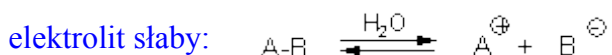
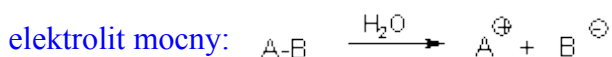


Równowagi jonowe - pH roztworu

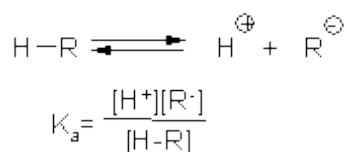
Kwasy, zasady i sole nazywa się elektrolitami, ponieważ przewodzą prąd elektryczny, zarówno w wodnych roztworach, jak i w stanie stopionym (sole). Nie wszystkie wodne roztwory w jednakowym stopniu przewodzą prąd elektryczny. Niektóre związki np. sole, kwas solny, czy wodorotlenku potasu w postaci wodnych roztworów bardzo dobrze przewodzą prąd elektryczny - nazywamy je **mocnymi elektrolitami**. Inne, np. CH₃COOH, NH₃ mimo, że są o tym samym stężeniu co elektrolity mocne wykazują znacznie słabsze przewodnictwo. Takie elektrolity nazywa się **słabymi elektrolitami**.

Za przewodnictwo elektryczne odpowiedzialne są jony obecne w roztworze. Jeżeli elektrolit mocny dobrze przewodzi prąd elektryczny, a elektrolit słaby mimo takiego samego stężenia źle, oznacza to, że w elektrolicie słabym jest mniejsze stężenie jonów odpowiedzialnych za przewodzenie prądu elektrycznego. Mówimy, że elektrolity mocne są zdysocjowane całkowicie (oczywiście mowa o roztworach umiarkowanie stężonych), natomiast elektrolity słabe tylko w jakiejś części. Inaczej, w elektrolicie mocnym istnieją w roztworze **tylko** jony, a w elektrolicie słabym jony będące w równowadze z niezdisocjowanym związkiem. To ostatnie zdanie można w skrócie zapisać w postaci równania reakcji w następujący sposób:



Bez względu na rodzaj pierwiastków A i B, pierwiastek bardziej elektroujemny zapisywany jest po prawej stronie we wzorze sumarycznym (wyjątkiem jest NH₃ i PH₃). Podczas heterolitycznego rozerwania wiązania pierwiastek bardziej elektroujemny zabiera ze sobą parę elektronów wiążących.

Dla elektrolitów słabych możemy zapisać stałą równowagi reakcji dysocjacji (tylko one stosują się do prawa działania mas):



(Elektrolity mocne nie stosują się do prawa działania mas ponieważ w elektrolitach mocnych z definicji [AB]=0, czyli mianownik byłby równy 0).

Jeżeli związek jest słabo zdysocjowany, stężenie form zdysocjowanych (jonów) jest małe, a stężenie formy niezdisocjowanej duże. Czyli stała równowagi reakcji dysocjacji dla elektrolitów słabych przyjmuje bardzo małe wartości: $K \ll 1$.

Dla elektrolitów mocnych nie możemy zapisać równania na stałą dysocjacji, lub można powiedzieć, że $K \gg 1$. Istnieje jeszcze cały szereg elektrolitów o wartościach pośrednich K, pomiędzy $10 > K > 0,001$. Te elektrolity nazywamy elektrolitami średniej mocy (dlaczego taki podział, okaże się później).

Kwasy - wykładnik stężenia jonów wodorowych

Według teorii Bronsteda-Lowry'ego kwasem jest taka substancja, która może oddać jon wodorowy, natomiast zasadą taka, która ten jon wodorowy może przyjąć.

Jeżeli rozpatrujemy tylko roztwory wodne, kwasem będzie substancja mająca silniejsze właściwości donorowe od wody, a zasadą tylko substancja mająca silniejsze właściwości akceptorowe od wody. Pozostałe substancje w wodzie nie wykazują właściwości kwasowo-zasadowych. Jednak w roztworach innych niż woda także one takie mogą być kwasami lub zasadami. Niekiedy zasada w roztworze wodnym, może stać się kwasem w roztworze niewodnym, a substancja będąca kwasem w wodzie, może być zasadą w rozpuszczalniku innym niż woda.

Mimo, że kwasy dysocjują na jon wodorowy i resztę kwasową, należy pamiętać, że w **żadnym** rozpuszczalniku jon wodorowy nie może istnieć samodzielnie. W wodzie przyjmuje się, że istnieje w postaci jonu hydroniowego H_3O^+ (niewykluczone jest również, że istnieje w postaci H_5O^{2+}). Dla uproszczenia jednak przyjmuje się zapis H^+ , lecz należy pamiętać, że samodzielnie proton nie może istnieć w roztworze.

