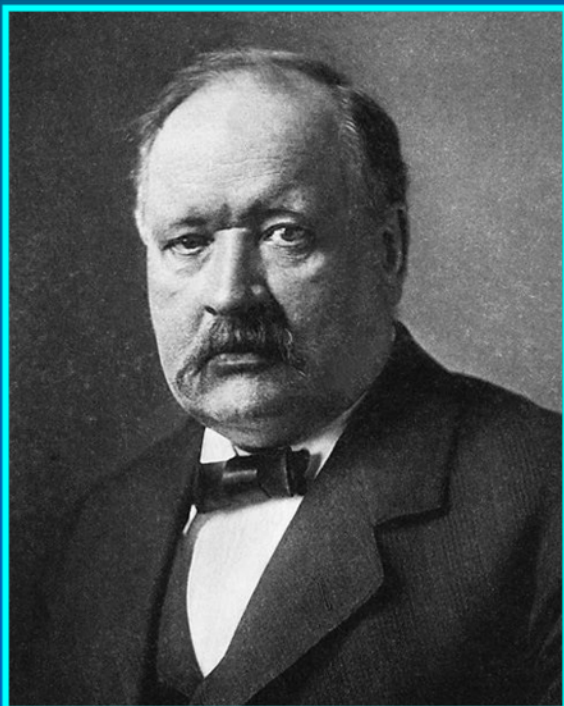
Krótki przegląd teorii kwasów i zasad – część 1

Autorzy	Rok	Definicje
Antoine Lavoisier (1743÷1794)	około 1776	Kwasy – zawierają atomy tlenu
Jacob Berzelius (1779÷1848)	około 1810	Kwasy – tlenki niemetali Zasady – tlenki metali
Justus von Liebig (1803÷1873)	około 1838	Kwasy – zawierają atomy wodoru, które można wymienić na atomy metalu
Svante Arrhenius (1859÷1927)	1884÷1890	Kwasy – oddysocjują w roztworze wodnym jon wodorowy Zasady – oddysocjują w roztworze wodnym jon wodorotlenowy
Edward Franklin Albert Germann	1905 1925	Kwasy – oddysocjują w roztworze taki kation jaki zawiera rozpuszczalnik Zasady – oddysocjują w roztworze taki anion jaki zawiera rozpuszczalnik
Johannes Brønsted (1879÷1947) Martin Lowry (1874÷1936)	1923	Kwasy – oddysocjują w roztworze wodnym proton Zasady – przyłączają w roztworze wodnym proton

Krótki przegląd teorii kwasów i zasad – część 2

Autorzy	Rok	Definicje
Gilbert Lewis (1875÷1946)	1923 (1938)	Kwasy – akceptory par elektronowych Zasady – donory par elektronowych
Michaił Usanowicz	1938	Kwasy – przyjmują jony ujemne lub oddają jony dodatnie Zasady – przyjmują jony dodatnie lub oddają jony ujemne
Hermann Lux (1904÷1999) Håkon Flood (1905÷2001)	1939 1947	Kwasy – akceptory jonów tlenkowych Zasady – donory jonów tlenkowych
Ralph Pearson (ur. 1919) Robert Ghormley Parr (ur. 1921)	1963 1984	Kwasy i zasady „twarde” – indywidua o małej objętości, skoncentrowanym dużym ładunku, słabo spolaryzowane Kwasy i zasady „miękkie” – indywidua o dużej objętości, skoncentrowanym małym ładunku, mocno spolaryzowane. Najstabilniejsze połączenia powstają w reakcjach pomiędzy kwasami i zasadami „twardymi” oraz kwasami i zasadami „miękkimi”.

Teorie kwasów i zasad. Teoria Arrheniusa



Svante August Arrhenius
(1859÷1927)

W 1894 roku Arrhenius sformułował teorię dysocjacji elektrolitycznej, zakładającą jonizację wody: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Idąc tym tokiem rozumowania, nazwał następnie kwasami te związki, które w wodzie dysocjowały na kationy wodorowe (H^+) i aniony reszty kwasowej (A^-), a zasadami te, które w wodzie dysocjowały na kationy i aniony wodorotlenowe (OH^-):



Ostatecznie więc, produktem reakcji kwasu z zasadą w wodzie jest sól M^+A^- ,

a ubocznie powstają cząsteczki wody w wyniku łączenia jonów H^+ i OH^- :



Wiele soli w roztworze wodnym zachowuje się jak kwas lub zasada. Odczyn ich wodnych roztworów jest kwaśny lub zasadowy. Dla wytłumaczenia tych efektów wprowadzono nowy typ reakcji chemicznej – reakcję hydrolizy.

Hydroliza soli – część 1

Hydrolizie, czyli rozkładowi pod wpływem wody, z odtworzeniem niezdisocjowanych cząsteczek słabych kwasów i/lub zasad (takich, z których wcześniej sól powstała), ulegają jedynie sole mocnych kwasów i słabych zasad, słabych kwasów i mocnych zasad oraz słabych kwasów i słabych zasad.

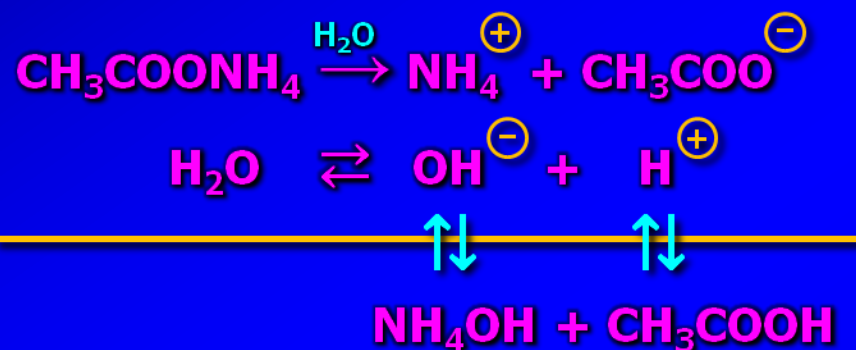
Sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie hydrolizują.

$ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NH}_4^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus} \\ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus} \\ \hline \updownarrow \\ \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus} \end{array} $	Sól mocnego kwasu i słabej zasady. Obok słabo zdysocjowanych cząsteczek wodorotlenku amonu pojawia się nadmiar jonów wodorowych. Odczyn roztworu jest kwaśny
$ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{Na}^{\oplus} + \text{CO}_3^{2\ominus} \\ 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}^{\ominus} + 2\text{H}^{\oplus} \\ \hline \updownarrow \\ 2\text{Na}^{\oplus} + 2\text{OH}^{\ominus} + \text{H}_2\text{CO}_3 \end{array} $	Sól słabego kwasu i mocnej zasady. Obok słabo zdysocjowanych cząsteczek kwasu węglowego pojawia się nadmiar jonów wodorotlenowych. Odczyn roztworu jest zasadowy

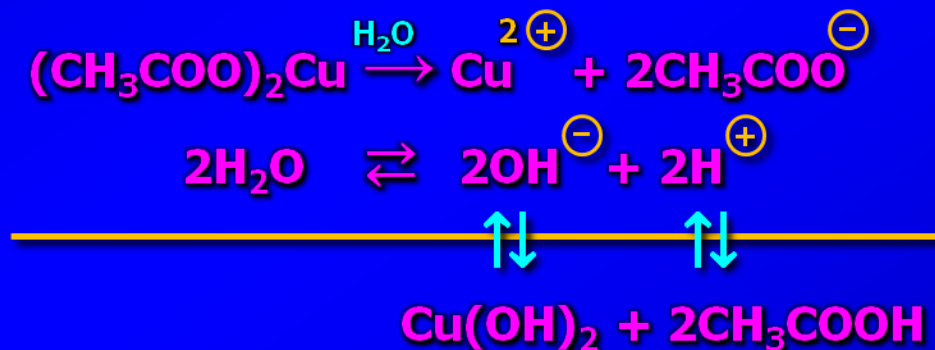
Hydroliza soli – część 2

Interpretacja reakcji hydrolizy dla soli słabych kwasów i mocnych zasad oraz soli mocnych kwasów i słabych zasad jest jednoznaczna.

Wątpliwości natomiast budzi interpretacja dla soli słabych kwasów i słabych zasad. Początkowo z reakcji hydrolizy tych soli wyciągano trudny do zaakceptowania wniosek, że ich roztwory mają odczyn obojętny. Obecnie uwzględnia się w interpretacji różnicę mocy słabych kwasów i słabych zasad powstających podczas hydrolizy, ale i tak przydatność reakcji hydrolizy do oceniania kwasowości roztworów tego typu soli, jest wątpliwa.



Sól słabego kwasu i słabej zasady.
Powstają słabo zdysocjowane cząsteczki kwasu octowego i wodorotlenku amonu.
Ich moc jest porównywalna - odczyn roztworu jest obojętny.



Sól słabego kwasu i słabej zasady.
Powstają słabo zdysocjowane cząsteczki kwasu octowego i wodorotlenku miedzi, przy czym kwas octowy jest silniejszym elektrolitem.
Odczyn roztworu jest kwaśny.

Teoria Arrheniusa kwasów i zasad - podsumowanie

Woda jest najpospolitszym rozpuszczalnikiem, ale może być stosowana tylko jako rozpuszczalnik takich związków, które są trwałe w jej obecności. Otrzymano szereg związków nietrwałych w wodzie i bezwodnych (np. bezwodny azotan miedzi), które mają ciekawe, inne niż formy uwodnione, właściwości. Teoria kwasów i zasad Arrheniusa, oparta na reakcji dysocjacji związków w wodzie, zaczęła więc być zbyt wąska i wymagała rozbudowania, z uwzględnieniem możliwości stosowania rozpuszczalników niewodnych.

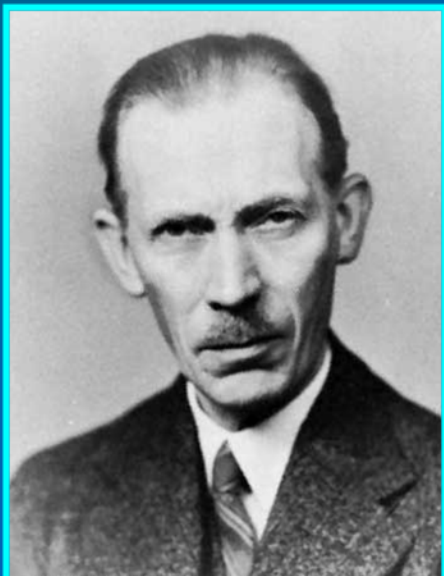
Inne wady teorii kwasów i zasad Arrheniusa

1. Brak wyjaśnienia roli wody (rozwpuszczalnika) w procesie dysocjacji
2. Sole powinny mieć zawsze odczyn obojętny (a nie mają)
3. Nie tłumaczy dlaczego amoniak (NH_3) jest zasadą?
4. Operuje pojęciem wolnego protonu H^+ , podczas gdy jest on bardzo reaktywny, i praktycznie w takiej formie nie istnieje:



$$[\text{H}^+] = 10^{-130} \text{ M}$$

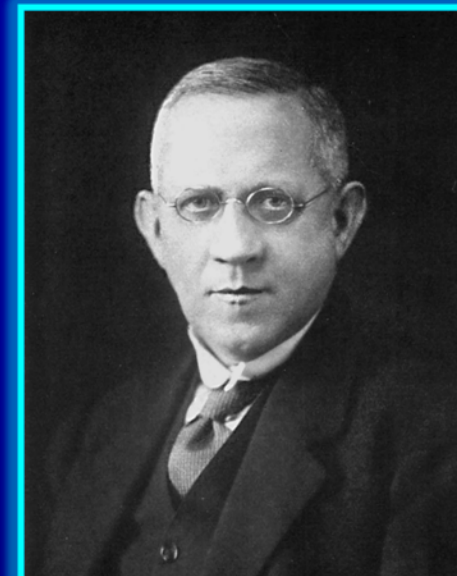
Teorie kwasów i zasad. Teoria Brønsteda-Lowry'ego



**Johannes Nicolaus
Brønsted
(1879÷1947)**

W 1923 roku Brønsted i Lowry oparli teorię kwasów i zasad na zdolności substancji do uwalniania lub przyłączania w roztworze jonu wodorowego (protonu), aby objąć nią wszystkie rozpuszczalniki protonowe (dysocjujące z utworzeniem jonu H^+).

