

Podstawy Obliczeń Chemicznych

Wersja poprawiona i uzupełniona z 02.03.2010

Autor rozdziału: Antoni Konitz

Rozdział 7. Równowagi w wodnych roztworach elektrolitów

- 7.1. Dysocjacja elektrolityczna**
- 7.2. Siła jonowa**
- 7.3. Aktywność i współczynniki aktywności**
- 7.4. Prawo działania mas**
- 7.5. Iloczyn jonowy wody i miara aktywności jonów wodorowych – pH**
- 7.6. Efekt wspólnego jonu**
- 7.7. Teorie kwasów i zasad**
 - 7.7.1. Teoria Arrheniusa**
 - 7.7.2. Teoria Brønsteda i Lowry’ego**
 - 7.7.3. Teoria kwasów i zasad Lewisa**
- 7.8. Obliczanie pH oraz stopnia protolizy roztworów kwasów i zasad**
 - 7.8.1. Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów i zasad**
 - 7.8.2. Obliczanie stopnia protolizy roztworów słabych kwasów i zasad**
 - 7.8.3. Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i słabych zasad**
 - 7.8.4. Obliczanie pH i stopnia protolizy roztworów zawierających mieszaniny słabych i mocnych kwasów lub zasad**
 - 7.8.5. Obliczanie pH roztworów mieszanin słabych kwasów lub słabych zasad**
 - 7.8.6. Obliczanie pH roztworów wielozasadowych słabych kwasów i zasad**
- 7.9. Roztwory buforowe**
- 7.10. Hydroliza soli**

7.1. Dysocjacja elektrolityczna

Okolo 1875 roku Friedrich Kohlrausch określił prawa rządzące przewodnictwem elektrycznym rozcieńczonych wodnych roztworów soli, tworząc tym samym podstawy do zrozumienia procesu dysocjacji elektrolitycznej. Proces dysocjacji elektrolitycznej, czyli rozpad na jony zachodzi podczas rozpuszczania niektórych substancji. O tym, że ten proces zachodzi, można się przekonać stwierdzając doświadczalnie wzrost przewodnictwa elektrycznego właściwego roztworu w miarę jego rozcieńczania.

Związki chemiczne, które wywołują wzrost przewodnictwa elektrycznego roztworu nazywamy **elektrolitami**. Przewodzenie prądu przez roztwory elektrolitów związane z ruchem kationów i anionów w polu elektrycznym nazywamy przewodnictwem jonowym. Przewodnictwo jonowe, w odróżnieniu od przewodnictwa elektronowego, rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

Elektrolity można podzielić na elektrolity **właściwe** i **potencjalne**. **Elektrolity właściwe** mają budowę jonową przed rozpuszczeniem w wodzie – są to **kryształy jonowe** i **cieczki jonowe**. Kryształy jonowe są ciałami stałymi zbudowanymi z jonów oddziaływujących między sobą siłami elektrostatycznymi. Cieczkami jonowymi nazywamy związki o budowie jonowej (są to zazwyczaj sole zasad organicznych) wykazujące temperaturę topnienia poniżej 100°C. Ciała stałe o budowie jonowej w odpowiednio wysokiej temperaturze (dla substancji czystych jest to ich temperatura topnienia) zachowują się jak typowe cieczki jonowe. Praktycznie, za elektrolity właściwe będziemy uznawali wszystkie sole rozpuszczalne w wodzie (np.: KNO_3 , CaCl_2 , Na_3PO_4 , NH_4Br), mocne kwasy (np.: HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 na pierwszym stopniu dysocjacji) oraz zasady (np.: NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$). **Elektrolity potencjalne** posiadają przynajmniej jedno wiązanie chemiczne dostatecznie spolaryzowane, by pod wpływem oddziaływań z dipolami cząsteczek wody (lub innych rozpuszczalników) nastąpiło rozerwanie tego wiązania z utworzeniem kationów i anionów. Rozpad elektrolitów potencjalnych na jony jest odwracalny, w stanie równowagi występują więc niezdisocjowane cząsteczki obok jonów.

Kationy i aniony, zarówno w roztworach elektrolitów właściwych jak i potencjalnych, mogą specyficznie oddziaływać z cząsteczkami rozpuszczalnika tworząc wiązania koordynacyjne (często bardzo silne) lub wodorowe. Oddziaływaniom specyficznym zawsze towarzyszą niespecyficzne oddziaływania Van der Waalsa oraz dyspersyjne. Całość tych oddziaływań w roztworach wodnych nazywamy **hydratacją**, a w pozostałych rozpuszczalnikach – **solwatacją**.

Pojęcie **dysocjacji elektrolitycznej** wprowadził w 1887 roku szwedzki chemik Svante Arrhenius (ale zarys teorii dysocjacji Arrhenius podał już w 1884 roku w jego pracy doktorskiej na temat „Badania przewodnictwa elektrycznego roztworów elektrolitów”). Dysocjacja elektrolitów właściwych polega na **uwalnianiu jonów z sieci krystalicznej pod wpływem rozpuszczalnika** (w naszym przypadku – wody). W otrzymanym roztworze elektrolit właściwy występuje praktycznie w postaci jonowej, czyli jest **całkowicie zdysocjowany** (choć, w bardziej stężonych roztworach spora część jonów może tworzyć obojętne zespoły różnoimiennych jonów zwane parami jonowymi). Dysocjacja elektrolitów potencjalnych polega na **rozrywaniu spolaryzowanych wiązań chemicznych w cząsteczkach**. Ilościowo proces dysocjacji charakteryzuje się parametrem nazywanym **stopniem dysocjacji**, któremu nadaje się symbol α .

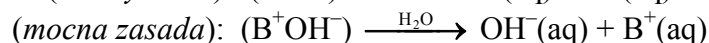
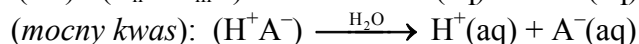
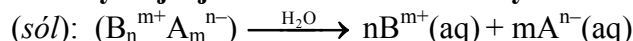
Definicja. Stopień dysocjacji α jest liczbą wskazującą, jaka część wszystkich cząsteczek danej substancji uległa rozpadowi na jony.

Stopień dysocjacji α jest ułamkiem molowym zdysocjowanej części elektrolitu (w tym przypadku termin **ułamek** dotyczy tylko elektrolitu, a nie całego roztworu). Jako ułamek molowy jest liczbą bezwymiarową. W odróżnieniu od ułamków molowych służących do opisu stężeń, stopień dysocjacji często bywa wyrażany w procentach (procent molowy bywa również czasem stosowany do określania stechiometrii mieszanin gazowych). Stopień dysocjacji związków dysocjujących całkowicie wynosi 1 (lub 100 %), a stopień dysocjacji elektrolitów potencjalnych jest zawsze mniejszy od 1.

Jeżeli elektrolit w roztworze jest zdysocjowany w niewielkim stopniu (granica jest umowna, np. 5%), to nazywamy go **elektrolitem słabym**. Stopień dysocjacji elektrolitu potencjalnego (słabego) zależy od jego stężenia, dopiero przy bardzo dużych rozcieńczeniach zbliża się do 100 %, dlatego też zazwyczaj wszystkie elektrolity potencjalne nazywa się elektrolitami słabymi. Warto w tym miejscu dodać, że woda jest szczególnym rozpuszczalnikiem ułatwiającym rozpad na jony – elektrolit całkowicie zdysocjowany w wodzie wcale nie musi być całkowicie zdysocjowany w innym rozpuszczalniku, np. roztwór HCl w benzenie jest zdysocjowany tylko w kilku procentach. Istniejąca dawniej hipoteza, że za dysocjację odpowiada wysoka stała dielektryczna rozpuszczalnika nie przetrwała prób doświadczalnych – wiele związków całkowicie dysocjujących w wodzie praktycznie nie ulega dysocjacji w ciekłym HCN (ciekły HCN jest jednym z nielicznych związków o stałej dielektrycznej znacznie większej od stałej dielektrycznej wody).

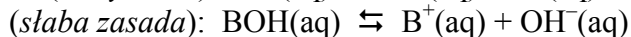
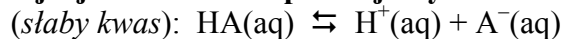
Proces dysocjacji (stosując formalizm zapisu wg Arrheniusa – kwas oznaczamy przez HA, zasadę przez BOH) przedstawia się równaniami chemicznymi w sposób następujący:

Dysocjacja elektrolitów właściwych



gdzie: $(B_n^{m+}A_m^{n-})$, (H^+A^-) i (B^+OH^-) elektrolity właściwe symbolizują całkowicie zdysocjowane w roztworze wodnym, **B** (z ładunkami dodatnimi) symbolizuje kation metalu lub zasady organicznej, **A** (z ładunkami ujemnymi) symbolizuje anion reszty kwasowej, a symbol $\xrightarrow{H_2O}$ informuje o całkowitym jednokierunkowym przebiegu reakcji dysocjacji w obecności wody.

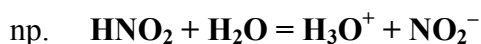
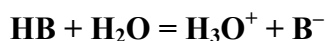
Dysocjacja elektrolitów potencjalnych w wodzie



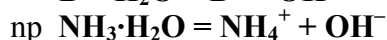
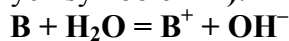
gdzie: **HA(aq)** i **BOH(aq)** przedstawiają odpowiednio wodne roztwory słabego kwasu lub zasady, a symbol \rightleftharpoons informuje o równowagowym przebiegu procesu dysocjacji.