Kwasowość lub zasadowość roztworu można określić wartością stężenia jonów wodorowych (wartość stężenia jonów wodorowych określa również zasadowość roztworu ponieważ:

$$[H^+][OH^-]=10^{-14})$$

Ze względu, że $[H^+]$ może przyjmować wartości od 1 mol/dm^3 do $1\cdot 10^{-14}\text{ mol/dm}^3$, wygodniej jest zamiast stężeniami posługiwać się logarytmem ze stężeń jonów wodorowych. **W 1909 roku S.P.L. Sörenson zaproponował używanie ujemnego logarytmu ze stężeń jonów wodorowych w celu określenia kwasowości roztworu. Ujemny logarytm w chemii zwykle się oznaczać literką p.**

$pH=-\log[H^+]$, czyli z definicji logarytmu:

$$[H^+]=10^{-pH}$$

Jeżeli $-\log[H^+]=pH$, to $-\log[OH^-]=pOH$, $[H^+][OH^-]=10^{-14}$ to z definicji logarytmów otrzymamy:

$$-\log([H^+][OH^-])=-\log[H^+]+(-\log[OH^-])=-\log 10^{-14} \text{ czyli:}$$

$$pH+pOH=14$$

pH roztworów mocnych kwasów i mocnych zasad

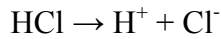
Z definicji mocne elektrolity są w pełni zdysocjowane, zatem dla kwasu jednoprotowego H-R stężenie jonów wodorowych $[H^+]$ jest równe stężeniu początkowemu kwasu. Podobnie w przypadku zasad, stężenie jonów wodorotlenowych jest równe stężeniu początkowemu zasady.

Zadanie 1

Obliczyć pH 0,01 molowego roztworu kwasu solnego:

Dane:

$$C_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$



Kwas solny jest mocnym kwasem, stężenie jonów wodorowych jest równe stężeniu kwasu, a więc $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$. $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 0,01 = 2$

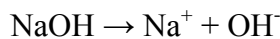
Odp. Wykładnik stężenia jonów wodorowych jest równy 2 (pH=2)

Zadanie 2.

Obliczyć wykładnik stężenia jonów wodorowych roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu $0,005 \text{ mol/dm}^3$.

Dane:

$$C_0 = 0,005 \text{ mol/dm}^3$$



Wodorotlenek sodu jest mocnym elektrolitem, dysocjuje całkowicie i stężenie jonów wodorotlenkowych jest równe stężeniu początkowemu wodorotlenku sodu. $[\text{OH}^-] = C_0 = 0,005 \text{ mol/dm}^3$.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0,005 = 2,3$$

Pamiętając, że **pH+pOH=14**

$$\text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$$

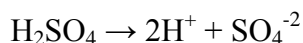
Odp. pH tego roztworu wynosi 11,7

Zadanie 3

Jakie jest stężenie kwasu siarkowego jeżeli dla wodnego roztworu tego kwasu zmierzone pH=1,5.

Dane:

$$\text{pH} = 1,5$$



(zakładamy, że kwas siarkowy jest kwasem dwuprotonowym, mocnym) $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, czyli $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $[\text{H}^+] = 10^{-1,5} = 0,031 \text{ mol/dm}^3$

Z uwagi na dysocjację kwasu siarkowego: $2C_0 = [\text{H}^+]$, czyli $C_0 = 1/2[\text{H}^+] = 0,0155 \text{ mol/dm}^3$

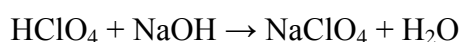
Odp. Stężenie kwasu siarkowego wynosi $0,0155 \text{ mol/dm}^3$

Zadanie 4

Obliczyć pH roztworu powstałego w wyniku zmieszania 100 cm^3 roztworu kwasu chlorowego(VII) (kwasu nadchlorowego) o $\text{pH}=2$ i 200 cm^3 wodorotlenku sodu o $\text{pH}=11$.

Dane:

$\text{pH}_1=2$
 $\text{pH}_2=11$



Musimy dowiedzieć się który związek był w nadmiarze, a więc policzyć ilość moli każdego ze związków. W tym celu należy znać ich stężenia:

dla roztworu kwasu: $\text{pH}=2$, czyli $[\text{H}^+]=10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
dla roztworu zasady: $\text{pH}=11$, czyli $\text{pOH}=3$, $[\text{OH}^-]=10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
kwasu chlorowego(VII) było: $C_M=n/V$, $n=C_M \cdot V$, $n=10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,1 \text{ dm}^3=10^{-3} \text{ mol}$
wodorotlenku sodowego było: $n=10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,2 \text{ dm}^3=2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
po reakcji zostało $10^{-3}-2 \cdot 10^{-4}=8 \cdot 10^{-4} \text{ mola kwasu chlorowego(VII)}$
jego stężenie wynosi $(V_1+V_2) C_M=8 \cdot 10^{-4}/0,3=2,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