Kwasy zdefiniowali jako donory, a zasady jako akceptory protonu. W tej teorii każdemu kwasowi odpowiada sprzężona z nim zasada (oddający proton HCl jest kwasem, a powstający anion Cl^- sprzężoną z nim zasadą; przyłączająca proton cząsteczka H_2O jest zasadą, a H_3O^+ jest sprzężonym z nią kwasem):



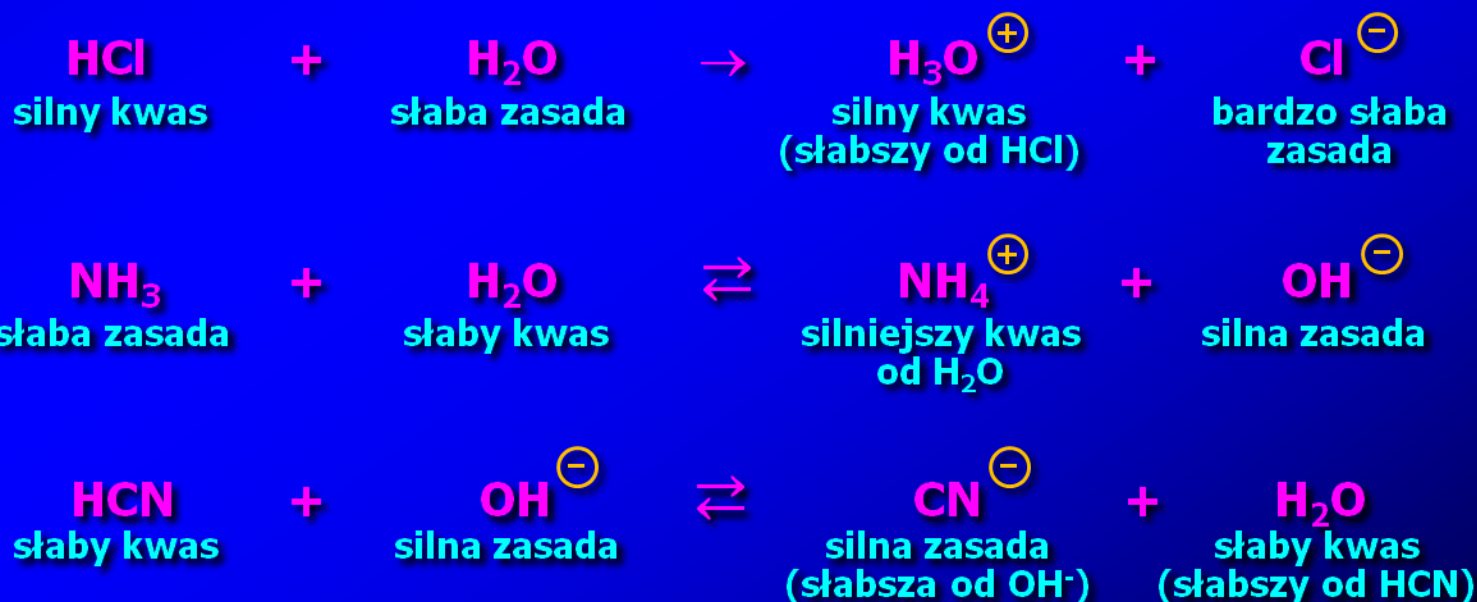
**Thomas Martin
Lowry
(1874÷1936)**

Teoria Brønsteda-Lowry'ego.

Przykłady sprzężonych par kwas-zasada

Kwas Brønsteda jest to związek z którego proton może zostać usunięty (donor protonu). Po oderwaniu protonu otrzymujemy z kwasu sprzężoną z nim zasadę. Im mocniejszy jest kwas tym słabsza sprzężona z nim zasada. Zasada Brønsteda jest to akceptor protonu. Po przyłączeniu protonu zasada przechodzi w sprzężony z nią kwas. Im silniejsza zasada, tym słabszy sprzężony z nią kwas.

W świetle teorii Brønsteda zawsze w roztworze jest rywalizacja różnych zasad o proton, przy czym wszystkie reakcje kwas-zasada przebiegają w kierunku wytworzenia najslabszych układów kwas-zasada.



Teoria Brønsteda-Lowry'ego.

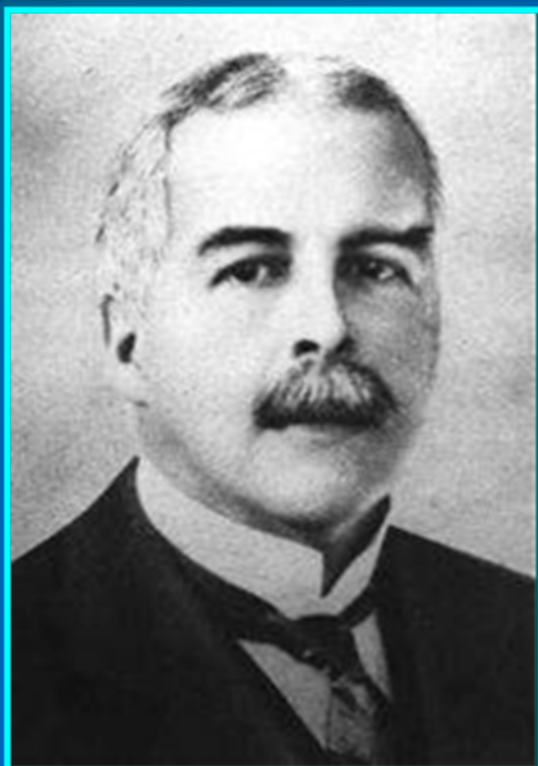
Rozpuszczalniki protonowe

Rozpuszczalniki polarne – w tym protonowe - mają zdolność do autojonizacji. Oznacza to, że cząsteczki tych rozpuszczalników mogą reagować ze sobą tworząc odpowiednie kationy i aniony. We wszystkich rozpuszczalnikach protonowych obowiązują założenia teorii kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego.

