

3.

ROZTWORY WODNE

Iwona Żak

Roztwór rzeczywisty to jednorodna mieszanina (homogeniczny, jednofazowy układ) dwu lub więcej rodzajów cząsteczek nie reagujących chemicznie ze sobą, który nie ma określonego składu. Skład roztworu może zmieniać się w szerokich granicach, stosownie do ilości rozpuszczonych związków chemicznych. Umownie przyjmuje się, że składnik roztworu stanowiący większość jest nazywany rozpuszczalnikiem, natomiast substancja w nim rozpuszczona zwykle stanowi mniejszość. Roztwory mogą być ciekłe, gazowe lub stałe. Przykładem roztworu gazowego może być powietrze, składające się z azotu, tlenu, dwutlenku węgla, pary wodnej i innych, natomiast przykładem roztworu stałego są stopy, np. złota lub miedzi.

Roztwory ciekłe są powszechne. W roztworach ciekłych rozpuszczalnikiem może być substancja organiczna, np. benzyna, benzen, chloroform, tetrachlorek węgla, eter, alkohol, w których dobrze rozpuszczają się podobne hydrofobowe substancje organiczne, takie jak np.: tłuszcze, gumy i inne.

Najpospolitszym rozpuszczalnikiem jest woda, dlatego roztwory wodne są najbardziej rozpowszechnionymi roztworami ciekłymi. Roztwory wodne stanowią podstawowy składnik materii żywej oraz środowiska w którym istnieje życie. Przeważającą część skorupy ziemskiej pokrywa roztwór wodny mórz i oceanów, zawierający tysiące składników: jonów metali, niemetalii, złożonych jonów nieorganicznych i różnorodnych związków organicznych. W tym roztworze powstały pierwsze organizmy żywe na Ziemi, tu żyły i żyją różnorodne organizmy, pobierając potrzebne jony i cząsteczki do życia, wzrostu i rozmnażania. Organizmy, które opuściły pierwotne środowisko „zabrały” ze sobą roztwory wodne w swych płynach tkankowych i wewnątrznaczyniowych.

Silnie dipolowy charakter cząsteczek wody nadaje jej właściwości bardzo dobrego rozpuszczalnika, szczególnie dla substancji chemicznie podobnych. Podczas rozpuszczania ciał stałych w wodzie dochodzi do rozerwania wiązań między cząsteczkami lub jonami i rozsunięcia ich od siebie kosztem energii **hydratacji**, czyli uwodnienia cząsteczek rozpuszczonej substancji przez cząsteczki wody.

Roztwory charakteryzują **własności koligatywne**, czyli właściwości zależne tylko od liczby cząsteczek, a niezależne od ich właściwości fizycznych, mianowi-

cie: obniżenie prężności pary nad roztworem, obniżenie temperatury krzepnięcia i podwyższenie temperatury wrzenia.

W danej temperaturze roztworu rzeczywistego, ilość substancji rozpuszczonej może być różnej wielkości.

Maksymalna ilość substancji, która może się rozpuścić jest zdefiniowana **rozpuszczalnością substancji**. Miarą rozpuszczalności jest maksymalna masa substancji, która może rozpuścić się w 100 gramach rozpuszczalnika, w określonej temperaturze, czyli ilość zawarta w roztworze nasyconym.

Roztwór nasycony to roztwór zawierający największą w określonej temperaturze (np. 20°C) ilość substancji rozpuszczonej, która znajduje się w równowadze z tą substancją pozostającą w fazie stałej.

Ogólnie przyjmuje się, że **substancja rozpuszczalna** to taka, której rozpuszczalność wynosi więcej niż około 1 g w 100 ml, **substancja nierozpuszczalna**, to taka, której rozpuszczalność wynosi mniej niż około 0,1 g w 100 ml, natomiast **substancje słabo rozpuszczalne** charakteryzują się rozpuszczalnością w granicach wyznaczonych przez rozpuszczalność substancji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych.

Rozpuszczalne są wszystkie azotany, octany, podobnie jak chlorki, bromki i jodki z wyjątkiem srebrowych, rtęciowych oraz ołowianych. Rozpuszczalne też są wszystkie siarczany, z wyjątkiem siarczanów baru, strontu, ołowiu oraz słabo rozpuszczalnych siarczanów wapnia, srebra i rtęci.

Praktycznie nierozpuszczalne są wszystkie obojętne węglany i fosforany, z wyjątkiem węglanów i fosforanów amonowych oraz metali alkalicznych.

