

Wykład 11

Równowaga kwasowo-zasadowa

Skala pH

Skala pH – ilościowa skala kwasowości i zasadowości roztworów wodnych związków chemicznych. Skala ta jest oparta na aktywności jonów hydroniowych $[H_3O^+]$ w roztworach wodnych.

Tradycyjnie pH definiuje się jako:

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$$

czyli ujemny logarytm dziesiętny aktywności jonów hydroniowych wyrażonych w molach na decymetr sześcienny. Współcześnie jednak nie jest to ścisła definicja tej wielkości.

Pojęcie pH wprowadził duński biochemik Søren Sørensen w 1909 r.[1] Oryginalnie pH zostało zdefiniowane jako ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych (H^+). Współczesne badania wykazały jednak, że wolne jony wodorowe (wolny proton) nigdy nie występują w roztworach wodnych, gdyż ulegają natychmiast solwatowaniu według równania:



W wielu podręcznikach jednak, dla uproszczenia, pomija się ten fakt i nadal podaje się starą definicję skali pH.

Przykładowe wartości pH	
Substancja	pH
1 M kwas solny	0
Kwas akumulatorowy	< 1,0
Kwas żołądkowy	1,5 – 2
Sok cytrynowy	2,4
Coca-cola	2,5
Oceł	2,9
Sok pomarańczowy	3,5
Piwo	4,5
Kawa	5,0
Herbata	5,5
Kwaśny deszcz	< 5,6
Mleko	6,5
Chemicznie czysta woda	7
Ślina człowieka	6,5 – 7,4
Krew	7,35 – 7,45
Woda morska	8,0
Mydło	9,0 – 10,0
Woda amoniakalna	11,5
Wodorotlenek wapnia	12,5
1 M roztwór NaOH	14

Wskaźniki kwasowości

Do określania pH używa się wskaźników kwasowości, czyli substancji, których kolor zależy od pH roztworu. Do popularnych wskaźników należą:

błękit tymolowy, błękit bromotymolowy,
błękit metylenowy,
czerwień metylowa,
fenoloftaleina,
lakmus,
oranż metylowy.



pH-metr

Skala zasadowości pOH

Analogicznie do skali kwasowości (pH) można również wprowadzić skalę zasadowości:

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

Przy posługiwaniu się tą skalą roztwory kwaśne będą miały pOH większe od 7, a zasadowe – mniejsze od 7. Praktyczna skala pH obejmuje zakres od 0 do 14. Skrajne wartości będą osiągały odpowiednio mocne, 1,1-wartościowe kwasy oraz mocne, 1,1-wartościowe zasady o stężeniu $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jak widać, w przypadku gdy stężenie tych kwasów bądź zasad przekroczy wartość $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, roztwory mogą mieć pH nieco mniejsze od 0 lub nieco większe od 14.

W praktyce, przy wysokich stężeniach silnych kwasów i zasad ich reakcja z wodą traci na znaczeniu, a zyskuje autodysocjacja samych kwasów i zasad. Stała równowagi reakcji autodysocjacji kwasów i zasad jest zatem bardziej uniwersalną miarą ich mocy niż skala pH.

Z tych samych względów dla stężonych, wodnych układów kwasowo/zasadowych oraz dla roztworów kwasów i zasad w innych niż woda rozpuszczalnikach nie stosuje się skali pH, lecz minus logarytm ze stałej równowagi autodysocjacji kwasów i zasad, który jest oznaczany skrótami pK_a i pK_b.

Równowaga kwasowo-zasadowa

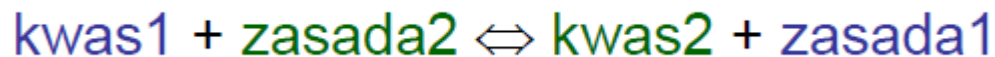
Kwas i zasada Brønsteda

Zasada Brønsteda jest to cząsteczka lub jon zdolny do przyjęcia protonu, czyli jest **akceptorem protonu**.

Kwas Brønsteda jest to cząsteczka lub jon zdolny do przekazania protonu, czyli jest **donorem protonu**.