Autojonizacja wybranych rozpuszczalników polarnych (temp. 25°C)	
Reakcja dysocjacji	Stała dysocjacji, K_a (temp. 20°C)
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$3,5 \cdot 10^{-15}$
$\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	$2,0 \cdot 10^{-28}$

Stałe dysocjacji praktycznie wszystkich rozpuszczalników protonowych przyjmują bardzo małe wartości co oznacza, że równowaga tych reakcji jest silnie przesunięta w kierunku cząsteczek niezdisocjowanych. Jednocześnie fakt, że związki te ulegają autojonizacji wskazuje, że są to amfotery kwasowo-zasadowe (w reakcjach kwasowo-zasadowych mogą pełnić funkcję zarówno kwasu jak i zasady).

Teorie kwasów i zasad. Teoria Lewisa



Gilbert Newton Lewis
(1875÷1946)

Ostatecznie Lewis uniezależnił pojęcie kwasów i zasad od tego, czy zawierają one protony czy nie, a także od tego, czy reagują z rozpuszczalnikiem, czy nie. Zdefiniował on kwasy jako akceptory par elektronowych a zasady jako donory par elektronowych. Tak więc proton H^+ jest kwasem Lewisa, a amoniak NH_3 zasadą Lewisa, bo wolna para elektronowa na atomie azotu może być oddana protonowi (tak powstaje kation amonowy):



W teorii Lewisa nie istnieje skala mocy kwasów i zasad – ich moc zależy bowiem od konkretnej reakcji. W ujęciu tej teorii niemal wszystkie reakcje chemiczne są reakcjami kwasowo-zasadowymi.

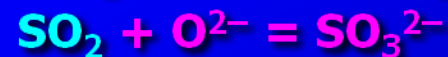
Teoria Lewisa. Przykłady równowag kwasowo-zasadowych

Teoria Lewisa jest ogólniejsza od teorii Brønsteda-Lowry'ego, dlatego wszystkie kwasy i zasady Brønsteda-Lowry'ego są jednocześnie (odpowiednio) kwasami i zasadami Lewisa. Rozbudowanie przez Lewisa teorii kwasów i zasad praktycznie na wszystkie reakcje kompleksowania, powoduje, że kwasami jest wiele związków które w teorii Brønsteda-Lowry'ego wcale nie są uwzględniane: np. AsCl_5^- , SO_2 , CO_2 , BeF_2 , BF_3 . Bardzo ciekawymi kwasami Lewisa są związki pierwiastków z niedoborem elektronów (berylu, boru, glinu).

Kwasy i zasady Lewisa i Brønsteda-Lowry'ego



Kwasy Lewisa



Iloczyn jonowy wody i skala pH

Skala pH roztworów wodnych jest ściśle związana z teorią kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego. Ta teoria praktycznie jako jedyna uwzględnia znaczenie rozpuszczalnika w reakcjach kwasowo-zasadowych. Czysta woda jest w minimalnym stopniu zdysocjowana:



Stała równowagi tej reakcji ma postać:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Stężenie czystej wody jest wielkością stałą ($[\text{H}_2\text{O}] = 55,4 \text{ mola/l}$), więc iloczyn $K_a \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ jest też wielkością stałą i nazywany jest iloczynem jonowym wody (K_w).

$$K_w = K_a \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

W warunkach normalnych stężenia jonów hydroniowych i wodorotlenowych są równe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

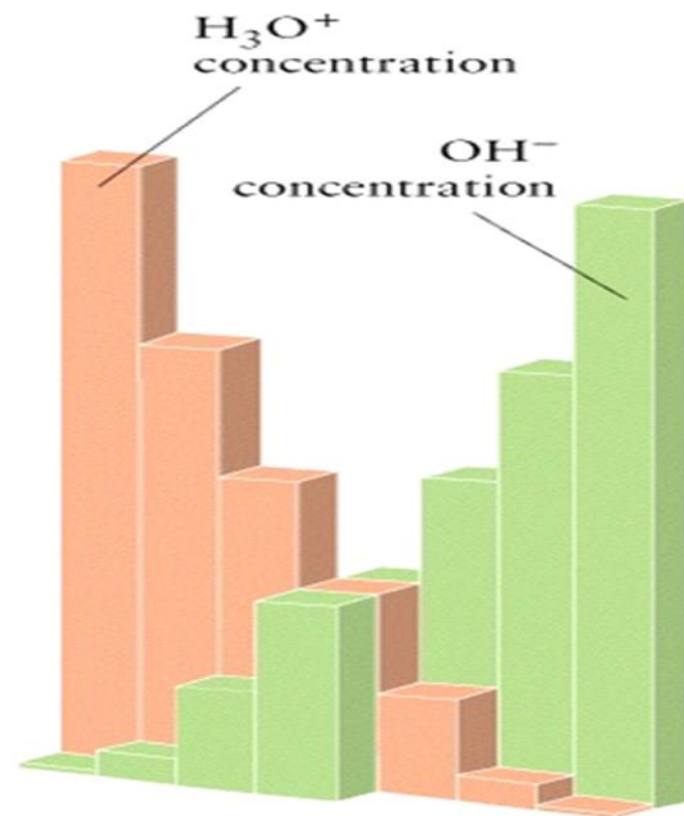
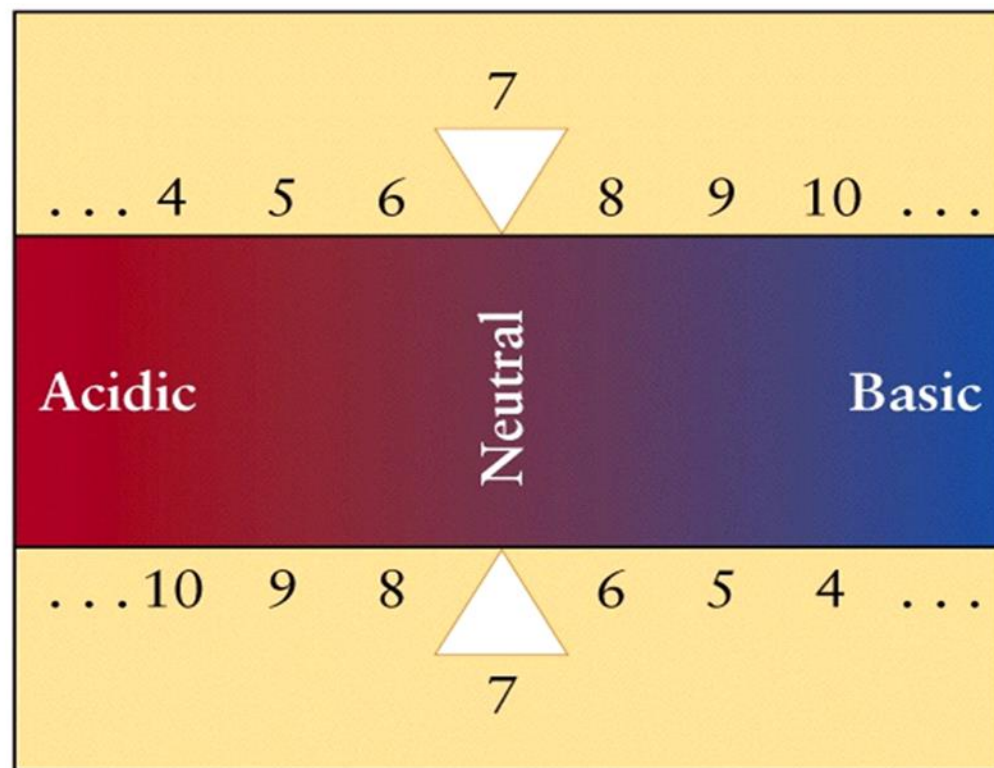
$$\text{czyli } [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Po zlogarytmowaniu ostatniego wyrażenia i wprowadzeniu pojęcia wykładnika stężenia jonów wodorowych ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$) i wodorotlenowych ($\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$), otrzymujemy podstawowe wyrażenie, wiążące stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych w roztworach wodnych:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Skala pH roztworów wodnych obejmuje wartości w zakresie $0 \div 14$ ($\text{pH} < 7$ charakteryzuje roztwory kwaśne, $\text{pH} > 7$ – roztwory alkaliczne, $\text{pH} = 7$ - czystą wodę i roztwory obojętne).