Rozpuszczalność substancji w wodzie zmienia się wraz ze zmianą temperatury, może wzrastać albo maleć. Wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalność soli przeważnie wzrasta, wiele z nich wykazuje niewielkie zmiany rozpuszczalności, jak np. NaCl, nielicznych rozpuszczalność maleje, np. Na₂CO₃. Rozpuszczalność niektórych związków jest odmienna w różnych zakresach temperatur, np. Na₂SO₄, którego rozpuszczalność w zakresie temperatur od 0°C do 32,4°C bardzo szybko wzrasta, natomiast w zakresie od 32,5°C do 100°C maleje.

Rozpuszczalność gazów w wodzie przy stałej temperaturze jest proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego gazu i zazwyczaj jest nieznaczna. Przykładowo, w 100 ml wody pod ciśnieniem 1 atm., w temperaturze 20°C rozpuszcza się 1,9 ml powietrza. Rozpuszczalność powietrza i innych gazów wraz ze wzrostem temperatury maleje, np. rozpuszczalność tlenu w 100 ml wody w temperaturze 30°C wynosi 2,6 ml, w temp. 20°C 3,1 ml, w temp. 0°C 4,9 ml. Tego samego rzędu jest rozpuszczalność innych gazów, z wyjątkiem tych, które wchodzi w reakcję chemiczną z wodą, tak jak np. amoniak, bardzo dobrze rozpuszczający się w wodzie.

Zachowanie substancji wprowadzonej do dwóch nie mieszających się rozpuszczalników np. wody i chloroformu określa prawo podziału Nernsta. Wynika

z niego, że w stałej temperaturze stosunek stężeń substancji rozpuszczonej w dwóch nie mieszających się rozpuszczalnikach jest wielkością stałą, zwaną **współczynnikiem podziału**.

Współczynnik podziału jest to stosunek całkowitego stężenia określonej substancji w fazie organicznej (np. w chloroformie) do całkowitego jej stężenia w fazie wodnej. Wysoką wartość współczynnika podziału mają substancje hydrofobowe. Wytrząsanie nie mieszających się rozpuszczalników z wprowadzoną substancją sprawia, że substancja lepiej rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych niż w wodzie skoncentruje się niemal całkowicie w chloroformie, natomiast jeśli byłaby to substancja hydrofilna, to pozostanie w fazie wodnej.

Metoda wstrząsania roztworów z nie mieszającymi się rozpuszczalnikami, czyli **ekstrakcja** jest powszechnie stosowana do izolowania, rozdzielania, oczyszczania, zagęszczania i wykrywania wielu pierwiastków i związków chemicznych.

Granica między powierzchnią roztworu ciekłego, a powietrzem ma tę własność, że cząstki substancji lotnych przepuszcza w obu kierunkach (z fazy ciekłej do gazowej i odwrotnie), natomiast cząstkom substancji nielotnych uniemożliwia przejście z fazy ciekłej do gazowej.

Podobny proces zachodzi na granicy wyznaczonej błoną półprzepuszczalną, która rozdziela dwa roztwory o różnych stężeniach lub roztwór od czystego rozpuszczalnika. Dzięki większej prężności pary w czystym rozpuszczalniku oraz w roztworze rozcieńczonym niż w roztworze bardziej stężonym, więcej cząsteczek przechodzi z czystego rozpuszczalnika lub roztworu rozcieńczonego do roztworu stężonego niż odwrotnie.

Błony półprzepuszczalne przepuszczają cząsteczki wody i innych rozpuszczalników, natomiast nie przepuszczają wielu cząsteczek substancji rozpuszczonych, szczególnie dużych. Nie oznacza to, że błony – szczególnie naturalne – są jedynie mechanicznymi sitami, przepuszczającymi cząsteczki mniejsze, a zatrzymującymi większe, ponieważ charakteryzują się wysoką selektywnością i wybiórczo przepuszczają jedne, zatrzymując inne cząsteczki o tej samej lub bardzo zbliżonej wielkości.

Proces samorzutnego przechodzenia rozpuszczalnika przez błonę półprzepuszczalną do roztworu nazywa się **osmozą**, konsekwencją jej jest wzrost ciśnienia w roztworze, które nazywa się **ciśnieniem osmotycznym**. Zgodnie z prawem van't Hoffa ciśnienie osmotyczne w roztworze można obliczyć z równania:

$$P_{\text{osm}} = cRT$$

gdzie:

P_{osm} – ciśnienie osmotyczne w Pa; c – stężenie substancji w mol/l; R – stała gazowa; T – temperatura w skali Kelwina.