W dalszym ciągu (w rozdziałach 7 i 8) będziemy rozważać wyłącznie roztwory wodne; można więc skrócić zapis procesu dysocjacji przez pominięcie informacji o środowisku wodnym (**H₂O nad strzałką** lub strzałkami oraz symbolu **(aq)** wstawianego bezpośrednio bez spacji za związkiem), a ulegające dysocjacji związki zapisywać zwykłym wzorem stechiometrycznym, bez względu na to, czy rozważamy mocne czy słabe elektrolity. **Reakcje dysocjacji kwasów i zasad w dalszej części rozdziałów 7 i 8 będziemy zapisywać domyślnie w notacji Brønsteda, należy wtedy używać cząsteczek wody w równaniu stechiometrycznym**

procesu dysocjacji kwasów, amoniaku oraz amin. Amoniak oraz aminy najczęściej zapisuje się umownie od razu w formie uwodnionej, np. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – wtedy dysocjację, zarówno mocnych, jak i słabych zasad zapisujemy bez dodatkowej cząsteczki wody z lewej strony równania; a zapisy procesów dysocjacji zasad w obu notacjach (Arrheniusa i Brønsteda) stają się identyczne. Zapis procesu dysocjacji kwasów z utworzeniem jonu H^+ w notacji Arrheniusa będzie również akceptowany podczas ćwiczeń, jeśli w treści zadań nie będzie wyraźnego wskazania, co do użycia konkretnego sposobu notacji. W równaniu procesu, zamiast strzałek można używać znaku równości, **pamiętając jednak o tym, że tak uproszczony zapis będzie miał różne znaczenie w zależności od rodzaju dysocjującego elektrolitu.** Przy takich uproszczeniach równania protolizy (dysocjacji) zarówno mocnych (ale zapisanych wzorem cząsteczkowym), jak i słabych kwasów (oznaczanych symbolem **HB**) w notacji Brønsteda można zapisać jednym równaniem:



oraz analogicznie dla zasad (oznaczanych symbolem **B**):



7.2. Siła jonowa

Siłę jonową **I** definiujemy równaniem 7.1 zaproponowanym w 1921 roku przez Lewisa i Randalla:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (7.1)$$

w którym: z_i oznacza liczbę ładunków elementarnych **i**-tego jonu znajdującego się w roztworze, a c_i jego stężeniu molowe. Dzięki współczynnikowi $\frac{1}{2}$ w równaniu (7.1) nie trzeba liczyć siły jonowej dla **mocnych elektrolitów typu 1-1**, bo z równania wynika, że **siła jonowa elektrolitów tego typu 1-1 jest równa ich stężeniu.**

Zakładając, że stężenie molowe mocnego elektrolitu wynosi c [mol/dm^3] oraz uwzględniając stechiometrię związku, z równania 7.1 można obliczyć (nawet w pamięci) mnożnik **t** wyrażony wzorem 7.2 służący do przeliczenia stężeń molowych danego typu mocnego elektrolitu na jego siłę jonową. Dla związku o składzie B_nA_m mnożnik **t** wynosi:

$$t = \frac{1}{2} \cdot (n \cdot z_B^2 + m \cdot z_A^2) \quad (7.2)$$

Obliczone tym wzorem mnożniki **t** dla kilku mocnych elektrolitów zestawiono w Tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Siła jonowa wybranych mocnych elektrolitów wyrażona przez ich stężenie.

Typ elektrolitu*	Przykładowe związki	Siła jonowa wyrażona przez stężenie elektrolitu ($t \cdot c$)
1-1	KCl lub NaH_2PO_4	$1 \cdot c$
1-2	CaCl_2 lub Na_2SO_4	$3 \cdot c$

2-2	MgSO ₄	4·c
1-3	Na ₃ PO ₄ lub Fe(NO ₃) ₃	6·c
1-2-3	KAl(SO ₄) ₂	9·c
2-3	Cr ₂ (SO ₄) ₃	15·c

*liczby w typie elektrolitu informują nas o liczbie ładunków w jonach występujących w związku bez podawania liczby jonów oraz liczby ładunków przypisanych do kationów bądź anionów – te informacje zawiera wzór związku chemicznego (niektórzy autorzy stosują zapis typu elektrolitu analogiczny do zapisu wzoru związków chemicznych: kation na pierwszym miejscu – anion na drugim; wówczas typów elektrolitów jest więcej, ale tworzą pary o wspólnym mnożniku przeliczeniowym *t*, np. typy 1–2 oraz 2–1 występują w Tabeli 7.1 jako typ 1–2 z mnożnikiem 1).

Jeśli w roztworze znajduje się kilka mocnych elektrolitów, to siły jonowe pochodzące od różnych związków sumuje się. Znajomość siły jonowej roztworu potrzebna jest do wyznaczania współczynników aktywności jonów obecnych w roztworze. W przypadku konieczności bardzo dokładnych obliczeń, tak obliczona siła jonowa jest tylko początkową wartością do obliczeń iteracyjnych – podczas iteracji uwzględnia się również siłę jonową pochodzącą od elektrolitów słabych (ale tak dokładne obliczenia wykonuje się do celów naukowych wyłącznie przy użyciu odpowiednich programów komputerowych). W tym skrypcie podczas obliczeń **pomija się udział elektrolitów słabych w całkowitej sile jonowej roztworu.**

Przykład 7.1. Siła jonowa mocnego elektrolitu

W 200 cm³ roztworu znajduje się 0,0300 mola chlorku wapnia. Obliczyć siłę jonową tego roztworu.

Plan. Siłę jonową oblicza się na podstawie stężenia molowego, należy więc wpierw te stężenie obliczyć. Następnie przy użyciu wzoru Lewisa i Randalla (równanie 7.1) obliczamy siłę jonową, zakładając całkowitą dysocjację CaCl₂ (**sposób I**) lub na podstawie typu elektrolitu obliczamy mnożnik *t* przeliczający stężenie na siłę jonową z równania 7.2 (**sposób II**).

Rozwiązanie – sposób I. Korzystając z definicji stężenia molowego mamy:

$$V \text{ roztworu} = 200 \text{ cm}^3$$

$$n(\text{CaCl}_2) = 0,0300 \text{ mola}$$

$$c = n/V [\text{mol/dm}^3] = 0,0300/0,200 = 0,150 \text{ M}$$

Następnie z równania 7.1 obliczamy siłę jonową:

$$I = 1/2 \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i = 0,5 \cdot (0,150 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,150 \cdot 1^2) = 0,450 \text{ M}$$

Rozwiązanie – sposób II. Korzystając ze wzoru 7.2 obliczamy mnożnik *t* przeliczający stężenie soli na jej siłę jonową:

$$t = 1/2 \cdot (n \cdot z_B^2 + m \cdot z_A^2) = 0,5 \cdot (2^2 + 2 \cdot 1^2) = 3$$

Stąd:

$$I = t \cdot c = 3 \cdot c = 3 \cdot 0,150 = 0,450 \text{ M}$$

Odpowiedź. Siła jonowa w tym roztworze wynosi **0,450 M**.

Przykład 7.2. Siła jonowa mieszaniny mocnych elektrolitów

Obliczyć siłę jonową roztworu otrzymanego przez zmieszanie 50,0 cm³ 0,200 M Na₃PO₄ z 50,0 cm³ 0,300 M NaCl.

Plan. Przed policzeniem siły jonowej roztworu należy obliczyć stężenia mocnych elektrolitów w końcowej objętości. Następnie obliczamy i sumujemy siły jonowe pochodzące od poszczególnych jonów lub związków.

Rozwiązanie. Rozpoczynamy od przeliczenia stężeń do nowej objętości. Można to zrobić przy pomocy wzoru $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ (a w tym przypadku nawet w pamięci, bo stężenia obu roztworów maleją dwukrotnie):

$$V(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,0 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,200 \text{ M}$$

$$V(\text{NaCl}) = 50,0 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{NaCl}) = 0,300 \text{ M}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,100 \text{ M}$$

$$c(\text{NaCl}) = 0,150 \text{ M}$$

Następnie obliczamy siły jonowe **I** poszczególnych elektrolitów:

Na_3PO_4 – elektrolit typu 1-3.

Aby policzyć siłę jonową tego elektrolitu mnożymy stężenie przez:

$$t = 0,5 \cdot (3 \cdot 1^2 + 3^2) \cdot c = 6$$

Siła jonowa pochodząca od Na_3PO_4 wznosi więc:

$$I = 6 \cdot c = 6 \cdot 0,100 = 0,600$$

NaCl – elektrolit typu 1-1.

$$t = 0,5 \cdot (1^2 + 1^2) \cdot c = 1$$

W tym przypadku siła jonowa roztworu wynosi:

$$I = 1 \cdot c(\text{NaCl}) = 0,150$$

Całkowita siła jonowa tego roztworu równa się sumie sił jonowych obu elektrolitów:

$$I = 0,600 + 0,150 = 0,750 \text{ M}$$

Odpowiedź. Siła jonowa w tym roztworze wynosi **0,750 M**.

Przykład 7.3. Siła jonowa mocnych elektrolitów w mieszaninie poreakcyjnej

Obliczyć siłę jonową roztworu otrzymanego przez zmieszanie 50,0 cm³ 0,200 M Na_3PO_4 z 70,0 cm³ 0,343 M HCl .

Plan. Przed policzeniem siły jonowej trzeba policzyć stechiometrię reakcji wypierania słabego kwasu H_3PO_4 przez mocny kwas HCl oraz przeliczyć stężenia do końcowej objętości. Jest to typ reakcji z odczynnikiem limitującym (zorientujemy się o tym w trakcie obliczeń liczby moli poszczególnych reagentów), najwygodniej jest więc tę reakcję rozpisać na pojedyncze etapy wymiany jonów Na^+ (pochodzących z Na_3PO_4) na jony H^+ (pochodzące z HCl).