Akceptor protonu A- czyli (zasada1) powstaje, gdy kwas Brønsteda odda proton. Jest to **zasada sprzężona z kwasem HA** (kwas1).

Donor protonu (kwas2) który powstaje w wyniku przyłączenia protonu do cząsteczki zasady nazywa się **kwasem sprzężonym z tą zasadą** (zasada2).



Równowaga kwasowo-zasadowa

Kwas i zasada Brønsteda

Kwas po odłączeniu protonu staje się sprzężoną zasadą, natomiast zasada pobierając proton staje się sprzężonym kwasem:



Ogólny zapis równowagi kwasowo-zasadowej według teorii Brønsteda można przedstawić następująco:



gdzie:

HA – kwas

B – zasada

A⁻ – sprzężona zasada

HB⁺ – sprzężony kwas

R.H. Petrucci, W.S. Harwood, and F.G. Herring, General Chemistry (8th edn, Prentice-Hall 2002), p.666

G.L. Miessler and D.A. Tarr, Inorganic Chemistry (2nd edn, Prentice-Hall 1998), p.154

Równowaga kwasowo-zasadowa

KWAS1

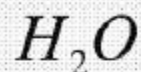
ZASADA2

ZASADA1

KWAS2



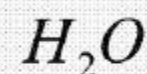
+



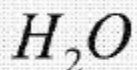
+



+



+



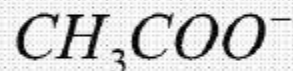
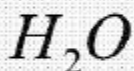
+



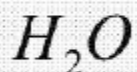
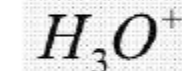
+



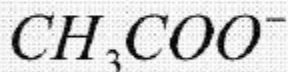
+



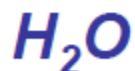
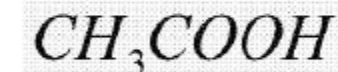
+



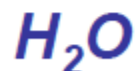
+



+



+



+



Równowaga autoprotolityczna wody

Autoprotoliza wody

KWAS1

ZASADA2

ZASADA1

KWAS2



zgodnie z teorią Brønsteda podczas reakcji dwóch cząsteczek wody każda z nich może być zarówno donorem, jak i akceptorem protonu:



– woda zachowuje się zarówno jak kwas, jak i zasada, czyli jest związkiem amfoterycznym (dokładniej amfiprotycznym).

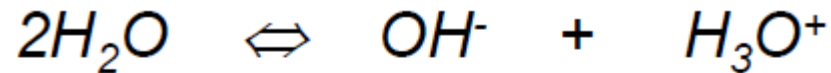
Równowaga kwasowo-zasadowa.

Autoprotoliza wody.

KWAS1 ZASADA2 ZASADA1 KWAS2



cząsteczka wody ma charakter amfoteryczny, jest amfolitem



$$K_w = \frac{a(H_3O^+)a(OH^-)}{a(H_2O)^2}$$

ponieważ

$$a(H_2O) = 1$$

$$K_w = a(H_3O^+)a(OH^-)$$

K_w - stała autoprotolizy wody (iloczyn jonowy wody)

Równowaga kwasowo-zasadowa.

Autoprotoliza wody. Autodysocjacja wody.

$$K_w = a(H_3O^+)a(OH^-)$$

$$-\log K_w = pK_w \quad -\log a(H_3O^+) = pH \quad -\log a(OH^-) = pOH$$

$$pK_w = pH + pOH$$

wartość iloczynu jonowego wody zależy jedynie od temperatury, a nie od tego, czy oznaczamy stężenia jonów wodorowych lub wodorotlenkowych w czystej wodzie, czy też w roztworach wodnych substancji ulegających dysocjacji elektrolitycznej: kwasów, zasad i soli. Zawsze bowiem, w temperaturze 25°C spełniona będzie zależność:

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

W czystej wodzie w 25°C

$$K_w = 10^{-14} \quad \text{lub} \quad pK_w = 14$$

czyli

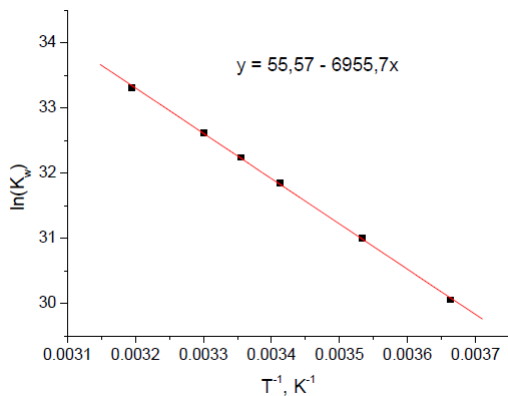
$$pH = 7 \quad \text{i} \quad pOH = 7$$

Równowaga kwasowo-zasadowa.