Graficzna interpretacja skali pH i równowagi hydroniowo-hydroksylowej



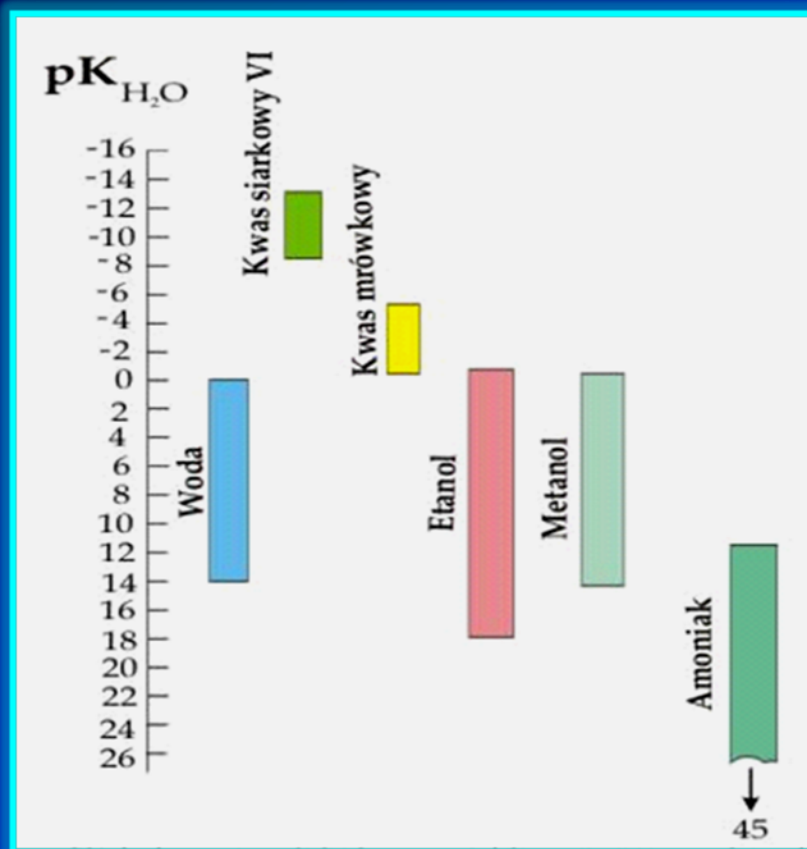
Charakterystyka podstawowych równowag kwasowo-zasadowych

Typ wpływu na pH	Budowa chemiczna związków o wskazanym zachowaniu w roztworze	Co wpływa na pH?
Mocny kwas	Mocne kwasy protonowe	Kation wodorowy
Mocna zasada	Wodorotlenki alkaliczne	Anion wodorotlenowy
Sól obojętna	Sól mocnego kwasu i mocnej zasady	Brak wpływu
Słaby kwas	Słabe kwasy protonowe lub sole mocnych kwasów i słabych zasad	Kation wodorowy/kation amonowy/ kation metalu
Słaba zasada	Słabe wodorotlenki lub sole mocnych zasad i słabych kwasów	Anion wodorotlenowy/ anion reszty kwasowej słabego kwasu
Sól całkowicie hydrolizująca Amfolit	1. Sól słabego kwasu i słabej zasady 2. Wodorosól (tzw. kwaśna sól)	1. Kation amonowy/ kation metalu i anion reszty kwasowej słabego kwasu 2. Wodoroanion
Bufor	1. Słaby kwas i jego sól z mocną zasadą 2. Słaba zasada i jej sól z mocnym kwasem 3. Mieszanina sprzężonych amfolitów	Mieszanina kwasu i sprzężonej z nim zasady

Obliczanie pH dla różnych typów związków

Zachowanie się związków w roztworach wodnych	Przykładowe reakcje	Wzór na obliczanie pH
Mocny kwas	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
Mocna zasada	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$
Sól obojętna	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\text{pH} = 7$
Słaby kwas	$\text{Zn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{pH} = (\text{pK}_{\text{aKW}} - \log[\text{KW}])/2$
Słaba zasada	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot \text{pK}_{\text{aZAS}} + 1/2 \cdot \log[\text{ZAS}]$
Sól całkowicie hydrolizująca	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$	$\text{pH} = (\text{pK}_{\text{aKW}} + \text{pK}_{\text{aZAS}})/2$
Amfolit	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$	
Bufor	Amoniakalny: $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ Dodatek: H^+ Reakcja: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ Dodatek: OH^- Reakcja: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{aBUF}} + \log([\text{ZAS}]/[\text{KW}])$ (wzór Hendersona-Hasselbacha)

Porównanie skal pH w różnych rozpuszczalnikach protonowych



Skala równowagi kwasowo-zasadowej w wybranych rozpuszczalnikach protonowych

We wszystkich rozpuszczalnikach protonowych obowiązują założenia teorii kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego. Rozpuszczalnik odgrywa w tej teorii podstawową rolę. Od jego zdolności do autojonizacji (od jego stałej dysocjacji) zależy rozpiętość skali pH w danym rozpuszczalniku.