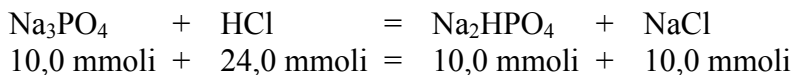
Rozwiązanie. Rozpoczynamy od stechiometrii reakcji liczonej etapowo – okazują się, że w pierwszym etapie odczynnikiem limitującym jest Na_3PO_4 (jeśli objętość wyrażamy w tym wzorze w cm³ to liczbę milimoli obliczamy korzystając ze wzoru $n = c \cdot V$):

$$V(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 50,0 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,200 \text{ M}$$

$$V(\text{HCl}) = 70,0 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{NaCl}) = 0,343 \text{ M}$$



Pozostało 14 mmoli nieprzereagowanego HCl , który reaguje dalej z Na_2HPO_4 .

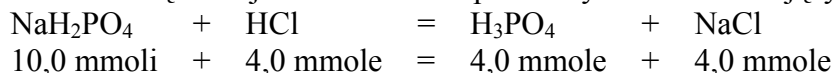
Kontynuujemy stechiometrię reakcji – w drugim etapie odczynnikiem limitującym okaże się Na_2HPO_4 :



$$10,0 \text{ mmoli} + 14,0 \text{ mmoli} = 10,0 \text{ mmoli} + 10,0 \text{ mmoli}$$

Pozostały 4 mmole nieprzereagowanego HCl, który reaguje dalej z NaH_2PO_4 .

Kontynuujemy stechiometrię reakcji – w trzecim etapie odczynnikiem limitującym jest HCl:



Pozostała nadwyżka 6 mmoli nieprzereagowanego NaH_2PO_4 .

Z kolei obliczamy liczby milimoli poszczególnych typów elektrolitów mocnych – w tym przykładzie w mieszaninie poreakcyjnej mamy tylko mocne elektrolity typu 1-1 (NaCl oraz NaH_2PO_4). W końcowej objętości 120 cm^3 mamy więc:

$$10,0 + 10,0 + 4,0 = 24,0 \text{ mmoli NaCl (elektrolit typu 1-1)}$$

oraz

$$6,0 \text{ mmoli NaH}_2\text{PO}_4 \text{ (elektrolit typu 1-1)}$$

Udziału słabego elektrolitu H_3PO_4 we wstępnym obliczeniu siły jonowej nie uwzględnia się.

Teraz można już policzyć stężenia, a następnie siły jonowe dla każdego elektrolitu osobno i na końcu je zsumować, albo uwzględnić fakt, że oba elektrolity są typu 1-1, zsumować ilości ich milimoli, policzyć łączne stężenie obu elektrolitów typu 1-1 (w tym celu należy podzielić liczbę milimoli przez objętość w cm^3 (lub liczbę moli przez objętość w dm^3). Łączne stężenie obu elektrolitów jest w tym przykładzie równe sile jonowej dla tego roztworu na podstawie definicji siły jonowej.

Sumaryczne stężenie elektrolitów typu 1-1 wynosi:

$$c = (24,0 + 6,0) / 120 = 0,250 \text{ M}$$

Jest to jednocześnie wartość siły jonowej dla tej mieszaniny elektrolitów typu 1-1.

(W rzeczywistości w wyniku dysocjacji kwas fosforowy w tym przykładzie będzie zwiększał siłę jonową roztworu o około 0,02 M, ale ciągle siła jonowa w ramach stosowanych przybliżeń roztworu będzie wynosiła 0,250)

Odpowiedź. Siła jonowa w tym roztworze wynosi **0,250 M**.

7.3. Aktywność i współczynniki aktywności

Początkowo do wszystkich obliczeń równowag jonowych używano stężeń molowych lub ułamków molowych. Jednak już ponad 100 lat temu okazało się, że prowadzi to błędów obliczeniowych, które rosną wraz ze wzrostem stężeń.

W związku z zauważonymi odchyleniami wprowadzono pojęcie **roztworów doskonałych i rzeczywistych**. Roztwory doskonałe ściśle spełniają prawo równowagi chemicznej wyrażone przez stężenia molalne składników roztworu, a wszystkie ich właściwości fizyczne zależą liniowo od składu tego roztworu. Przy założeniu dopuszczalności kilkuprocentowego błędu stężeń lub błędu pH do około 0,1 jednostki możemy je również stosować do roztworów bardzo rozcieńczonych (poniżej 0,1 M). Dla roztworów rzeczywistych oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami w roztworze uwzględnia się poprzez użycie **aktywności reagentów** (czyli tzw. **efektywnych stężeń** – tzn. **stężeń skorygowanych w taki sposób, by roztwór stosował się dokładnie do praw roztworu doskonałego**).

Wszelkie oddziaływania w roztworze zależą od wzajemnych proporcji cząsteczkowych lub molowych jego składników wyrażonych przez ułamki molowe lub stężenia molalne (stężenia molalne i ułamki molowe dają się w prosty sposób wzajemnie przeliczać). Stosowanie stężeń molowych zamiast molalnych jest uprawnione tylko dla niezbyt dużych wartości stężeń, a im

niższe są stężenia molowe w roztworze tym lepsze jest ich przybliżenie do stężenia molalnego. Wzajemne dokładne przeliczanie stężeń molowych i molalnych wymaga znajomości gęstości roztworu. Używając stężeń molowych zamiast molalnych, wprowadzamy do obliczeń błąd dochodzący do około 5 % przy stężeniach molowych rzędu 1 mol/dm³ (*szacunek tego błędu dotyczy typowych roztworów używanych w laboratorium – jeśli użyjemy do rozpuszczenia składnika o dużej masie cząsteczkowej tworzącego roztwory o dużej gęstości, to błąd może być znacznie większy, np. 1 M roztwór CsI ma gęstość ok. 1,2 i oczywiście błąd wynikający z zastąpienia jednego stężenia przez drugie bez uwzględnienia gęstości roztworu będzie rzędu 20 %*). W związku z tym dla roztworów rzeczywistych, w przypadku konieczności dokładniejszych obliczeń wg prawa działania mas, zamiast stężeń molowych używa się **stężeń molalnych**.

Lewis, jako pierwszy zauważył przybliżoną proporcjonalność tych odchyłeń od pierwiastka siły jonowej roztworu. W 1923 roku Debye i Hückel ujęli to ramy matematyczne i stąd tę zależność matematyczną nazywa się granicznym prawem Debye'a-Hückela.

$$\lg f_{\pm} = -A \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I} \quad (7.3)$$

gdzie: f_{\pm} nazywamy średnim współczynnikiem aktywności, A jest bezwymiarową stałą zależną od rodzaju rozpuszczalnika i temperatury (dla wody w temperaturze 298 K stała A wynosi 0,5092), z oznacza ładunek jonu wyrażony przez bezwymiarową liczbę jego ładunków elementarnych, a I we wzorze oznacza wartość liczbową siły jonowej. Aby spełnić formalne wymogi matematyczne pozbywamy się wymiaru siły jonowej dzieląc jej wartość przez wartość standardową 1 mol/dm³ albo 1 mol/kg (jeśli w dokładniejszych obliczeniach używamy stężeń molalnych).

Równanie 7.3 ma istotne znaczenie teoretyczne, ale dużo mniejsze praktyczne, ponieważ można go stosować tylko dla bardzo małych wartości siły jonowej (rzędu 0,001 M). W praktyce, współczynniki aktywności jonów oblicza się na podstawie bardziej złożonych wzorów opartych na różnych modyfikacjach tak zwanego rozszerzonego równania Debye'a-Hückel'a (z którym można się zapoznać w podręcznikach chemii fizycznej – np. Atkins, str. 240). We wzorach tych tylko część parametrów pochodzi z rozważań teoretycznych. Pozostałe parametry dopasowuje się metodą najmniejszych kwadratów na podstawie dużych serii dobrych danych doświadczalnych. Dokładne obliczenia równowag uwzględniające wpływ siły jonowej przeprowadza się metodami iteracyjnymi przy pomocy programów komputerowych.

Współczynniki aktywności można wyznaczyć z właściwości koligatywnych roztworów (ciśnienie osmotyczne, obniżenie temperatury krzepnięcia, podwyższenie temperatury wrzenia roztworu lub obniżenie prężności pary nasyconej rozpuszczalnika nad roztworem) albo poprzez pomiary sił elektromotorycznych odpowiednio skonstruowanych ogniw. Są to wówczas tak zwane **średnie współczynniki aktywności** będące średnią geometryczną współczynników aktywności wszystkich jonów danego związku. Takie uśrednienie współczynników aktywności powoduje, że za odstępstwa roztworu od idealności odpowiedzialne są w równym stopniu wszystkie rodzaje jonów związków dających siłę jonową.