Ciśnienie osmotyczne zależy od liczby cząsteczek substancji rozpuszczonej i temperatury, natomiast nie zależy od masy cząsteczkowej, ładunku elektrycznego, wartościowości oraz składu cząsteczki. Ciśnienie osmotyczne w roztworze idealnym o stężeniu 1 mol/kg rozpuszczalnika, oddzielonym od rozpuszczalnika błoną doskonałą, tzn. przepuszczającą wyłącznie cząsteczki rozpuszczalnika, powinno równać się ciśnieniu, jakie wywiera 1 mol gazu w objętości 1 litra. Jednak okazuje się, że roztwory stężone znacznie różnią się od idealnych, a liniowa zależność ciśnienia osmotycznego od stężenia istnieje jedynie w rozcieńczonych roztworach, takich jak np. płyny ustrojowe.

Każdy roztwór można scharakteryzować pod względem aktywności osmotycznej. Aktywność osmotyczna roztworu wynika ze stężenia substancji osmotycznie czynnych i zależy od rodzaju tych substancji.

Miarą aktywności osmotycznej roztworu jest **osmolalność**, która jest równa iloczynowi liczby moli substancji rozpuszczonej i liczby cząstek powstałych w wyniku dysocjacji w 1 kg rozpuszczalnika (wody). Jednostką jest 1 **osmol**, czyli aktywność osmotyczna roztworu, który zawiera 1 mol substancji nie dysocjującej lub jonów w 1 kg wody. Częściej używane są jednostki 1000-krotnie mniejsze, czyli miliosmole (mosmol/kg), odpowiadające stężeniu wyrażonemu w milimolach/kg wody. Przykładowo, roztwór zawierający 1 mmol substancji nie dysocjującej, np. glukozy w 1 kg wody ma aktywność osmotyczną równą 1 miliosmol, natomiast roztwór substancji dysocjującej, np. NaCl o tym samym stężeniu 1 mmol/kg wody ma aktywność osmotyczną równą 2 miliosmole, dlatego jest hiperosmotyczny względem roztworu glukozy (hipoosmotycznego). Izoosmotycznym roztworem cukru względem roztworu NaCl, będzie roztwór zawierający 2 mmole glukozy w 1 kg wody, czyli o aktywności osmotycznej równej 2 miliosmole.

Osmolalność osocza u ludzi dorosłych wynosi 275–300 mosmol/kg wody. Osmolalność płynów ustrojowych oznacza się instrumentalnie za pomocą osmometru przez pomiar obniżenia temperatury krzepnięcia roztworu w porównaniu z czystą wodą. Płyny ustrojowe charakteryzują się niskimi stężeniami substancji, dlatego przyjmuje się, że zachowują się jak roztwory idealne, dla których obniżenie temperatury krzepnięcia jest wprost proporcjonalne do osmolalności roztworu.

Syntetyczne błony półprzepuszczalne mają ściśle określone wielkości porów, które mieszczą się w szerokich granicach, od kilku nm do 2000 nm. Można tak dobrać błony półprzepuszczalne pod względem wielkości ich porów, że będą przepuszczały jony i mniejsze cząsteczki, a zatrzymywały w roztworze cząsteczki większe.

Proces przechodzenia przez błonę półprzepuszczalną cząstek substancji rozpuszczonej nazywa się **dializą**. Metodę dializy powszechnie stosuje się do oczyszczania (np. odsalania) roztworów koloidalnych, np. białek od substancji niskocząsteczkowych. Metoda ta pozwala również zagęszczać roztwory białek, nie przechodzących przez pory zastosowanej błony, bez równoczesnego zatężania substan-

cji niskocząsteczkowych. Tą metodą można również określić masy cząsteczkowe substancji rozpuszczonych w roztworze.

Dializa ma zastosowanie w leczeniu do pozaustrojowego oczyszczania krwi z nadmiaru końcowych produktów przemiany materii (mocznik, substancje toksyczne), zalegających w ustroju z powodu niewydolności nerek.

RÓWNOWAGI W ROZTWORACH

Szwedzki chemik Svante Arrhenius w 1887 roku jako pierwszy wykazał, że procesowi rozpuszczania wielu substancji towarzyszy dysocjacja, czyli rozpad cząsteczek na jony naładowane elektrycznie. Wystąpienie procesu dysocjacji można wykryć na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrycznego roztworów. Fakt ten umożliwił sklasyfikowanie substancji w dwie grupy: 1) substancje, które tworzą roztwory przewodzące prąd, czyli tzw. **elektrolity**, 2) substancje tworzące roztwory zasadniczo nie przewodzące prądu, czyli tzw. **nielektrolity**.