Wszystkie związki zdolne do równowag kwas-zasada w roztworach wodnych, są też zdolne do nich w innych rozpuszczalnikach protonowych, ale możliwe jest w różnych rozpuszczalnikach odwrócenie ich funkcji.

Moc różnych kwasów i zasad w roztworach wodnych

Każdy kwas i zasada dysocjują w roztworze wodnym w charakterystycznym dla siebie (specyficznym) stopniu. Zatem w praktyce nie ma dwóch kwasów ani zasad o identycznej mocy (identycznym stopniu dysocjacji).



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{a}} = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = 10^7$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = -\log(K_{\text{a}}) = -7$$

TABLE 2.1 Selected $\text{p}K_{\text{a}}$ Values

Acid	$\text{p}K_{\text{a}}$	Conjugate base
H-Cl	-7	Cl^-
$\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$	4.8	CH_3COO^-
$\text{HO}-\text{H}$	15.7	HO^-
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	25	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$
H-H	35	H^-
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	38	H_2N^-
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	44	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$
CH_3-H	50	CH_3^-

Table 16.2

Relative Strengths of Acids and Bases

	Acid	Base	
Strongest acids	HClO_4	ClO_4^-	Weakest bases
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HI	I^-	
	HBr	Br^-	
	HCl	Cl^-	
	HNO_3	NO_3^-	
	H_3O^+	H_2O	
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	
	H_2SO_3	HSO_3^-	
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	
	HNO_2	NO_2^-	
	HF	F^-	
	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
	H_2S	HS^-	
	HClO	ClO^-	
	HBrO	BrO^-	
	NH_4^+	NH_3	
	HCN	CN^-	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	H_2O_2	HO_2^-	
	HS^-	S^{2-}	
Weakest acids	H_2O	OH^-	Strongest bases

Roztwory buforowe

Roztwory buforowe, to w najogólniejszym ujęciu roztwory dwuskładnikowe, w których jeden ze składników jest kwasem, a drugi sprzężoną z nim zasadą. W praktyce przygotowywane są one najczęściej w jednym z trzech typowych składów:

- Słaby kwas i jego sól z mocną zasadą
- Słaba zasada i jej sól z mocnym kwasem
- Mieszanina sprzężonych amfolitów

Roztwory buforowe służą do utrzymania stosunkowo stałego pH roztworów. Stosowane są w ważnych procesach przemysłowych, np.: przy produkcji barwników, leków syntetycznych, w procesach fermentacyjnych, w poligrafii, podczas druku w technice offsetowej. Bufory stosowane są też do stabilizacji pH gotowych produktów spożywczych, kosmetyków i leków. Bufor boranowy stosowany jest do przemywania poparzonej skóry lub oczu.

Do najważniejszych roztworów buforowych należą:

- Bufor octanowy: CH_3COOH , CH_3COONa w zakresie pH = 3,5÷6
- Bufor amoniakalny: NH_3 , NH_4Cl w zakresie pH = 8÷11
- Bufor fosforanowy: KH_2PO_4 , K_2HPO_4 w zakresie pH = 5,5÷8
- Bufor boranowy: H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ w zakresie pH = 7÷9

Pojemność buforowa

Pojemność buforowa zdefiniowana jest jako:

$$\beta = \left| \frac{dn}{dpH} \right| \approx \left| \frac{\Delta n}{\Delta pH} \right|$$

gdzie: Δn – ilość moli dodanego mocnego kwasu lub zasady (lub stężenie, gdy uwzględni się ilość dodaną do 1 litra buforu, $(\Delta n/V)$)

ΔpH – zmiana pH wywołana dodaniem tej ilości kwasu lub zasady

Pojemność buforowa zależy od pH i określa wrażliwość roztworu

buforującego na dodawanie mocnego kwasu lub zasady, np.

zmiana pH o 0,01 w wyniku dodania 0,006 mola kwasu lub zasady

oznacza $\beta=0,6$ mol.

Pojemność buforową β jako funkcję pH roztworu, dla układu typu:

$HA + A^-$ (łącznie z obszarem nadmiaru mocnego kwasu lub

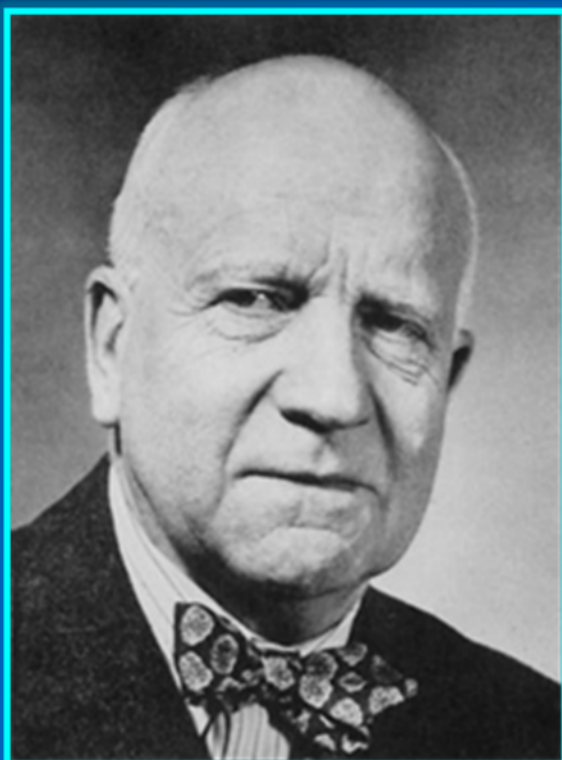
nadmiaru mocnej zasady), można policzyć ze wzoru van Slyke'a:

$$\beta = \ln 10 \left(C \frac{[H^+] \cdot K_a}{([H^+] + K_a)^2} + [H^+] + [OH^-] \right)$$

gdzie: $C = [HA] + [A^-]$ – łączne stężenie słabego kwasu i jego soli

K_a – stała dysocjacji kwasu HA

$\ln 10 \approx 2,303$



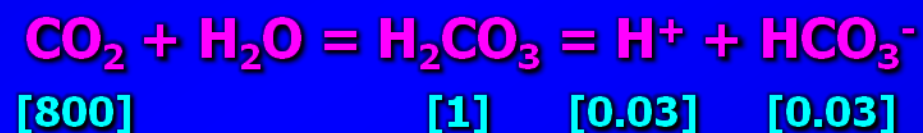
Donald Dexter van Slyke
(1883÷1971)