Autoprotoliza wody. Autodysocjacja wody.



t, °C	0	10	20	25	30	40
$K_w \cdot 10^{14}$	0.113	0.292	0.681	1.008	1.468	2.917



$$\ln K_w = const - \frac{\Delta_r H}{R} \frac{1}{T}$$

Izobara van't Hoffa

$$\frac{\Delta_r H}{R} = 6955,7 [K]$$

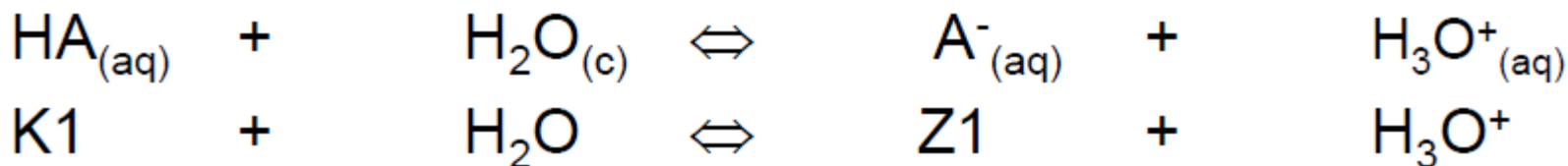
$$\Delta_r H = 6955,7 [K] \cdot R [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$$

$$\Delta_r H = 57,8 kJ \cdot mol^{-1}$$

K_w - stała autoprotolizy wody (iloczyn jonowy wody)

Równowaga kwasowo-zasadowa

Stała kwasowa



$$a(\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}) = 1 \quad K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})a(\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})})} \quad \text{Stała równowagi}$$

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \quad \text{lub} \quad K_a \cong \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z1}]}{[\text{K1}]} \quad \text{Stała kwasowa (stała jonizacji kwasu)}$$

Po wprowadzeniu następujących oznaczeń:

$$\mathbf{pH} = -\log[a(\text{H}^+)], \quad \mathbf{pOH} = -\log[a(\text{OH}^-)] \quad \text{oraz} \quad \mathbf{pK}_a = -\log K_a$$

$$\log K_a = \log[a(\text{H}_3\text{O}^+)] + \log[a(\text{A}^-)] - \log[a(\text{HA})] \quad || \cdot (-1)$$

$$\mathbf{pK}_a = \mathbf{pH} - \log[a(\text{A}^-)] + \log[a(\text{HA})] = \mathbf{pH} - \log[a(\text{A}^-)/a(\text{HA})] = \mathbf{pH} - \log\{[\text{Z1}]/[\text{K1}]\}$$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Stałe kwasowe

Równanie Hendersona-Haselbacha

$$pK_a = pH - \log \frac{a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \text{lub} \quad pK_a \cong pH - \log \frac{[Z1]}{[K1]}$$

Zatem przy $pH = pK_a$ mamy $a(A^-) = a(HA)$,
czyli stężenia form sprotonowanych i zdeprotonowanych są jednakowe

Stałe kwasowe dla wybranych słabych kwasów:

$$K_a (H_3PO_4) = 7,6 \cdot 10^{-3} \quad pK_a = 2,12$$

$$K_a (HNO_2) = 4,3 \cdot 10^{-4} \quad pK_a = 3,37$$

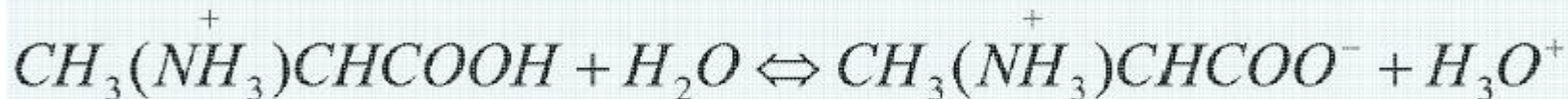
$$K_a (H_2CO_3) = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad pK_a = 6,37$$

$$K_a (HCN) = 4,9 \cdot 10^{-10} \quad pK_a = 9,31$$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Stałe kwasowe