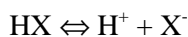
W roztworze nielektrolitu nie zachodzi dysocjacja, cząsteczki substancji rozpuszczonej pozostają niezmienione, są obojętne, nie mają ładunku i dlatego w roztworze nie stwierdza się przewodnictwa elektrycznego. Do nielektrolitów należą np: tlen cząsteczkowy, azot cząsteczkowy, tlenek węgla, glukoza, sacharoza i inne.

Roztwory elektrolitów można podzielić na elektrolity mocne i słabe. Mocne to roztwory substancji praktycznie całkowicie zdysocjowanych, które wykazują wysokie przewodnictwo elektryczne niewiele zmieniające się w miarę rozcieńczenia roztworu. Należą do nich: mocne kwasy, mocne zasady oraz większość soli.

Elektrolity słabe to roztwory substancji w małym stopniu zdysocjowanych, których dysocjacja wzrasta w miarę rozcieńczenia roztworu. Roztwory tych elektrolitów są słabymi przewodnikami elektryczności, lecz przewodnictwo ich znacznie wzrasta w miarę rozcieńczenia roztworu. Zaliczamy do nich słabe kwasy, słabe zasady i niektóre sole.

W roztworze wodnym substancji ulegającej dysocjacji (HX), ustala się równowaga między składowymi jonami i rozpuszczoną niezdisocjowaną substancją.

Zapis równowagi reakcji odwracalnej:



dla której jest spełniony warunek równowagi:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = K$$

Wielkość K jest stałą dysocjacji K_{dys} , co oznacza, że w określonej temperaturze w stanie równowagi stosunek stężeń jonów, powstałych w wyniku dysocjacji elektrolitycznej, do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych jest wielkością stałą. Stałą dysocjacji kwasu K_k , np. CH_3COOH i stałą dysocjacji zasady K_z , np. NH_3 , przedstawiono poniżej:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Stała dysocjacji określa moc elektrolitu. Wartość K_{dys} większa lub równa 10 oznacza, że odpowiadający jej elektrolit jest prawie w 100% zdysocjowany. Natomiast im mniejsza jest wartość stałej dysocjacji, tym słabszy jest elektrolit. Wielkość stałej dysocjacji jest niezależna od stężenia roztworu, zmienia się natomiast wraz z temperaturą.

Ujemny logarytm ze stałej dysocjacji to pK :

$$\text{pK}_k = -\log K_k$$

Stała dysocjacji słabego kwasu, np. CH_3COOH ma wartość $K = 1,86 \cdot 10^{-5}$, a $\text{pK} = 4,73$.

W mocnych kwasach jednoprotowych, które są całkowicie zdysocjowane stężenie jonów wodorowych jest równe stężeniu kwasu. Stała dysocjacji mocnego kwasu, np. HCl ma wartość $K = 1 \cdot 10^7$.

Natomiast dwustopniową dysocjację dwuprotonowego kwasu H_2A :



określają kolejne stałe dysocjacji:

$$K_{k_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{lub} \quad K_{k_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Stężenie jonów H^+ równe jest sumie :

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

Jeśli wartości obu stałych dysocjacji różnią się znacznie (K_{k_2} jest znacznie mniejsza od K_{k_1}), to kwas dwuprotonowy można traktować jako jednoprotowy o stałej dysocjacji K_{k_1} . W takiej sytuacji udział drugiego stopnia dysocjacji jest znacznie mniejszy. Natomiast jeśli wartości obu stałych dysocjacji K_{k_1} i K_{k_2} są duże, wartość K_{k_2} jest porównywalna ze stężeniem jonów $[\text{H}^+]$ z pierwszego stop-

nia dysocjacji, wówczas całkowite stężenie jonów $[H^+]$ jest sumą stężeń jonów wodorowych, powstałych w wyniku obu stopni dysocjacji.

Stopień dysocjacji elektrolitycznej α jest to stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej liczby wszystkich cząsteczek elektrolitu wprowadzonych do roztworu. Wyrażany jest ułamkiem całkowitego stężenia, np. $\alpha = 0.2$ lub w procentach całkowitego stężenia $\alpha = 20\%$. Stopień dysocjacji wskazuje, jaka część cząsteczek wprowadzonych do roztworu jest zdysocjowana na jony.

Stopień dysocjacji zależy od natury chemicznej substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika, od stężenia roztworu (wraz z rozcieńczeniem wzrasta stopień dysocjacji słabych elektrolitów, w bardzo rozcieńczonych roztworach są one zdysocjowane prawie w 100%), od obecności innych elektrolitów (o wspólnym jonie) i temperatury.