Alternatywną metodą jest obliczanie współczynników aktywności indywidualnych jonów na podstawie odpowiednich wzorów. W tym opracowaniu będziemy korzystać, jeśli jest to możliwe, ze współczynników obliczonych przy pomocy programu **aq_solutions** zalecanego przez IUPAC (dostępny na stronie domowej IUPAC). Przy obliczeniach dotyczących kwasów, zasad, roztworów buforowych oraz soli hydrolizujących (tam gdzie pominięcie wpływu siły jonowej spowoduje znaczny błąd obliczeń) studenci będą używać obliczonych tym programem

i stabelaryzowanych współczynników aktywności jonu oksoniowego $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$ lub ich logarytmów $\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+})$, a także ujemnych logarytmów iloczynu jonowego wody pK_w oraz stężeniowych stałych protolizy kwasów Brønsteda pK_a . Aktywność jonu OH^- w interesującym nas zakresie stężeń jest z wystarczającym przybliżeniem taka sama jak jonu H_3O^+ ; tym niemniej z danych z zawartych w **Tabeli D1** bez problemu można wyliczyć logarytm współczynnika aktywności jonów wodorotlenkowych $\log(f_{\text{OH}^-})$ – dla większych sił jonowych jest on nieco mniejszy od $\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+})$, ale ich różnica w zakresie siły jonowej od 0 do 1 M nigdy nie przekracza 0,02. Wszystkie wartości pK_a w **Tabeli D1** obliczone są w przedziale wartości siły jonowej od 0 do 1 mol/dm³ co 0,05 jednostki.

Współczynniki aktywności f_i (w literaturze często również spotyka się oznaczenie współczynnika aktywności grecką literą γ) wykorzystujemy do korekty stężeń składników roztworu c_i (równanie 7.4), a tak skorygowane stężenie nazywamy ich **aktywnościami** a_i , których wartości liczbowe wstawiamy do wzorów równowagowych zamiast wartości stężeń. Aktywności czasem obrazowo nazywamy „efektywnymi stężeniami”. W roztworach doskonałych współczynnik aktywności wynosi 1 (wówczas stężenie i aktywność są sobie równe)

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (7.4)$$

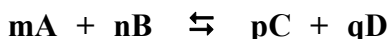
W naszych obliczeniach będziemy stosowali prawa roztworów doskonałych do roztworów rzeczywistych o stężeniu elektrolitów nie przekraczającym 0,025 M. (siła jonowa $I \leq 0,025$). W efekcie końcowe wyniki obliczeń dla elektrolitów typu 1-1 nie powinny wykazywać błędów większych niż 5 – 7 % dla stężeń lub stopnia protolizy oraz 0,05 jednostki pH. Dla innych typów elektrolitów błędy obliczeniowe mogą być nieco większe, ale **zawsze liczenie zadań z przybliżonym uwzględnieniem siły jonowej da wynik obliczeń znacznie bardziej zbliżony do wartości, które można zmierzyć**. Należy w tym miejscu **zdecydowanie podkreślić**, że **podstawowy sposób liczenia zadań jest zawsze taki sam**, bez względu na to, czy stosujemy korektę uwzględniającą siłę jonową roztworu, czy jej nie stosujemy – **jest to tylko korekta, a nie nowy sposób liczenia** (w związku z tym pominięcie tej korekty nie jest błędem fatalnym dyskwalifikującym rozwiązanie, a tylko obniży nieco ocenę zadania, dla którego zgodnie z przyjętymi w tym skrypcie założeniami taka korekta jest potrzebna). Niektóre zadania liczone bez tej korekty, szczególnie te dotyczące roztworów buforowych zawierających fosforany, iloczynu rozpuszczalności oraz równowag kompleksowania mogą być obciążone ogromnymi błędami. Ze względu na ograniczenia czasowe będziemy stosować **przybliżoną korektę związaną z siłą jonową roztworu uwzględniającą tylko mocne elektrolity i na tym etapie kończyć obliczenia** (w programach komputerowych zazwyczaj rozpoczyna się od obliczeń z jednostkowymi współczynnikami aktywności w pierwszej iteracji, a dopiero w następnych iteracjach uwzględnia się wpływ siły jonowej pochodzącej od wszystkich elektrolitów). **Przy dokładności obliczeń założonej w tym skrypcie nie ma potrzeby uwzględniania wpływu siły jonowej pochodzącej od elektrolitów słabych.**

7.4. Prawo działania mas

W momencie sformułowania **prawa działania mas** Guldberga i Waage’go, stężenia reagentów w roztworze wyrażano w nim przez ułamki lub stężenia molowe (albo ciśnienia

cząstkowe dla mieszanin gazowych). W dwudziestych latach XX wieku okazało się jednak, że prawo działania mas dla wielu roztworów (szczególnie zawierających silne elektrolity nawet o niezbyt dużych stężeniach) wykazuje znaczne odchylenia wartości zmierzonych od wartości spodziewanych obliczonych na podstawie tego prawa. Praktycznie, prawo to jest tym lepiej spełnione im roztwory są bardziej rozcieńczone oraz im słabiej jony substancji rozpuszczonej oddziałują między sobą, z rozpuszczalnikiem (w naszym przypadku – wodą) lub z niejonizowanymi cząsteczkami innych związków obecnych w roztworze. Rozcieńczenie zwiększa średnie odległości pomiędzy jonami w roztworze, a tym samym, zgodnie z prawem Coulomba, osłabia oddziaływania elektrostatyczne jonów między sobą.

Równowagę w dowolnym układzie można zapisać następującą zależnością stechiometryczną:



a ilościową zależność pomiędzy aktywnościami a_i reagentów powyższej reakcji równowagowej przedstawić wzorem 7.5, analogicznym do wzoru 6.1 (w którym wszystkie stężenia zastąpiono aktywnościami):

$$K^0 = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \quad (7.5)$$

gdzie K^0 jest termodynamiczną stałą równowagi w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu (czyli stałą równowagi dla roztworu doskonałego), a współczynniki stechiometryczne reakcji we wzorze definiującym stałą równowagi są potęgami aktywności reagentów (w liczniku wyrażenia występują zawsze produkty reakcji, a w mianowniku – substraty). Aktywności poszczególnych składników można łączyć ze stężeniami zależnością (7.4).

Podczas obliczeń będziemy używać wyłącznie równowagowych stężeń molowych, często symbolizowanych przez ujęcie danego reagenta w nawiasy kwadratowe, a przez analogię - równowagowe aktywności często symbolizuje się nawiasami klamrowymi. Stosując taką symbolikę możemy więc wyrażenie dla reagenta **A** zapisać w postaci: $\{A\} = f_A \cdot [A]$ albo $a_A = f_A \cdot [A]$ czyli w stanie równowagi aktywność reagenta **A** jest równa iloczynowi współczynnika aktywności f_A i równowagowego stężenia molowego tego reagenta $[A]$. Aktywność formalnie posiada jednostkę taką samą jak stężenie, a współczynnik aktywności jest bezwymiarową liczbą (**ale podczas obliczeń równowag wykonujemy działania na liczbach pozbywając się jednostek**).

Wyrażenie na termodynamiczną stałą równowagi (równanie 7.4) można przekształcić do postaci stężeniowej zamieniając aktywności na iloczyny współczynników aktywności i stężeń (wzór 7.5), a następnie przenosząc wszystkie współczynniki aktywności na lewą stronę wyrażenia:

$$K^0 = \frac{\{C\}^p \cdot \{D\}^q}{\{A\}^m \cdot \{B\}^n} = \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \cdot \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Otrzymuje się w ten sposób **stężeniową stałą równowagi K^c** (równanie 7.6) wyrażoną w stechiometrycznych stężeniach równowagowych przy danej sily jonowej **I**.

$$K^c = K^0 \frac{f_A^m \cdot f_B^n}{f_C^p \cdot f_D^q} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (7.6)$$

7.5. Iloczyn jonowy wody i miara aktywności jonów wodorowych – pH

Pod koniec XIX wieku znano już wartość stałej dysocjacji wody obliczoną na podstawie pomiarów elektrochemicznych. Obecnie równowagę dysocjacji (protolizy) wody zazwyczaj przedstawia się w postaci iloczynu jonowego wody $K_w=[H_3O^+]\cdot[OH^-]$. W 1904 roku H. Friedenthal zaproponował, by za miarę kwasowości roztworu uznać stężenie jonów H^+ w roztworze. Stężenie tych jonów w roztworach wodnych może wahać się w bardzo dużym zakresie, w związku z tym w 1909 roku S. P. L. Sørensen zaproponował sposób wyrażania stężenia jonów H^+ przez ujemny logarytm dziesiętny, który nazwał **wykładnikiem jonów wodorowych**. Symbol **pH** zamiast proponowanego przez Sørensen symbolu **PH** zastosował po raz pierwszy W. M. Clark w roku 1920.

W kolejnej swojej pracy z 1924 roku Sørensen używa już zmodyfikowanej definicji pH jako **ujemnego wykładnika z liczbowej wartości aktywności jonów wodorowych**, którą otrzymuje się przez podzielenie aktywności jonów oksoniowych $a_{H_3O^+}$ przez aktywność jednostkową a_0 wyrażaną (w zależności od stosowanego stężenia) w mol/dm³ lub mol/kg:

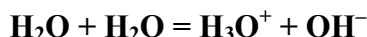
$$pH = -\log(a_{H_3O^+}/a_0) \quad (7.7)$$

W praktyce obliczeniowej **operacja dzielenia przez aktywność jednostkową** (lub stężenie jednostkowe) **oznacza opuszczenie jednostki stężenia w momencie logarytmowania**.

Dotychczas powszechnie stosowana pierwsza definicja ($pH = -\log[H_3O^+]$) pochodząca z 1909 roku jest niepoprawna matematycznie, a poprawna liczbowo w dość ograniczonym zakresie sił jonowych. Pierwszą definicję pH (uwzględniając przedstawione zastrzeżenia matematyczne) można stosować przy całkowitym stężeniu różnych elektrolitów mniejszym niż około 0,0005 M w zakresie wartości pH od około 3,5 do około 10,5 – poza tymi zakresami możemy popełniać błąd obliczeń pH (przy braku efektu wspólnego jonu) w skrajnych przypadkach dochodzący do prawie 0,2 jednostki pH w przedziale sił jonowych od 0 do 1 M.