Biologiczne układy buforujące

Bufory utrzymują stałe pH ustroju organizmów żywych, co ma decydujące znaczenie dla funkcji życiowych. Bufory krwi ludzkiej utrzymują pH w granicach 7,35÷7,45. Wartości pH poniżej wartości 7,35 określane są jako **kwasica**, zaś powyżej 7,45 jako **zasadowica**. Prawidłowy zasób zasad buforowych we krwi wynosi 48 mEq/l, a w przestrzeni śródmiąższowej 30 mEq/l. W organizmach ludzkich znaczącą rolę pełnią bufory:

- **białczanowy**
(ok. 3% pojemności buforowej krwi)
- **hemoglobinianowy**
(ok. 21% pojemności buforowej krwi)
- **wodorowęglanowy**
(ok. 70% pojemności buforowej krwi)
- **fosforanowy**
(ok. 6% pojemności buforowej krwi)

Dla zachowania funkcji życiowych organizmu ludzkiego, istotna jest równowaga kwasowo-zasadowa, a zwłaszcza równowaga wodorowęglanowa:



Dla tej równowagi wzór na pH:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \text{H}_2\text{CO}_3 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

oraz

$$\text{pH} = \text{pK}_a \text{H}_2\text{CO}_3 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\text{pCO}_2 \cdot a}$$

gdzie: $a = 0,0304$ (przeliczenie mmHg na mmol/l $[\text{CO}_2]$)

$a = 0,226$ (przeliczenie kPa na mmol/l $[\text{CO}_2]$).
Składowa metaboliczna (HCO_3^-) jest 20 razy większa od składowej oddechowej buforu wodorowęglanowego (CO_2) w równaniu Hendersona-Hasselbacha.

Bufor octanowy. Przykład liczbowy działania buforującego

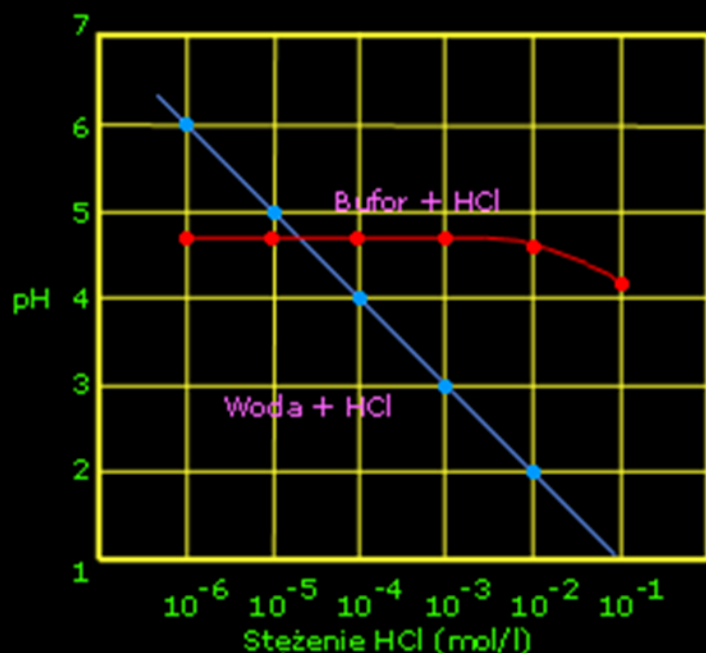
Efekt dodawania kwasu solnego do wody i dwóch roztworów buforowych o składzie:

Bufor nr1: ($C_{\text{kwasu}}/C_{\text{solu}} = 0,1/0,1$); Bufor nr 2: ($C_{\text{kwasu}}/C_{\text{solu}} = 0,2/0,2$)

Zmianę pH roztworu buforowego liczymy ze wzoru Hendersona-Hasselbacha:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a CH}_3\text{COOH}} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

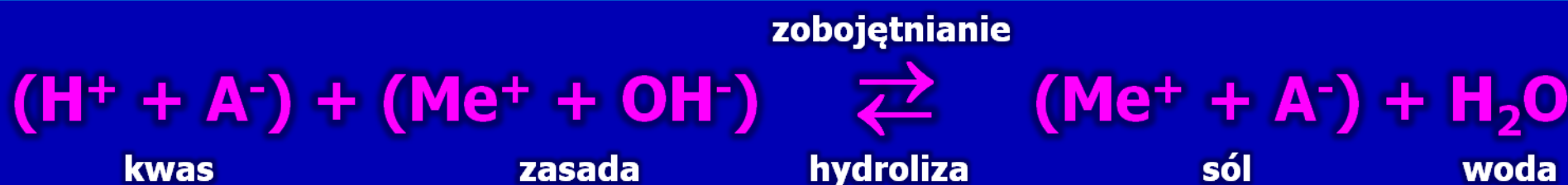
$$\text{K}_{\text{a CH}_3\text{COOH}} = 10^{-4,8}$$



Stężenie HCl mol/l	pH dla wody	pH dla buforu 1	pH dla buforu 2
0	7	4.74	4.74
0.000001	6	4.74	4.74
0.00001	5	4.74	4.74
0.0001	4	4.74	4.74
0.001	3	4.74	4.74
0.01	2	4.66	4.70
0.1	1	2.72	4.27

Alkacymetria

Pod pojęciem „alkacymetria” rozumiemy miareczkowanie roztworów kwasów mianowanymi roztworami zasad oraz miareczkowanie roztworów zasad mianowanymi roztworami kwasów. Metody alkacymetryczne nazywane są także metodami zobojętnienia, ponieważ opierają się one na reakcji zobojętnienia, czyli reakcji kwasu z zasadą, w wyniku której powstaje sól i woda. Odwróceniem reakcji zobojętnienia jest reakcja hydrolizy.