Mocny elektrolit jest zdysocjowany całkowicie ($\alpha = 1 = 100\%$). W wyższych stężeniach mocne elektrolity, choć teoretycznie dysocjują całkowicie, zachowują się tak, jakby ich dysocjacja nie była całkowita. To pozorne zmniejszenie stopnia dysocjacji jest spowodowane wzajemnym wpływem jonów będących w roztworze, który zmniejsza szybkości poruszania się jonów. Wraz z rozcieńczaniem wzrasta szybkość poruszania się jonów, tym samym wzrasta **tzw. pozorny stopień dysocjacji** oznaczony doświadczalnie (rzeczywisty stopień dysocjacji mocnych elektrolitów zawsze równy jest 1 i nie zależy od stężenia roztworu).

Właściwości roztworu zatem nie zależą od rzeczywistych molowych stężeń poszczególnych jonów, lecz od ich stężeń aktywnych efektywnie przejawiających się podczas pomiaru, które zależą od stopnia ograniczenia ruchów jonów w danym roztworze. To pozorne stężenie aktywnych jonów jest **aktywnością jonu (a)**.

Zależność między aktywnością jonów (np. H^+) a stężeniem wyraża wzór:

$$a^H = f_a [H^+] \quad f_a = a^H/[H^+]; \quad \text{gdy } f_a = 1 \text{ to } [H^+] = a^H$$

gdzie:

f_a – współczynnik aktywności jonów H^+ .

Aktywność jest równa stężeniu tylko w roztworach, w których jony H^+ są bardzo rozcieńczone. Należy ją stosować przy obliczeniach dotyczących nawet elektrolitów słabych, ponieważ stała dysocjacji wyznaczona przez stężenie molowe jest stałą tylko przybliżoną, natomiast stała dysocjacji wyznaczona przez aktywność zachowuje niezmienną wartość.

Zgodnie z prawem rozcieńczeń Ostwalda dla niezbyt rozcieńczonych roztworów słabych elektrolitów stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest wprost proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stałej dysocjacji i odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stężenia tego elektrolitu w roztworze:

$$\alpha = \sqrt{K/c}$$

DYSOCJACJA WODY

Woda jest bardzo słabym elektrolitem, dysocjującym na jony wg schematu: (zapis jest uproszczony, nie uwzględniający uwodnienia jonu wodorowego)



W czystej wodzie, we wszystkich roztworach wodnych musi być spełniony następujący warunek:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

gdzie:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ w mol/l; $[\text{H}_2\text{O}]$ – stężenie wody, czyli liczba moli cząsteczek niezdisocjowanych wody w 1 litrze.

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Wskutek bardzo słabej dysocjacji wody można przyjąć, że stężenie niezdisocjowanych cząsteczek wody jest równe $1000 : 18 = 55,6$ mol/l, stąd iloczyn stężeń jonów $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, zwany **iloczynem jonowym wody**, oznaczany symbolem K_w wynosi:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ mol/l}$$

Iloczyn jonowym wody zawsze ma wartość 10^{-14} w temperaturze 25°C , a nieco wzrasta ze wzrostem temperatury.

Jeden litr czystej wody zawiera 10^{-7} mola jonów H^+ (jonów H_3O^+) i 10^{-7} mola jonów OH^- . Tylko w czystej wodzie i w temperaturze 25°C stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych są sobie równe. W roztworach wodnych kwasów, zasad i soli stężenia obu jonów są różne, przy zachowanej stałości iloczynu jonowego wody:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol/l} = \text{const.}$$

Z równania tego wynika, że:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \text{ [mol/l]} \quad \text{oraz} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \text{ [mol/l]}$$

Niskie stężenia jonów wodorowych wygodniej jest wyrażać, posługując się skalą pH.

Wartość pH jest równa ujemnemu logarytmowi dziesiętnemu ze stężenia jonów wodorowych (dla rozcieńczonych roztworów), lub z aktywności jonów wodorowych (dla bardziej stężonych roztworów):

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 1,0 \cdot 10^{-7} = 7$$

$$\text{pH} = -\log a^{\text{H}}$$

gdzie:

a^{H} – aktywność jonów wodorowych.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{ to } \text{pOH} = 14 - \text{pH};$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w + \log [\text{OH}^-]; \quad \text{pK}_w = 14; \quad \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

Dodanie do wody np. mocnego kwasu doprowadza do zwiększenia stężenia H^+ i jednocześnie do zmniejszenia stężenia OH^- , dzięki połączeniu ich z jonami wodorowymi na niezdisocjowane cząsteczki wody. Natomiast przy dodaniu do wody mocnej zasady musi zmniejszyć się stężenie H^+ . Znając stężenie jednego z jonów można z iloczynu jonowego wody łatwo obliczyć stężenie drugiego jonu, pH lub pOH.