Aktywność (a w dużym przybliżeniu stężenie) jonów H_3O^+ w roztworze wodnym może przyjmować wartości od około 10^{-15} M do 10 M. Wobec tego zakres wartości pH może dla roztworów wodnych wahać się odpowiednio w granicach od około 15 do około -1. Wartości pH wyraźnie poniżej 7 są związane ze środowiskiem kwaśnym – im niższe jest pH roztworu tym więcej jonów oksoniowych H_3O^+ zawiera roztwór. Przy pH powyżej 7 środowisko jest zasadowe, tym bardziej, im wyższa jest wartość pH – odpowiada to rosnącemu stężeniu jonów wodorotlenkowych OH^- . Granica pomiędzy środowiskiem kwaśnym i zasadowym w większości podręczników określana jako $pH = 7$ jest prawdziwa tylko dla czystej wody i bardzo rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów w temperaturze około 25°C, ale już przy sile jonowej około 0,05 M ta granica przesuwana się w stronę niższych wartości pH o prawie 0,1 jednostki; w zakresie sił jonowych pomiędzy 0,25 do około 1 można z dobrym przybliżeniem przyjąć, że granica pomiędzy środowiskiem kwaśnym i zasadowym w tej temperaturze przebiega w okolicach $pH=6,85$. Również stwierdzenie, że roztwór soli niehydrolizującej, np. NaCl ma $pH = 7$ jest niezbyt prawdziwy – pH 0,05 M NaCl wynosi 6,92; 0,1 M – 6,90, a 0,2 M – 6,88. Ale odczyn tych roztworów jest ciągle obojętny, bo **o obojętnym odczynie roztworu decyduje równość stężeń jonów H_3O^+ oraz OH^-** (które wynoszą po 10^{-7} M, tak jak w czystej wodzie), **a nie wartość pH roztworu**.

Na podstawie równowagowej reakcji autoprotolizy (autodysocjacji) wody przedstawionej równaniem:



można zapisać wyrażenie na termodynamiczną stałą równowagi K tej reakcji:

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

Z definicji zakłada się, że **współczynnik aktywności rozpuszczalnika dla dość rozcieńczonych roztworów wynosi 1**, czyli aktywność rozpuszczalnika równa się jego stężeniu. Autoprotoliza wody zachodzi w znikomym stopniu – tak znikomym, że bez szkody dla obliczeń można uznać stężenie równowagowe wody za równe stężeniu początkowemu. Po przeniesieniu kwadratu aktywności (stężenia) wody na lewą stronę równania otrzymamy wyrażenie nazywane (termodynamicznym) **iloczynem jonowym wody K_w^0** :

$$K_w^0 = K \cdot \{\text{H}_2\text{O}\}^2 = \{\text{H}_3\text{O}^+\} \cdot \{\text{OH}^-\} \quad (7.8)$$

Analogiczną postać ma stężeniowy iloczyn jonowy wody K_w^c (prawidłowo odtwarzający stechiometryczne stężenia jonów w wodzie dla sił jonowych wyższych od zera), który otrzymuje się przez podzielenie termodynamicznego iloczynu jonowego przez iloczyn współczynników aktywności jonów – oksoniowego $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$ i wodorotlenkowego f_{OH^-} :

$$K_w^c = \frac{K_w^0}{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{OH}^-}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (7.9)$$

Wartość stężeniowego iloczynu jonowego dla wartości sił jonowych poniżej 1 M jest zawsze większa od wartości termodynamicznego iloczynu jonowego wody.

Bardzo często w obliczeniach wykorzystuje się iloczyn jonowy wody w formie zlogarytmowanej ze zmienionym znakiem oznaczanym symbolem $\text{p}K_w$ (mówi się wtedy o tzw. **skali $\text{p}K$**).

$$\text{p}K_w = -\log(K_w^0) = -\log\{\text{H}_3\text{O}^+\} - \log\{\text{OH}^-\} \quad (7.10)$$

Jeśli przez analogię do symbolu pH oznaczymy ujemny logarytm z wartości liczbowej aktywności jonów wodorotlenkowych przez pOH , a za symbol $\text{p}K_w$ podstawimy jego liczbową wartość to otrzymamy równanie (7.11) wiążące matematycznie między sobą wielkości pH i pOH , słuszne zarówno dla roztworów doskonałych (termodynamiczna wartość $\text{p}K_w$), jak i rzeczywistych (stężeniowa wartość $\text{p}K_w$). Używając wartości $\text{p}K_w = 14$ w zakresie sił jonowych od 0 do 0,025 M przy liczeniu wartości pH popełniamy błąd mniejszy od 0,04 jednostki pH :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \quad (7.11)$$

Do przeliczenia stężenia jonów wodorotlenkowych OH^- na pH roztworu nie potrzeba bezpośredniej znajomości współczynnika aktywności jonów wodorotlenkowych f_{OH^-} ponieważ jest on już zawarty w stężeniowej wartości $\text{p}K_w^c$.

$$\text{p}K_w^c = \text{p}K_w^0 + \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \log(f_{\text{OH}^-}) \quad (7.12)$$

W wyniku kolejnych przekształceń – najpierw dodaniu do obu stron równania (7.12) wyrażenia $-\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \log([\text{OH}^-])$:

$$pK_w^c - \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \log([\text{OH}^-]) = pK_w^0 + \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) - \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \log(f_{\text{OH}^-}) + \log([\text{OH}^-])$$

a następnie skróceniu prawej strony równania:

$$pK_w^c - \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \log([\text{OH}^-]) = pK_w^0 + \log(f_{\text{OH}^-}) + \log([\text{OH}^-])$$

a podstawieniu: $\log(f_{\text{OH}^-}) + \log([\text{OH}^-]) = -p\text{OH}$ oraz po odpowiednim skorzystaniu z równania (7.11) otrzymujemy równanie (7.13):

$$pH = pK_w^c - \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \log([\text{OH}^-]) \quad (7.13)$$

lub równanie (7.14) pozwalające obliczyć $p\text{OH}$ z logarytmu stężenia jonów wodorotlenkowych:

$$p\text{OH} = pK_w^0 - pK_w^c + \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) - \log([\text{OH}^-]) \quad (7.14)$$

Nie trzeba jednak zapamiętywać wzorów (7.13) i (7.14), bo zawsze można skorzystać z iloczynu jonowego wody – obliczyć stężenie jonów oksoniowych oraz pH roztworu, a na końcu korzystając z równania 7.11 przeliczyć pH na $p\text{OH}$.

Wartość iloczynu jonowego czystej wody w temperaturze bliskiej 298 K (25°C) wynosi $1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2(\text{dm}^3)^{-2}$. Jego wartość rośnie wraz z temperaturą (Tabela 7.2), a także wraz z siłą jonową roztworu w sporej części zakresu interesujących nas stężeń.

Tabela 7.2. Wartości termodynamicznego iloczynu jonowego wody oraz jej pH w funkcji temperatury.

T (°C)	$K_w [\text{mol}^2(\text{dm}^3)^{-2}]$	pK_w	pH
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$	14,94	7,47
10	$0,293 \cdot 10^{-14}$	14,53	7,27
20	$0,681 \cdot 10^{-14}$	14,17	7,08
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	14,00	6,998 ≈ 7,00
30	$1,471 \cdot 10^{-14}$	13,83	6,92
40	$2,916 \cdot 10^{-14}$	13,54	6,77
50	$5,476 \cdot 10^{-14}$	13,26	6,63
75	$20,42 \cdot 10^{-14}$	12,69	6,35
100	$51,3 \cdot 10^{-14}$	12,29	6,14

Roztwór czystej wody wykazuje $pH = 7,00$ w temperaturze około 25°C i przy sile jonowej równej 0 (a także niekiedy przy niższych temperaturach (do około 15 °C) i określonych wartościach siły jonowej). W granicach temperatur od 0°C do 100°C pH czystej wody zmienia się od 7,47 do 6,14. Zmiana temperatury o ok. $\pm 2^\circ\text{C}$ wywołuje zmianę pH wody o około 0,03 jednostki. Podobne obniżenie pH powoduje zmiana siły jonowej o około 0,03 M (przy niskich wartościach siły jonowej). Podwyższenie temperatury oraz wzrost siły jonowej (do ok. 1 M) powodują obniżanie pH wody, natomiast obniżanie temperatury zawsze działa przeciwstawnie do efektu siły jonowej. Większe wartości siły jonowej mają jednak dużo słabszy wpływ na pH niż temperatura. Wodne roztwory zawierające tylko mocne elektrolity o stężeniach rzędu 1 M wykazują pH niższe o ok. 0,15 jednostki od pH czystej wody, natomiast pH 0,5 M wodnego roztworu NaCl w temperaturze 100°C wynosi nieco poniżej 6,0 – udział siły jonowej w obniżeniu

pH tego roztworu wynosi około 0,14, a resztę spadku pH powoduje wzrost temperatury. Przy dużych wartościach sił jonowych współczynniki aktywności zaczynają rosnąć (i wzrastają powyżej 1), co powoduje wzrost pH, np. roztwór NaCl (o sile jonowej równej stężeniu molowemu NaCl) w temperaturze 25°C roztwór 6 M wykazuje pH ~ 7,6.