Miareczkowanie można prowadzić w różnych układach:

- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem
- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą
- miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą
- miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

Niżej podano podstawową zależność stosowaną w alkacymetrii (znając objętości dwóch roztworów i stężenie jednego z nich, można wyznaczyć stężenie drugiego roztworu):

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

gdzie: V_1 - objętość roztworu o normalności C_1 ; V_2 - objętość roztworu o normalności C_2

Wskaźniki alkacymetryczne

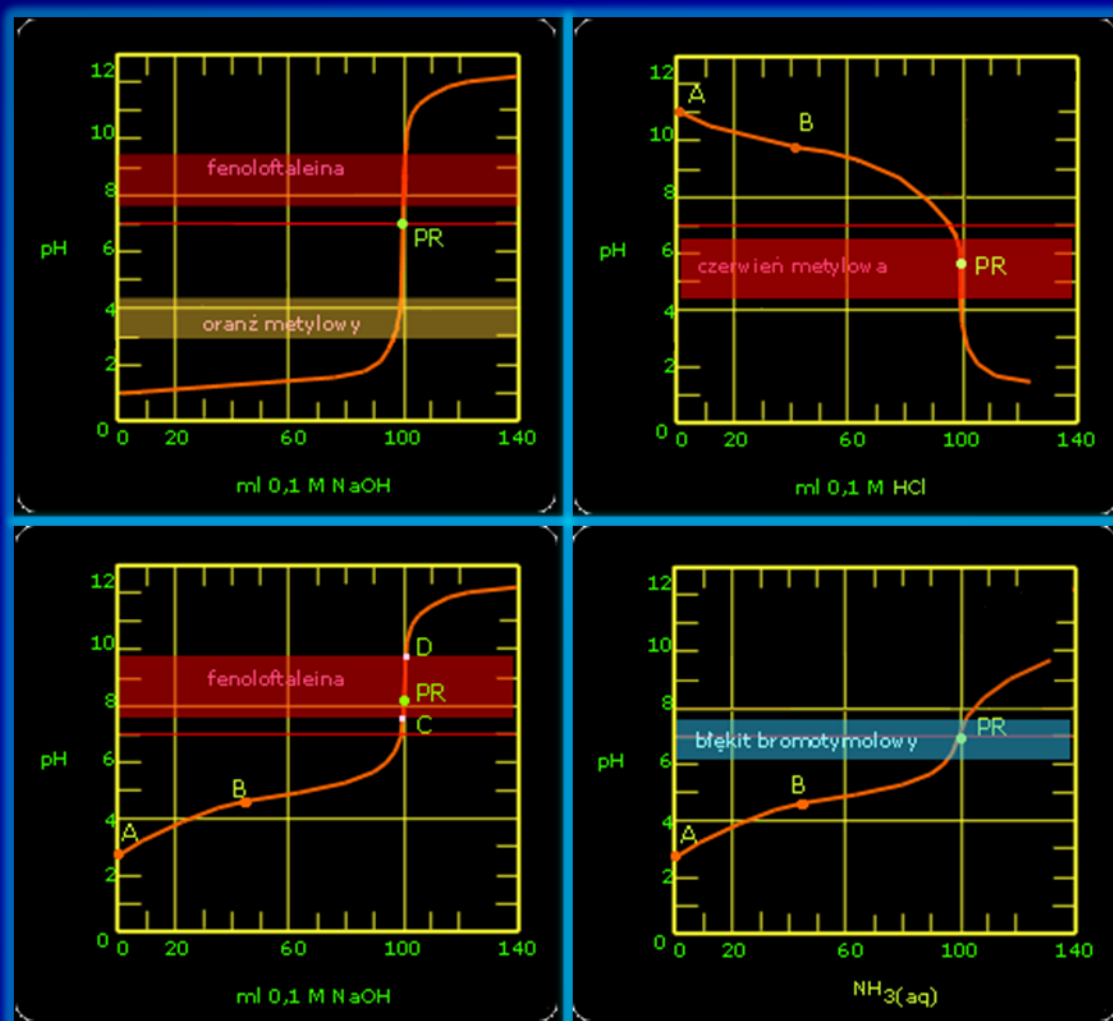
Reakcje miareczkowania kwasów zasadami (lub odwrotnie) rzadko kiedy są barwne. Aby odpowiednio uchwycić punkt końcowy miareczkowania jak najbliższy punktowi równoważnikowemu, stosuje się odpowiednio dobrane wskaźniki (związki mające różną barwę w roztworze, w zależności od formy w jakiej występują).

Ważniejsze wskaźniki alkacymetryczne

Wskaźnik	Zmiana barwy w zakresie pH	Barwa w roztworze	
		pH < od dolnego zakresu	pH > od górnego zakresu
fiolet metylowy	0,15÷0,5	żółta	niebieskozielona
błękit tymolowy	1,2÷2,8	czerwona	żółta
oranż metylowy	3,1÷4,4	czerwona	żółta
czerwień metylowa	4,2÷6,3	czerwona	żółta
lakmus	5,0÷8,0	czerwona	niebieska
czerwień fenolowa	6,8÷8,4	żółta	czerwona
błękit tymolowy	8,0÷9,6	żółta	niebieska
fenoloftaleina	8,3÷10,0	bezbarwna	purpurowa
tymoloftaleina	9,3÷10,5	bezbarwna	niebieska
żółcień alizarynowa	10,0÷12,1	żółta	czerwona

Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego

Krzywe miareczkowania alkacymetrycznego, to krzywe zależności pH roztworu miareczkowanego od objętości roztworu miareczkującego. W układach alkacymetrycznych, w których występują same mocne elektrolity, poza prostym zobojętnianiem nie obserwuje się innych efektów. W układach, w których przynajmniej jeden z roztworów jest roztworem słabego elektrolitu, tworzą się mieszaniny buforujące.



**WODA JAKO
ROZPUSTCZALNIK
ELEKTROLITY
TEORIE KWASÓW
I ZASAD**

**Andrzej
Szymański**