Aparatami służącymi do pomiaru wartości pH są pehametry. Ich skala zawiera wartości pH od 0 do 14, obecnie z odczytem cyfrowym. W pehametrze do pomiaru pH zestawiono ogniwo ze szklanej elektrody membranowej (czulej na stężenie jonów H^+) oraz z elektrody odniesienia, które zanurza się w analizowanym roztworze. Jako elektrody odniesienia najczęściej używa się elektrody chlorosrebrowej w tzw. elektrodzie kombinowanej, którą stanowi jedna rurka zakończona bańką szklaną, zawierającą obie elektrody konieczne do pomiaru pH. Przed właściwym pomiarem wykonuje się tzw. nastawienie, zwane również justowaniem pehametru. W tym celu, po wypłukaniu elektrody wodą destylowaną i osuszeniu, elektrodę kombinowaną zanurza się w roztworze wzorcowym o znanym pH (wartość pH roztworu wzorcowego powinna być bliska spodziewanej wartości mierzonoj) i po przygotowaniu przyrządu do pomiaru doprowadza się do wyświetlenia właściwej wartości pH. Po nastawieniu pehametru, elektrodę kombinowaną przemywa się wodą destylowaną, osusza i umieszcza w analizowanym roztworze, a następnie odczytuje wartość pH.

REAKCJE ZOBOJĘTNIENIA

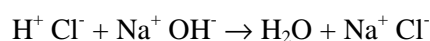
Według definicji Arrheniusa reakcja między kwasem i zasadą nazywa się reakcją zobojętnienia. Terminu „zobojętnianie” nie można przyjmować dosłownie,

ponieważ roztwór obojętny powstać może tylko w wyniku reakcji kwasu z zasadą o zbliżonej mocy, tak jak np. w reakcji 1 mola HCl z 1 molem NaOH.

W roztworach wodnych mogą mieć miejsce cztery możliwe przypadki, obejmujące reakcje między kwasem i zasadą, które powszechnie nazywa się reakcjami zobojętniania.

Reakcja mocny kwas – mocna zasada

Oba reagenty są mocnymi elektrolitami, w roztworze występują w postaci jonów, np.:

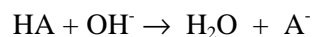


Jony Na^+ i Cl^- , ponieważ powtarzają się po obu stronach równania, można pominąć:



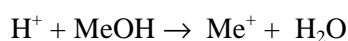
W ten sposób otrzymuje się ogólne sumaryczne równanie zobojętniania dowolnego mocnego kwasu dowolną mocną zasadą.

Reakcja słaby kwas – mocna zasada

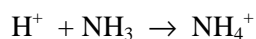


Jest to ogólne sumaryczne równanie reakcji słabego kwasu z mocną zasadą, w którym HA oznacza słaby kwas.

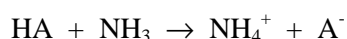
Reakcja mocny kwas – słaba zasada



Jest to ogólne sumaryczne równanie reakcji mocnego kwasu ze słabą zasadą, w którym MeOH oznacza słabą zasadę. Słabych zasad typu MeOH jest mało, większość jest typu NH_3 , dla których równanie zobojętniania jest następujące:



Reakcja słaby kwas – słaba zasada



Przedstawiono dwa ogólne sumaryczne równania reakcji słabego kwasu ze słabą zasadą, pierwsze dotyczy słabej zasady typu MeOH, a drugie typu NH₃.

HYDROLIZA SOLI

Wszystkie sole (z wyjątkiem, np. niektórych soli rtęci lub kadmu) po rozpuszczeniu w wodzie są całkowicie zdysocjowane, dlatego w roztworze obecne są aniony i kationy.

Hydroliza to reakcja odwrotna do zobojętniania, polegająca na oddziaływaniu produktów dysocjacji soli z wodą. Istotą reakcji hydrolizy jest zachowanie stałej wartości zarówno iloczynu jonowego wody, jak i stałej dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady. Hydrolizować, czyli reagować z wodą mogą te sole, które „zmuszą” cząsteczki wody do dalszej dysocjacji, powodując równocześnie zmianę odczynu roztworu. W zależności od rodzaju soli, ich roztwory wodne mogą mieć odczyn kwaśny, zasadowy lub obojętny.