Do dokładnego pomiaru pH używamy przyrządów nazywanych **pehametrami**. Pehametr przed użyciem wymaga uprzedniego kalibrowania. W związku z tym dwie instytucje – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) oraz Narodowy Instytut Standardów Stanów Zjednoczonych (NIST) ponad 20 lat temu zaproponowały 7 standardowych roztworów do kalibrowania pehametrów wykorzystując najdokładniej zmierzone wartości pH tych roztworów w różnych temperaturach (w granicach 0 do 55°C). Dla każdego z tych roztworów podano empiryczną zależność funkcyjną pH od temperatury, co pozwala obliczyć pH tych roztworów w dowolnej temperaturze z podanego wyżej przedziału. Przykładowe wartości pH dla tych roztworów w wybranych temperaturach 20°C i 25°C podane są w Tabeli 7.2.

Tabela 7.3. Wartości pH roztworów służących do kalibrowania pehametrów

Roztwór wzorcowy*	t=20°C	t=25°C
wodorowinian potasu $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (nasycony w 25°C)	–	3,557
diwodorocytrynian potasu $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0,05 mol/kg)	3,788	3,776
wodoroftalan potasu $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (0,05 mol/kg)	4,000	4,005
Wodorofosforan disodu Na_2HPO_4 (0,025 mol/kg) + Diwodorofosforan potasu KH_2PO_4 (0,025 mol/kg)	6,881	6,865
Wodorofosforan disodu Na_2HPO_4 (0,03043 mol/kg) + Diwodorofosforan potasu KH_2PO_4 (0,08695 mol/kg)	7,429	7,413
Tetraboran disodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol/kg)	9,225	9,180
Wodorowęglan sodu NaHCO_3 (0,025 mol/kg) + węglan sodu Na_2CO_3 (0,025 mol/kg)	10,062	10,012

*wartości stężenia i temperatur należy traktować jako dokładne (wyznaczone z maksymalną możliwą dokładnością); maksymalny błąd pH dla danych zawartych w tabeli szacuje się na 0,002 jednostki – w związku z tym całkowity błąd pomiaru jest sumą tej wartości oraz błędów kalibrowania pehametru i samego pomiaru.

W oparciu o te dane traktowane jako wartości dokładne IUPAC zaproponowała nową tzw. praktyczną definicję pH.

Definicja. Wskaźnik aktywności jonów oksoniowych pH jest to wynik pomiaru wykonany dobrym pehametrem po uprzednim wyskalowaniu przyrządu jednym z wzorcowych roztworów kalibrujących.

Po kalibracji pehametru dzięki tej praktycznej definicji można obecnie mierzyć pH z błędem ok. $\pm 0,005$ jednostki pH (względem wartości teoretycznej wynikającej z równania 7.7).

Należy w tym miejscu zdecydowanie podkreślić, że **pojęcie pH dotyczy wyłącznie roztworów wodnych**. Dodatek do roztworu wodnego nawet niewielkich ilości związków

organicznych (np. alkoholu w ilościach kilku procent molowych wody) nie tylko zmienia aktywność wody, dla której nie można już przyjąć jednostkowego współczynnika aktywności, ale również wpływa na wartości niektórych stałych (np.: stała dielektryczna, promienie uwodnionych jonów) w równaniach służących do obliczania współczynników aktywności.

Od tego momentu przestajemy indeksować stałe stężeniowe i termodynamiczne używając dla ich oznaczenia wspólnego symbolu K (bez indeksu górnego „0” lub „c”). Tylko w przypadkach, kiedy zapis mógłby być niejednoznaczny, będziemy stosować symbole różne dla obu stałych. Stałe termodynamiczne będziemy stosować zawsze wtedy, kiedy siła jonowa nie przekracza wartości $0,025\text{ M}$; dla sił jonowych większych od $0,025\text{ M}$ będziemy stosować stałe stężeniowe (jeśli będą dostępne). We wszystkich wyprowadzeniach ogólnych wzorów ze stałymi termodynamicznymi będą używane symbole aktywności w postaci $\{H_3O^+\}$, $a(H_3O^+)$ lub $a_{H_3O^+}$ zamiast symboli stężeń równowagowych $[H_3O^+]$ chyba, że siła jonowa wyraźnie przekracza graniczną wartość $0,025\text{ M}$, albo na początku wyprowadzenia zostanie użyta nazwa – stała stężeniowa.

7.6. Efekt wspólnego jonu

Jeśli do roztworu elektrolitu znajdującego się w określonej równowadze jonowej dodamy innego związku, który podczas dysocjacji w roztworze wytworzy jon już występujący w tej równowadze (tych wspólnych jonów może być więcej), to wówczas zostanie naruszony stan równowagi, i zgodnie z **prawem działania mas Guldberga i Waage’go** oraz **regułą przekory Le Chateliera-Brauna** (oba prawa będą dawe nazywane łącznie prawami równowagi chemicznej – prawo działania mas opisuje zachowanie się układu matematycznie, a reguła przekory przedstawia to samo jakościowo), układ musi się dostosować do nowej sytuacji. Dostosowywanie się układu do zmieniającego się stężenia jonów w równowadze jonowej nazywamy **efektem wspólnego jonu**. Należy jednak pamiętać, że efekt wspólnego jonu wynika po prostu z prawidłowego stosowania praw równowagi chemicznej.

Efekt wspólnego jonu występuje w roztworach elektrolitów zawsze, kiedy interesuje nas odczyn roztworu (bo rozpuszczalnik – woda – również dostarcza jony oksoniowe H_3O^+ do roztworu), **jednak w sporej części obliczeń całkowicie go pomijamy**. Efekt ten należy uwzględniać w części obliczeń dotyczących równowag jonowych w roztworach elektrolitów, a w szczególności w obliczeniach:

1. pH lub stopnia protolizy słabych elektrolitów w roztworach buforowych,
2. stopnia protolizy słabych elektrolitów w mieszaninach z mocnymi kwasami lub zasadami (np. CH_3COOH i HCl , $NH_3 \cdot H_2O$ i $NaOH$),
3. pH lub stopnia protolizy składników w mieszaninach słabych kwasów lub słabych zasad (np. $HCOOH$ i CH_3COOH , $CH_3NH_2 \cdot H_2O$ i $NH_3 \cdot H_2O$),
4. pH lub stopnia protolizy bardzo rozcieńczonych kwasów i zasad (przez uwzględnienie w obliczeniach udziału jonów oksoniowych pochodzących z autoprotolizy wody).

W odróżnieniu jednak od efektu siły jonowej, który w sporym zakresie stężeń zawsze rośnie ze wzrostem stężenia, efekt wspólnego jonu wywiera różny wpływ w zależności miejsca, na którym występuje w równaniu równowagowym (licznik lub mianownik) co bardziej szczegółowo będzie to omawiane przy poszczególnych typach zadań).

7.7. Teorie kwasów i zasad

Do czasu sformułowania przez Arrheniusa jego teorii kwasów i zasad istniały co najmniej trzy próby wprowadzenia teorii kwasów. W 1776 roku Lavoisier stwierdził, że za kwasowość związków odpowiedzialny jest tlen, któremu rok później nadał nazwę oxygène (z greckiego – tworzący kwasy). W 1810 roku Davy uznał, że związki zawierające wodór mają właściwości kwasów. W 1838 roku Liebig zdefiniował **kwasy jako związki, w których wodór może być zastąpiony przez metale**. Teoria ta służyła chemikom ponad 50 lat, aż do roku 1884, w którym Arrhenius sformułował zarys teorii kwasów i zasad oparty na zmianie stężenia jonów H^+ lub OH^- w roztworze (wszystkie kwasy wg Liebiga są również kwasami wg Arrheniusa).

7.7.1. Teoria Arrheniusa

W 1884 (doktorat, opublikowany w 1887 r.) roku Arrhenius zaproponował nową teorię kwasów i zasad nazywaną teorią jonową.

Definicja. *Kwasami są związki podwyższające w roztworze wodnym stężenie jonów H^+ , a zasadami – związki podwyższające w roztworze stężenie jonów OH^- .*

Dla słabych elektrolitów na podstawie ich przewodnictwa elektrycznego wprowadzono pojęcie **stopnia dysocjacji** oznaczanego symbolem α , który definiujemy obecnie jako stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych N_d do początkowej liczby cząsteczek słabego elektrolitu N znajdujących się w roztworze, bądź jako stosunek stężeń molowych części zdysocjowanej c_d do początkowego (stechiometrycznego) stężenia słabego elektrolitu c .

$$\alpha = N_d/N \text{ lub } \alpha = c_d/c \quad (7.15)$$

Równanie (7.16) wiążące stopień dysocjacji α ze stałą dysocjacji słabego elektrolitu nosi nazwę **prawa rozcieńczeń Ostwalda**:

$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (7.16)$$

Aby na gruncie teorii Arrheniusa wyjaśnić odczyn wodnych roztworów związków, które wykazywały typowe właściwości kwasów (np. NH_4Cl) lub zasad (np. Na_2CO_3) trzeba było wprowadzić pojęcie hydrolizy soli. Bardzo często, przez analogię do innych wodorosoli pochodzących od słabych kwasów, nieprawidłowo zalicza się wodorosiarczan(VI) sodu NaHSO_4 do soli hydrolizujących (ale jego pH liczy się tak samo jak anionowych kwasów Brønsteda w oparciu o drugą stałą dysocjacji kwasu siarkowego K_{a2}).

Dalsze wyprowadzenia wzorów oraz przykłady obliczeń stopnia dysocjacji oraz pH roztworów znajdują się w rozdziale 7.7.2 omawiającym kwasy i zasady Brønsteda. Wszystkie wzory tam wyprowadzone dla kwasów Brønsteda są identyczne z odpowiednimi wzorami teorii Arrheniusa, jeśli zastąpimy w nich kation oksoniowy H_3O^+ przez kation wodorowy H^+ (to są tylko różnice w formalnym sposobie zapisu). Wzory wyprowadzone w rozdziale 7.7.2 dla zasad są identyczne w obu teoriach, jeśli zawierają stałą dysocjacji (protolizy) zasad K_b oraz jon wodorotlenkowy OH^- zamiast K_a i H_3O^+ .