Przykład 15: Jakie formy alaniny będą obecne w roztworze wodnym tego aminokwasu o stężeniu 1 M przy pH 1, pH ~6 oraz pH 11 ?



$$pK_{a1} = 2,34$$

pH 1

$$pK_a \cong pH - \log \frac{[Z1]}{[K1]} \Rightarrow \log \frac{[Z1]}{[K1]} \cong pH - pK_{a1}$$

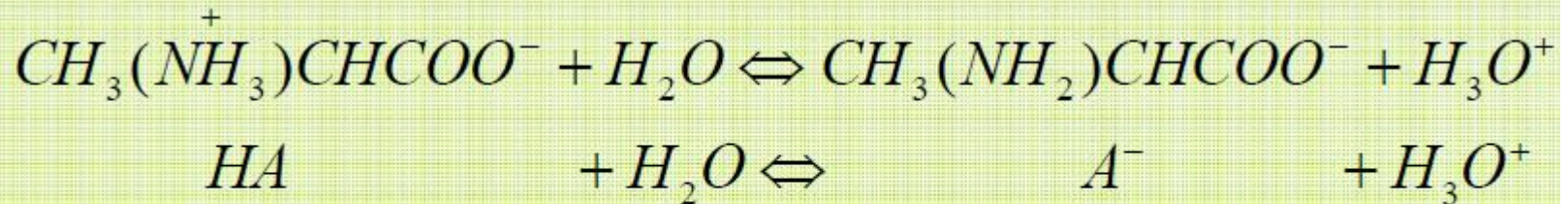
$$\log \frac{[HA]}{[H_2A^+]} \cong pH - pK_{a1} = 1 - 2,34 = -1,34 \Rightarrow \frac{[HA]}{[H_2A^+]} \cong 10^{-1,34} = 0,046$$

a ponieważ $[HA] + [H_2A^+] = 1$ to $[H_2A^+] = 0,956$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Stałe kwasowe

Przykład 15 cd.



$$pK_{a2} = 9,69$$

pH 11

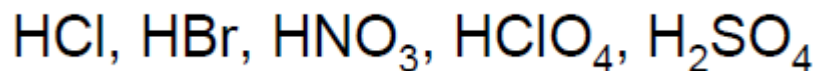
$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{11-9,69} = 10^{1,31} \Rightarrow [A^-] = 0,953$$

A jak będzie przy pH ~6 ?

Równowaga kwasowo-zasadowa

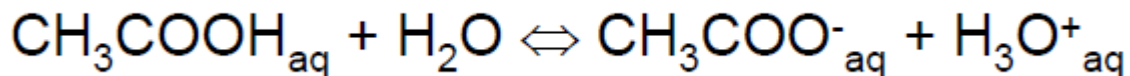
Słabe i mocne kwasy

Związek jest **mocnym kwasem**, gdy w roztworze (zazwyczaj wodnym) jest całkowicie zdeprotonowany.



10^{-3} M HCl , oznacza że $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ i $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ M}$, a zatem $\text{pH} = 3$

Związek jest **słabym kwasem**, gdy w roztworze jest częściowo zdeprotonowany



$\text{pK}_a = 4,75$ $\text{K}_a = 1,8 \times 10^{-5}$, czyli kwas jest w niewielkim stopniu zdysocjowany

Równowaga kwasowo-zasadowa

Przykład 16: Jakie są pH i stopień dysocjacji (jonizacji) 0,01 M CH₃COOH ? pK_a = 4,75