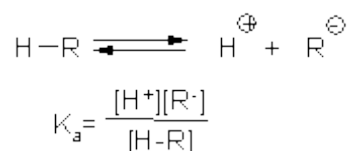
(jest to mocny kwas, więc stężenie jonów wodorowych jest równe stężeniu kwasu)

$$\text{pH}=-\log[\text{H}^+]=-\log(2,67 \cdot 10^{-3})=2,57$$

Odp. Po zmieszczeniu tych roztworów, otrzymany roztwór nadal będzie kwaśny, a jego wykładnik stężenia jonów wodorowych wynosi 2,57.

pH roztworów słabych kwasów i słabych zasad

W przypadku słabych kwasów i słabych zasad stężenie jonów wodorowych limitowane jest stałą dysocjacji kwasowej:



Jednakże nie znane jest stężenie równowagowe: jonów wodorowych $[\text{H}^+]$, reszty kwasowej $[\text{R}^-]$ ani kwasu $[\text{H-R}]$. Z równania dysocjacji wiemy tylko, że: $[\text{H}^+]=[\text{R}^-]$, oraz $[\text{H-R}]=c_0-[\text{H}^+]$ (pod warunkiem, że jony H^+ pochodzą tylko od kwasu). Podstawmy te zależności do równania na stałą dysocjacji:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]} \quad (1)$$

Otrzymaliśmy w ten sposób równanie kwadratowe (po przekształceniu) z jedną niewiadomą ($[H^+]$). W zależności od mocy kwasu równanie to można uprościć (tylko wtedy gdy błąd obliczeń ze wzoru uproszczonego będzie mniejszy od 5%). Należy rozpatrzeć następujące przypadki:

Kwasy słabe o umiarkowanym stężeniu: Jeżeli kwas jest słaby, wtedy niewielka jego część ulega dysocjacji. Możemy przyjąć, że $c_0 - [H^+] \approx c_0$. Wzór (1) uprości się do postaci:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_0} \quad \text{czyli } [H^+] = \sqrt{K_a c_0}$$

Kwasy o średniej mocy: Dla kwasów o średniej mocy, należy stężenie jonów wodorowych obliczyć z przekształconego wzoru (1):

$$K_a c_0 - K_a [H^+] = [H^+]^2, \text{ czyli:}$$

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a c_0 = 0 \quad (2)$$

Po rozwiązaniu układu kwadratowego, wartość $[H^+]$ obliczamy ze wzoru:

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} \quad (3)$$

Zasady słabe o umiarkowanym stężeniu W przypadku zasad, stężenie jonów wodorotlenowych determinowane jest stała dysocjacji zasady K_b . Obowiązują dokładnie te same wzory co w przypadku słabych kwasów, zamiast K_a należy podstawić K_b .

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_0} \quad \text{czyli } [OH^-] = \sqrt{K_b c_0}$$

pamiętając, że $[H^+][OH^-] = K_w$, czyli $[H^+] = K_w/[OH^-]$ otrzymujemy:

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_0}}$$

Zasady średniej mocy

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_0}}{2} \quad \text{czyli:}$$

$$[H^+] = \frac{2 K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_0}}$$

Często, dla ujednoczenia wartości w tablicach, dla zasady zamiast stałej dysocjacji K_b podaje się stałą dysocjacji sprzężonego z nią kwasu K_a . Pamiętając że $K_a \cdot K_b = K_w$, we wszystkich wzorach zamiast K_b można wstawić K_w/K_a .

Stopień dysocjacji, prawo rozcieńczeń Ostwalda

Tylko mocne kwasy i zasady w umiarkowanych stężeniach dysocjują w 100%, pozostałe elektrolity (przy umiarkowanych stężeniach) dysocjują tylko w pewnym stopniu. Możemy określić stężenie procentowe określonego jonu powstałego w procesie dysocjacji z ogólnego wzoru na stężenie procentowe:

$$C_{H^+} \% = \frac{[H^+]}{C_0} \cdot 100\%$$

Wartość tę nazywa się stopniem dysocjacji i oznacza symbolem α (α można wyrażać w procentach lub w ułamku). Pamiętając, że $[H^+]$, $[R^-]$ i C_0 są proporcjonalne do ilości cząsteczek, stopień dysocjacji α , można zdefiniować jako **stosunek ilości cząsteczek zdysocjowanych do ilości cząsteczek wziętych do dysocjacji (ilości początkowej cząsteczek)**:

$$\alpha = \frac{N_z}{N_0} = \frac{[H^+]}{C_0} = \frac{[R^-]}{C_0} \quad (4)$$

czyli: $[H^+] = C_0\alpha$, $[R^-] = C_0\alpha$ a wzór (1) na stałą dysocjacji można zapisać w postaci:

$$K = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0 - C_0\alpha} = \frac{C_0^2\alpha^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} \quad (5)$$