Rozpuszczając sól, np. węglan sodu, siarczan sodu lub octan sodu, w wodzie powstaje roztwór słabozasadowy. Zasadowy charakter powstałego roztworu jest wynikiem poniższej reakcji:



dla reakcji tej spełniony jest warunek równowagi:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{hyd}}$$

W reakcji biegnącej w prawo proton przenoszony jest od cząsteczki wody do jonu octanowego, a w reakcji odwrotnej proton przenoszony jest od cząsteczki kwasu octowego do jonu wodorotlenowego. Powinowactwo protonu do CH₃COO⁻ i OH⁻ może być opisane – w pierwszym przypadku przez K_{dys}, a w drugim przez K_w. Dlatego w liczniku na stałą hydrolizy może znajdować się wartość K_w, natomiast w mianowniku K_{dys}:

$$\frac{K_w}{K_{\text{dys}}} = K_{\text{hyd}}$$

Stosunek stałej dysocjacji wody K_w do stałej dysocjacji słabego kwasu K_{dys} jest **stałą hydrolizy K_{hyd}**.

REAKCJE UTLENIANIA-REDUKCJI

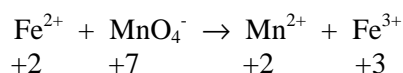
Reakcje utlenienia-redukcji definiowane są jako reakcje związane z przeniesieniem elektronu z jednego atomu na drugi.

Utlenienie równoznaczne jest z utratą elektronów, a **redukcja** z zyskaniem elektronów. Substancja powodująca redukcję nazywana jest czynnikiem redukującym, czyli **reduktorem**, natomiast ta, która wywołuje utlenienie nazywana jest czynnikiem utleniającym, czyli **utleniaczem**, który pobiera elektrony od substancji utlenianej, sam redukując się. Utleniacze i reduktory reagują zawsze razem, ponieważ przeniesienie elektronu zawsze odbywa się od donora (dawcy) elektronu, czyli reduktora do akceptora elektronu, czyli utleniacza.

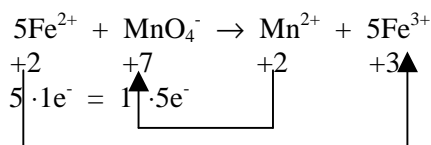
Śledzenie przemieszczania się elektronów w reakcjach chemicznych ułatwia znajomość wartości stopienia utlenienia. Gdy stopień utlenienia atomu, np. węgla wzrasta, mamy do czynienia z reakcją utlenienia, natomiast gdy stopień utlenienia maleje z reakcją redukcji.

W reakcji utlenienia-redukcji liczba elektronów dostarczana przez czynnik redukujący musi równać się liczbie elektronów przyjmowanych przez czynnik utleniający, co opisuje się za pomocą zbilansowanych równań redoks. Ostatecznym etapem bilansowania równań reakcji zachodzących w roztworach wodnych jest ustalenie liczby cząsteczek H_2O i jonów H^+ i OH^- . Przykładem reakcji do zbilansowania równania jest utlenianie Fe^{2+} za pomocą MnO_4^- w roztworze kwaśnym do Fe^{3+} i Mn^{2+} :

⇒ Ustalenie stopni utlenienia:



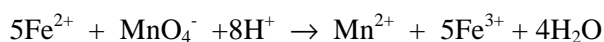
⇒ Zbilansowanie liczby oddanych i przyłączonych elektronów przez atomy:



⇒ Zbilansowanie atomów tlenu po obu stronach równania przez dodanie H_2O :



⇒ Zbilansowanie atomów wodoru po obu stronach równania:



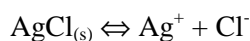
⇒ Zbilansowanie sumarycznych ładunków po obu stronach równania:

$$L5(2+) + 1(-1) + 8(+1) = +17 = P1(2+) + 5(+3) + 4(0) = +17$$

potwierdza, że powyższe równanie reakcji utlenienia-redukcji zostało poprawnie zbilansowane.

ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

Po rozpuszczeniu w wodzie substancji zbudowanej z jonów ustala się równowaga między jonami w nasyconym roztworze i stałą substancją, która jest w nadmiarze. Przykładowo, gdy nadmiar stałego chlorku srebra jest w równowadze z nasyconym roztworem chlorku srebra, to:



$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]} = K$$

Stężenie chlorku srebra w fazie stałej jest stałe i nie może się zmienić bez względu na ilość tej fazy stałej, znajdującej się w kontakcie z roztworem.

Dlatego można zapisać:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}_{(s)}] = K_s$$

Stała K_s nazywa się **iloczynem rozpuszczalności**, natomiast wyrażenie **$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$** nazywa się **iloczynem jonowym**.

Gdy nasycony roztwór jest w równowadze z nadmiarem ciała stałego iloczyn jonowy jest równy K_s . Iloczyn rozpuszczalności przede wszystkim jest wykorzystywany do przewidywania, czy strąca się lub nie osady soli po zmieszaniu dwóch roztworów. Do wytrącenia osadu dojdzie wówczas, gdy po zmieszaniu dwóch roztworów zawierających jony soli, iloczyn jonowy przekroczy wartość iloczynu rozpuszczalności K_s tej soli. Na tym polega metoda usuwania jonów z roztworu.