7.7.2. Teoria Brønsteda i Lowry'ego

Zainspirowani teorią Arrheniusa, Brønsted oraz niezależnie Lowry sformułowali w 1923 roku protonową teorię kwasów i zasad, stosowaną obecnie powszechnie do roztworów wodnych. Najważniejszą rolę w tej teorii odgrywa proton (kation wodoru).

Kwasem wg Brønsteda i Lowry'ego jest cząstka (cząsteczka lub jon) będąca donorem protonu, a zasadą – cząstka będąca akceptorem protonu.

Nie interesuje nas w tym momencie, czy to kwas chce się protonu pozbyć, czy zasada tak silnie go przyciąga, że rozrywa wiązanie chemiczne z tym protonem. Zarówno kwasy jak i zasady nazywa się **protolitam**, a proces przekazywania protonu z kwasu do zasady – **protolizą**. Cząstki, które mogą oddawać proton lub go przyjmować (np.: H_2O , NH_3 , HSO_3^-) nazywają się **cząstkami amfiprotycznymi (amfolitami)**. Kwasy, które mogą odszczepiać więcej niż jeden proton, np. H_2SO_3 czy H_3PO_4 nazywamy odpowiednio **kwasami dwuprotonowymi lub trójprotonowymi** (w teorii Arrheniusa mówiło się o nich – dwuzasadowe albo trójzasadowe). Analogicznie – zasady, które przyłączają dwa lub trzy protony nazywa się **zasadami dwuprotonowymi lub trójprotonowymi** (w teorii Arrheniusa mówiło się o nich – dwuwodorotlenkowe albo trójwodorotlenkowe).

Najsilniejszym kwasem w roztworze wodnym jest jon H_3O^+ nazywany jonem hydroniowym, a wg obecnych zaleceń nomenklatury – **jonem oksoniowym**, a **najsilniejszą zasadą – jon wodorotlenkowy OH^-** . Zapis jonu powstającego przez przeniesienie protonu do cząsteczki wody jako H_3O^+ jest sprawą umowną – w rzeczywistości proton wiąże dość silnie kilka cząsteczek wody, a ich średnia wartość wcale nie jest liczbą całkowitą. Wymogi jednoznacznego zapisu stechiometrii reakcji wymuszają jednak konkretny wzór – wybrano najprostszy pozwalający zidentyfikować, na gruncie której teorii prowadzi się rozważania w danym momencie.

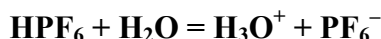
Wszystkie słabe kwasy Arrheniusa należą do grupy **cząsteczkowych kwasów Brønsteda** (bardzo często używa się skrótu tylko z nazwiskiem Brønsteda, z pominięciem nazwiska Lowry'ego). Poza tym kwasami Brønsteda są kationy po przyłączeniu protonu do zasady, np. jon amonowy NH_4^+ , jony amoniowe R_3NH^+ lub ($\text{R}=\text{H}-$, alkil- lub aryl- w dowolnych kombinacjach), jon oksoniowy H_3O^+ , uwodnione kationy metali (np. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ – wszystkie nazywane **kwasami kationowymi** oraz wodorooaniony kwasów wielozasadowych nazywane **kwasami anionowymi** (np. HS^- , HPO_4^{2-} , HC_2O_4^-) – jeśli podczas protolizy odszczepiają kolejny proton.

Amoniak, aminy i inne obojętne cząsteczki wykazujące w wodzie charakter zasad nazywane są **cząsteczkowymi zasadami Brønsteda**. Jony powstałe z odszczepienia protonu z uwodnionych kationów metali (np. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$) nazywane są **zasadami kationowymi**. Jon wodorotlenkowy OH^- oraz wszystkie reszty kwasowe powstałe w wyniku odszczepienia jednego lub kilku protonów od kwasu Brønsteda nazywane są **zasadami anionowymi** – jeśli podczas protolizy przyłączają proton.

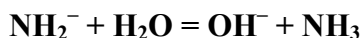
Reakcje protolizy obejmują swoim zakresem wszystkie procesy nazywane wcześniej dysocjacją, zobojętnianiem oraz hydrolizą (choć w tym skrypcie będziemy dalej tego dawnego podziału używać). W każdej reakcji protolizy (przekazywania protonu) występują **dwie pary sprzężonych ze sobą kwasów i zasad**. Kwas po przekazaniu protonu staje się sprzężoną z nim zasadą, a zasada po przyjęciu protonu staje się kwasem sprzężonym z tą zasadą.

Wszystkie reakcje protolizy traktuje się zawsze jako reakcje równowagowe, chociaż stan równowagi może być przesunięty, nawet bardzo, w jedną lub drugą stronę. Pozwala to w ramach teorii objąć również mocne kwasy i zasady. Konsekwencją takiego podejścia jest możliwość potraktowania mocnych kwasów i zasad w dokładniejszych obliczeniach identycznie ze słabymi elektrolitami przypisując im odpowiednio duże stałe protolizy (dysocjacji), co bardzo ułatwia pisanie programów komputerowych do obliczeń równowag kwasowo-zasadowych.

Kation oksoniowy H_3O^+ jest w roztworze wodnym najsilniejszym kwasem ($\text{pK}_a = -1,74$, $\text{K}_a = 55,5$), co oznacza, że każdy kwas, który ma silniejsze właściwości kwasowe od kationu oksoniowego musi przereagować całkowicie z wodą z utworzeniem kationu oksoniowego, np.:



Najsilniejszą zasadą w roztworze wodnym jest jon wodorotlenkowy OH^- (pK_b również wynosi $-1,74$), wprowadzenie więc do roztworu wodnego zasady silniejszej od jonu wodorotlenkowego spowoduje oderwanie protonu od cząsteczki wody i przeniesienie go do zasady z utworzeniem kwasu sprzężonego z tą zasadą i jonu wodorotlenkowego, np.:



Takie działanie wody (i innych rozpuszczalników amfiprotycznych) nazywamy **efektem wyrównującym** (ang. leveling effect).

Woda w teorii Brønsteda zajmuje miejsce szczególne – może w roztworze pełnić rolę zarówno najsłabszego kwasu (oddając proton) jak i najsłabszej zasady (przyjmując proton).

Formalizm zapisu stosowany w teorii kwasów i zasad Brønsteda i Lowry'ego można również rozszerzyć na rozpuszczalniki niewodne ulegające protolizie, np: ciekły amoniak oraz aminy, czy ciekłe bezwodne kwasy (np.: siarkowy(VI), chlorowy(VII), octowy, fluorowodorowy). Mówimy wówczas o teorii rozpuszczalnikowej kwasów i zasad Franklina (1905 r.).

Poniżej na przykładzie reakcji protolizy (a) z Tabeli 7.3 podano słowną interpretację zachodzących procesów.

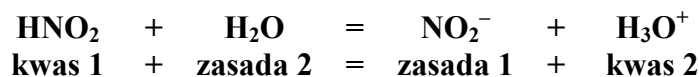


kwas 1 (kwas azotowy(III)) odszczepia „proton” i tworzy sprzężoną z nim zasadę 1 {anion azotanowy(III)}



„proton” przyłącza się do zasady 2 (woda) i tworzy sprzężony z nią kwas 2 (jon oksoniowy)

Pełna reakcja przedstawia się następująco:



kwas 1 (kwas azotowy(III)) przekazuje proton do zasady 2 (woda); w wyniku czego powstaje zasada 1 (anion azotanowy(III)) sprzężona z kwasem 1 i kwas 2 (jon oksoniowy) sprzężony z zasadą 2

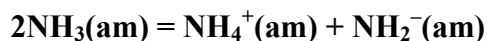
Tabela 7.3. Zestawienie przykładowych równań protolizy słabych kwasów i zasad ilustrujące teorię Brønsteda i Lowry'ego.

	Kwas 1		Zasada 2		Zasada 1		Kwas 2
(a)	HNO_2	+	H_2O	\rightleftharpoons	NO_2^-	+	H_3O^+

(b)	H ₂ SO ₃	+	H ₂ O	⇌	HSO ₃ ⁻	+	H ₃ O ⁺
(c)	HSO ₃ ⁻	+	H ₂ O	⇌	SO ₃ ²⁻⁻	+	H ₃ O ⁺
(d)	NH ₄ ⁺	+	2H ₂ O	⇌	NH ₃ ·H ₂ O	+	H ₃ O ⁺
(e)	H ₂ O	+	CH ₃ CO ₂ ⁻	⇌	OH ⁻	+	CH ₃ CO ₂ H
(f)	H ₂ O	+	NH ₃	⇌	OH ⁻	+	NH ₄ ⁺
(g)	H ₂ O	+	H ₂ O	⇌	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺
(h)	NH ₃	+	NH ₃	⇌	NH ₂ ⁻	+	NH ₄ ⁺
(i)	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	+	H ₂ O	⇌	[Fe(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺	+	H ₃ O ⁺

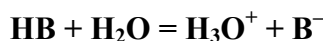
Reakcje protolizy z Tabeli 7.3 oznaczone od (a) do (d) przedstawiają protolizę kwasu Brønsteda w wodzie, wtedy jedną ze sprzężonych par kwas–zasada będą H₃O⁺ i H₂O; reakcje (e) oraz (f) są protolizą zasad w wodzie, w których występuje sprzężona para H₂O i OH⁻; reakcje (g) oraz (h) są reakcjami autoprotolizy wody i ciepłego amoniaku, w których występują dwie sprzężone pary – H₃O⁺/H₂O i H₂O/OH⁻ lub NH₄⁺/NH₃ i NH₃/NH₂⁻ – woda i amoniak w tych reakcjach są równocześnie kwasem i zasadą, a reakcja (j) jest przykładem odszczepiania protonu od uwodnionych kationów metali (wartości ich kwasowych stałych protolizy zależą od ładunku kationu oraz liczby skoordynowanych cząsteczek wody; najczęściej są rzędu stałych protolizy niepodstawionych kwasów karboksylowych).