Reagenty	CH ₃ COOH	H ₃ O ⁺	CH ₃ COO ⁻	Kwas octowy
Stężenie początkowe mol/dm ³	0,01 c ₀	0	0	
Zmiana stężenia mol/dm ³	-x -αc ₀	+x +αc ₀	+x +αc ₀	
Stężenie równowagowe mol/dm ³	0,01 - x (1-α)c ₀	x αc ₀	x αc ₀	

$$K_a = \frac{a(H_3O^+)a(CH_3COO^-)}{a(CH_3COOH)} \cong \frac{x \cdot x}{0,01 - x} \quad \text{lub} \quad K_a = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{(1 - \alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)}$$

$x^2 + K_a x - 0,01K_a = 0$ z dwóch wartości x, tylko dodatnia ma sens fizyczny

$$x = 4,2 \cdot 10^{-4}, \text{ zatem } \text{pH} = -\log(4,2 \cdot 10^{-4}) = 3,36$$

0,01 M CH₃COOH oznacza zatem, że [H₃O]⁺ = 4,2 · 10⁻⁴ M

Równowaga kwasowo-zasadowa

α = stężenie molowe sprzężonej zasady/początkowe stężenie molowe kwasu

$$\alpha = (4,2 \cdot 10^{-4})/0,01 = 4,2 \cdot 10^{-2} \quad (\text{czyli tylko 4,2 \% cząsteczek kwasu octowego oddało proton})$$

Gdy stopień jonizacji jest bardzo mały, w mianowniku wyrażenia opisującego K_a można użyć nominalne (początkowe) stężenie kwasu, c_{kw}

$$K_a = \frac{a(H_3O^+)a(CH_3COO^-)}{a(CH_3COOH)} \cong \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{c_{kw}} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{kw}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{kw}} \quad -\log[H_3O^+] = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c_{kw}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_{kw} \quad pH = \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \log 0,01 = 3,38$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)} \quad \alpha \cong \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0.01}} = 0,042$$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Przykład 17: Ile wynosi stopień dysocjacji oraz pH 0,25 M HCN_{aq} w temperaturze 25°C ? $\text{p}K_a = 9,31$



$$\alpha \cong \frac{\sqrt{c_{kw} K_a}}{c_{kw}} = \sqrt{\frac{K_a}{c_{kw}}} = \sqrt{\frac{4,9 \cdot 10^{-10}}{0,25}} = 4,4 \times 10^{-5}$$

Mały stopień jonizacji, można więc zastosować wzór uproszczony

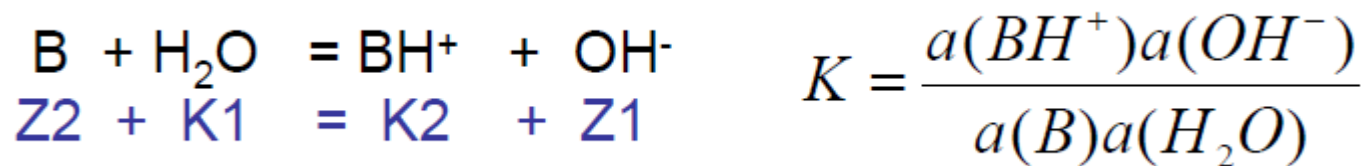
$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} \cong \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_{kw}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{kw}} \quad \text{pH} \cong \frac{1}{2} \cdot 9,31 - \frac{1}{2} \log 0,25 = 4,96$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{kw}} \quad -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c_{kw}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{kw} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 9,31 - \frac{1}{2} \log 0,25 = 4,96$$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Stała zasadowa

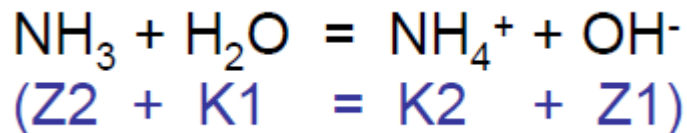


Ponieważ $a(H_2O)=1$

$$K_b = \frac{a(BH^+)a(OH^-)}{a(B)}$$

Stała zasadowa
(stała jonizacji zasady)