PRZYKŁADOWE OBLICZENIA

PRZYKŁAD 1.

Jakie jest stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze HCl o stężeniu 0,1 mol/l.

Rozwiązanie:

Przyjmując, że stężenie jonów wodorowych $[H^+]$ wynosi 0,1 mol/l

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ mol/l}$$

Odp. Stężenie jonów wodorotlenowych w 0,1 mol/l roztworze HCl wynosi 10^{-13} mol/l.

PRZYKŁAD 2.

Stężenie jonów wodorowych wynosi 10^{-4} mol/l. Jakie jest pH tego roztworu.

Rozwiązanie:

$$pH = -\log(10^{-4}) = -(-4) = 4$$

Odp. Wartość pH roztworu wynosi 4.

PRZYKŁAD 3.

Wartość pH roztworu wynosi 9. Jakie jest stężenie jonów wodorowych w roztworze.

Rozwiązanie:

$$pH = 9 = -\log [H^+] = 9 \quad \text{to} \quad [H^+] = 10^{-9}$$

Odp. Stężenie jonów wodorowych $[H^+]$ w roztworze wynosi 10^{-9} mol/l.

PRZYKŁAD 4.

Jakie jest pH 0,01 M roztworu kwasu nadchlorowego.

Rozwiązanie:

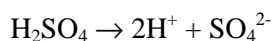
$$pH = -\log C_H = -\log 1 \cdot 10^{-2} = 2,0$$

Odp. 0,01 M roztwór kwasu nadchlorowego ma pH równe 2.

PRZYKŁAD 5.

Obliczyć stężenie jonów H^+ oraz pH roztworu kwasu siarkowego o stężeniu równym 0,005 mol/l, zakładając całkowitą dysocjację kwasu.

Rozwiązanie:



Maksymalne możliwe stężenie jonów $[H^+]$ wyniesie:

$$0,005 \text{ mol/l} \cdot 2 = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-2} = 2$$

Odp. pH kwasu siarkowego o stężeniu 0,005 mol/l wynosi 2,0.

PRZYKŁAD 6.

Jakie jest pH 0,01 M roztworu NaOH.

Rozwiązanie:

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log 10^{-2}) = 14 - (+2) = 12$$

Odp. pH 0,01 M roztworu NaOH wynosi 12.

PRZYKŁAD 7.

Oblicz $[H^+]$ i pH roztworu 0,2 M CH_3COOH . $K_k = 1,86 \cdot 10^{-5}$

Rozwiązanie:

$$[H^+] = \sqrt{K_k \cdot C_k}$$

$$[H^+] = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-6}} = 1,93 \cdot 10^{-3} \quad pH = 2,715$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_k - \log C_k \quad pK_k = -\log K_k = -\log 1,86 \cdot 10^{-5} = 4,73$$

$$pH = \frac{4,73 - \log 2 \cdot 10^{-1}}{2} = 5,43 / 2 = 2,715$$

Odp. W 0,2 M roztworze kwasu octowego $[H^+]$ wynosi $1,93 \cdot 10^{-3}$ i roztwór ma wartość pH rzędu 2,715.

PRZYKŁAD 8.

Jakie są wartości K_z i pH roztworu 0,01 M zasady jednowodorotlenowej, zdysocjowanej w 1%.

Rozwiązanie:

$$\alpha = 0,01 = 10^{-2} \quad K_z = \alpha^2 \cdot c_z = (10^{-2})^2 \cdot 10^{-2} = 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = K_z \cdot c_z = \sqrt{10^{-6} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \quad \text{pOH} = 4$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$$

Odp. Roztwór zasady jednowodorotlenowej o stężeniu 0,01 mol/l, i zdysocjowanej w 1% ma wartość stałej dysocjacji $K_z = 10^{-6}$ i wartość pH = 10.

PRZYKŁAD 9.

Jakie są wartości K_k i pH, 0,1 M roztworu kwasu jednoprotowego, zdysocjowanego w 10%.

Rozwiązanie:

$$\alpha = 0,1 = 10^{-1} \quad K_k = \alpha^2 \cdot c_k = (10^{-1})^2 \cdot 10^{-1} = 10^{-2} \cdot 10^{-1} = 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-3} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2} \quad \text{pH} = 2$$

Odp. Roztwór kwasu jednoprotowego o stężeniu 0,1 mol/l i zdysocjowanego w 10% ma wartość stałej dysocjacji $K_k = 10^{-3}$ i wartość pH = 2.