W przypadku gdy $\alpha \ll 1$ równanie można znacznie uprościć ($1-\alpha \approx 1$):

$$K_a = \frac{C_0\alpha^2}{1} \quad \text{czyli} \quad \alpha^2 = \frac{K_a}{C_0} \quad \text{lub} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} \quad (6)$$

Wzór (5) nosi nazwę **prawa rozcieńczeń Ostwalda**. Zauważmy, że zgodnie ze wzorem (6), α zależy od stężenia. Dla bardzo małych stężeń α dąży do 1 (w procentach do 100%), oczywiście w tedy nie można korzystać z uproszczonego wzoru na stopień dysocjacji. **Nawet słabe elektrolity w bardzo małych stężeniach stają się silnymi elektrolitami.**

Nie uczmy się tych wzorów na pamięć, wyprowadzenie ich zajmuje kilkanaście sekund i mamy pewność, że zadanie zrobione zostanie dobrze. Przy nauce na pamięć nie trudno o pomyłkę.

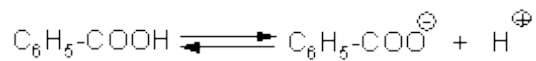
W obliczeniach chcemy popełnić jak najmniejszy błąd. **Przyjmuje się, że ze wzorów uproszczonych można korzystać jedynie gdy $K_a/C_0 > 400$.**

Zadanie 5

Obliczyć stężenie jonów wodorowych, oraz wykładnik stężenia jonów wodorowych w 0,01 molowych roztworze kwasu benzoesowego (C_6H_5-COOH).

Dane:

$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ (odczytane z tabeli)} \quad C_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$



$$K_a = \frac{[H^+][R^-]}{[H-R]}$$

Można skorzystać ze wzoru uproszczonego: $[H^+] = [R^-]$, a $[H-R] = C_0 - [H^+] \approx C_0$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_0} \quad \text{czyli} \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}, \quad \text{czyli:}$$

$$[H^+] = 7,9 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = -\log[H^+] = 3,1$$

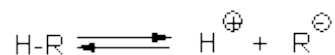
Odp. Stężenie jonów wodorowych wynosi $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, a pH tego roztworu wynosi $\text{pH} = 3,1$.

Zadanie 6

Jakie jest stężenie roztworu HNO_2 , którego $\alpha = 35\%$?

Dane:

$$\alpha = 35\% (0,35) \quad K_a = 4,0 \cdot 10^{-4}$$



$$K = \frac{C_0 \alpha \cdot C_0 \alpha}{C_0 - C_0 \alpha} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha}, \quad \text{czyli} \quad C_0 = \frac{K_a \cdot (1-\alpha)}{\alpha^2}$$

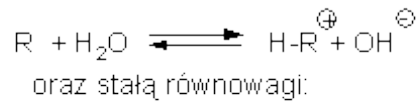
Podstawiając wartości do wzoru otrzymamy: $C_0 = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (ze wzoru uproszczonego $1-\alpha \approx 1$ nie możemy korzystać ponieważ przy takim założeniu popełniamy duży błąd, **1-0,35 nie jest bliski jedności**)

Zadanie 7

Obliczyć wykładnik stężenia jonów wodorowych w 0,02 molowym roztworze trietyloaminy

Dane:

W tablicach znajdujemy wartość K_a dla sprzężonego kwasu z trietyloaminą, obliczenia prowadzimy jednak w oparciu o K_b (obliczenia są nieco łatwiejsze). Dla zasady można zapisać następującą reakcję:



$$K_b = \frac{[H-R^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{[R]} \quad \text{oraz} \quad K_a K_b = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_a = 1,3 \cdot 10^{-11}, \quad K_b = 7,9 \cdot 10^{-4}$$
$$C_0 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$$

obliczeń nie możemy prowadzić w oparciu o wzory uproszczone, więc $[R] = C_0 - [OH^-]$, a $[H-R^{\oplus}] = [OH^-]$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]} \quad \text{czyli po przekształceniu} \quad [OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C_0 = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_0}}{2}$$

$$[OH^-] = 0,00360 \text{ mol/dm}^3, \quad \text{a} \quad [H^+] = K_w / [OH^-] = 2,78 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = 11,55$$

Odp. Wykładnik stężenia jonów wodorowych w roztworze trietyloaminy wynosi $\text{pH} = 11,55$.