Przykład

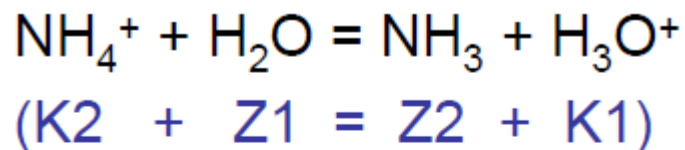
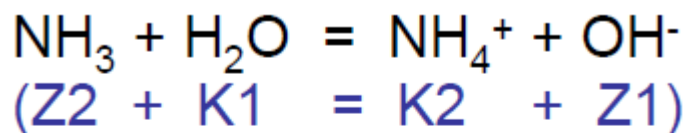


$$K = \frac{a(NH_4^+)a(OH^-)}{a(NH_3)a(H_2O)}$$

$$K_b = \frac{a(NH_4^+)a(OH^-)}{a(NH_3)}$$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Słabe kwasy i zasady



$$K_b = \frac{a(\text{NH}_4^+)a(\text{OH}^-)}{a(\text{NH}_3)}$$

$$K_a = \frac{a(\text{NH}_3)a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{NH}_4^+)}$$

$$K_b = \frac{a(\text{NH}_4^+)a(\text{OH}^-) \overbrace{a(\text{H}_3\text{O}^+)}^{K_w}}{\underbrace{a(\text{NH}_3)}_{\frac{1}{K_a}} \overbrace{a(\text{H}_3\text{O}^+)}} = \frac{K_w}{K_a}$$



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{lub} \quad K_a \cdot K_b = K_w$$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Słabe kwasy i zasady

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

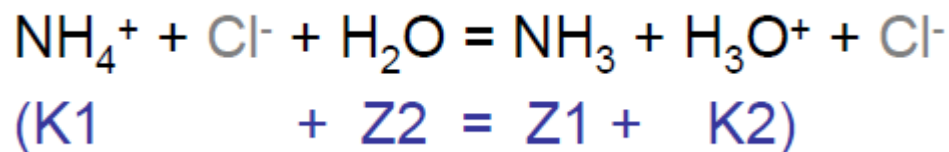
$$pK_a + pK_b = pK_w$$

Im mocniejszy kwas, tym słabsza sprzężona z nim zasada
Im mocniejsza zasada, tym słabszy sprzężony z nim kwas

Równowaga kwasowo-zasadowa

Hydroliza

Przykład : Jaki odczyn będzie miał roztwór wodny 0,01 M NH_4Cl ?
 $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$



$$\text{pH} \cong \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{kw}} \quad \text{????????? Skąd ten wzór?}$$

$$\text{pH} \cong \frac{1}{2} \cdot 9,25 - \frac{1}{2} \log 0,01 = 5,63$$

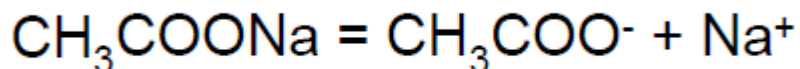
$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} \cong \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_{\text{kw}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{kw}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{kw}}} \quad -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{kw}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{kw}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \log 0,01 = \boxed{3,38}$$

Równowaga kwasowo-zasadowa

Przykład : Jaki odczyn będzie miał roztwór wodny 0,01 M CH₃COONa?



CH₃COO⁻ jest zasadą sprzężoną ze słabym kwasem (pK_a = 4,75)



$$K_b = \frac{a(\text{CH}_3\text{COOH})a(\text{OH}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{a(\text{OH}^-)^2}{a(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \cong \frac{[\text{OH}^-]^2}{\underbrace{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}_{c_{\text{zas}}}}$$

$$[\text{OH}^-] \cong K_b^{1/2} \cdot c_{\text{zas}}^{1/2}$$

$$\log[\text{OH}^-] = \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log c_{\text{zas}}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log c_{\text{zas}}$$

$$14 - \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w - \text{p}K_a) - \frac{1}{2} \log c_{\text{zas}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{zas}}$$

$$\text{pH} = 7 + 2,38 + \frac{1}{2} (-2) = 8,38$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$$

W czystej wodzie w 25°C

$$K_w = 10^{-14} \quad \text{lub} \quad \text{p}K_w = 14$$

czyli

$$\text{pH} = 7 \quad \text{i} \quad \text{pOH} = 7$$