W przypadku zapisu reakcji równowagowych w roztworach niewodnych wskazane jest podać informacje pozwalające taki proces zidentyfikować. Przykładowo, w ciekłym amoniaku **NH₃(am)** zachodzi następujący proces (analogiczny do procesu autoprotolizy wody) stanowiący podstawę rozważań równowag w tym rozpuszczalniku:



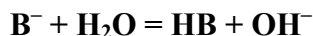
W powyższym zapisie symbol **(am)** tuż za reagentami informuje nas o rodzaju rozpuszczalnika – w tym przypadku **amoniaku** (na razie brak jest standardowej symboliki, należy więc za każdym razem opisywać stosowane symbole).

Dla każdego zbilansowanego procesu (reakcji) protolizy można zgodnie z prawem działania mas zapisać wyrażenie na stałą równowagi. Dla stałej protolizy kwasów Brønsteda używa się symbolu **K_a**, a dla zasad **K_b**). W formalizmie Brønsteda będziemy stosować symbol **HB** dla kwasów (z ewentualnymi ładunkami, bo kwasami mogą być również kationy i aniony):



$$K_a = K_{\text{HB}} = \frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\} \cdot \{\text{B}^-\}}{\{\text{HB}\}}$$

oraz symbol **B** dla zasad (z ewentualnymi ładunkami, bo zasadami mogą być również kationy i aniony):



$$K_b = K_{\text{B}^-} = \frac{\{\text{HB}\} \cdot \{\text{OH}^-\}}{\{\text{B}^-\}}$$

Przez podstawienie do prawych stron wyrażień na stałe równowagi ilorazów $\frac{\{\text{OH}^-\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}}$ (do stałej protolizy kwasu **K_a**) lub $\frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}}$ (do stałej protolizy zasady z tym kwasem

sprężonej K_b) wyprowadzamy zależność wiążącą obie wielkości z iloczynem jonowym wody K_w , np.:

$$K_b = \frac{\{BH\} \cdot \{OH^-\}}{\{B^-\}} \cdot \frac{\{H_3O^+\}}{\{H_3O^+\}} = \frac{K_w}{K_a}$$

czyli:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (7.17)$$

Równanie (7.17) można obustronnie zlogarytmować (analogicznie do iloczynu jonowego wody – równanie (7.10)), a po zmianie znaku obu stron otrzymamy równanie (7.18) (analogiczne do równania (7.11)):

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad (7.18)$$

W równaniach (7.17) i (7.18) używamy stałych termodynamicznych lub stężeniowych. Decyduje o tym tylko założona granica przybliżenia. **W przypadku użycia stałych stężeniowych wartości K_a , K_b oraz K_w muszą dotyczyć tych samych wartości sił jonowych.**

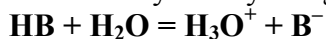
Jeśli proces protolizy kwasu lub zasady Brønsteda jest wielostopniowy, wówczas stałe protolizy K_a lub K_b dodatkowo numerujemy wg malejących ich wartości (np. dla kwasu trójprotonowego $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$, oraz $K_{b1} > K_{b2} > K_{b3}$) i nazywamy je odpowiednio stałymi protolizy kwasowej albo zasadowej: pierwszą, drugą, itd.. Największej stałej protolizy kwasowej musi odpowiadać zawsze najmniejsza stała protolizy zasady sprzężonej z tym kwasem (bo są ze sobą związane przez K_w), a więc odpowiednie iloczyny K_a i K_b w tym przypadku przedstawiają się następującymi równaniami (suma indeksów przy K_a i K_b jest w każdym wyrażeniu zawsze większa o 1 od liczby stopni protolizy kwasu lub zasady – dla kwasu trójprotonowego wynosi więc 4):

$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_w$$

$$K_{a2} \cdot K_{b2} = K_w$$

$$K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w$$

Prawo rozcieńczeń Ostwalda zapisane wzorem (7.16) daje poprawne wartości stopnia protolizy (dysocjacji) tylko dla rozcieńczonych roztworów nie zawierających większych stężeń mocnych elektrolitów, ale przy takim rozcieńczeniu, kiedy równowagę iloczynu jonowego wody można jeszcze pominąć. Jeśli roztwór wykazuje nieco większą siłę jonową pochodzącą z dysocjacji słabego kwasu lub zasady bądź od dodatkowego mocnego elektrolitu nie posiadającego wspólnych jonów, to wówczas wyrażamy stałą protolizy przez aktywności jonów:



$$K_a^0 = \frac{\{H_3O^+\} \cdot \{B^-\}}{\{HB\}} = \frac{f_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] \cdot f_{B^-} \cdot [B^-]}{f_{HB} \cdot [HB]}$$

W wyniku podstawienia:

$$[H_3O^+] = [B^-] = c \cdot \alpha \text{ oraz } [HB] = c \cdot (1 - \alpha)$$

otrzymujemy równanie (7.19):

$$K_a^0 = \frac{f_{H_3O^+} \cdot f_{B^-}}{f_{HB}} \cdot \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (7.19)$$

lub używając stałej stężeniowej (czyli po przeniesieniu wszystkich współczynników aktywności na lewą stronę równania) otrzymujemy równanie (7.20):

$$K_a^c = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (7.20)$$

Przy analogicznych założeniach i zastrzeżeniach można wyprowadzić podobny wzór dla protolizy zasad Brønsteda.

$$\begin{aligned} B^- + H_2O &= B + OH^- \\ K_b^0 &= \frac{\{OH^-\} \cdot \{B\}}{\{B^-\}} = \frac{f_{OH^-} \cdot [OH^-] \cdot f_B \cdot [B]}{f_{B^-} \cdot [B^-]} \\ [OH^-] &= [B] = c \cdot \alpha \text{ oraz } [B^-] = c \cdot (1 - \alpha) \\ K_b^c &= \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \end{aligned} \quad (7.21)$$

Równania (7.19) do (7.21) są równaniami kwadratowymi względem stopnia protolizy α , ale ciągle przybliżonymi, bo pomijającą udziały jonów H_3O^+ lub OH^- z równowagi autoprotolizy wody. Pełne równanie prawa rozcieńczeń uwzględniające również autoprotolizę wody jest równaniem trzeciego stopnia (to stwierdzenie jest słuszne tylko dla wszystkich słabych kwasów i słabych zasad ulegających jednostopniowej protolizie).

Dla niewielkich wartości stopnia protolizy (do około 5%) równania (7.20) i (7.21) można uprościć, zakładając że wyrażenie $(1 - \alpha)$ w mianowniku równań (7.20) i (7.21) ma w przybliżeniu wartość **równą 1**, a przy małych wartościach siły jonowej można użyć termodynamicznej stałej protolizy zamiast stałej stężeniowej. Wówczas przybliżony stopień protolizy (dysocjacji) α słabego kwasu lub słabej zasady wynosi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad (7.22)$$

Kiedy wyrażenie K/c jest rzędu **0,002** lub jego odwrotność c/K jest równa około **500** (oba kryteria są sobie równoważne) wtedy wartość stopnia protolizy wynosi około 0,05 (5%) z błędem względnym obliczeń stopnia protolizy obliczonego wg wzoru (7.22) wynoszącym około +2,3%. Wartość stopnia protolizy otrzymana tym równaniem jest zawsze większa od wartości dokładnej (patrz Tabela 7.4).

Dla większych wartości wyrażenia K/c zmniejszamy błąd obliczeń korzystając z prawa rozcieńczeń Ostwalda mniej uproszczonego, co prowadzi do równania kwadratowego:

$$c\alpha^2 + K \cdot \alpha - K \cdot c = 0 \quad (7.23)$$

z dodatnim rozwiązaniem:

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4 \cdot K \cdot c}}{2 \cdot c} \quad (7.24)$$

Rozwiązanie to można przekształcić do formy wykorzystującej uprzednio obliczony stosunek K/c :

$$\alpha = \frac{-K}{2 \cdot c} + \sqrt{\left(\frac{K}{2 \cdot c}\right)^2 + \frac{K}{c}} \quad (7.25)$$

Jeśli stosunek K/c jest mały, to jego kwadrat podzielony przez 4 jest o blisko dwa rzędy od niego mniejszy. Można wtedy wyrażenie kwadratowe pod pierwiastkiem równania (7.25) pominąć otrzymując w ten sposób równanie (7.26) stanowiące uproszczenie pierwiastka

kwadratowego, które przy stosunku $K/c=0,1$ (lub $c/K=10$) i wartości stopnia protolizy 0,266 daje błąd obliczeń stopnia protolizy rzędu $-1,5\%$.

$$\alpha = \frac{-K_a^0}{2 \cdot c} + \sqrt{\frac{K_a^0}{c}} \quad (7.26)$$

To uproszczenie znacznie rozszerza możliwość wykorzystania wzoru przybliżonego aż do stosunku K/c około 0,1, podczas gdy wzór (7.22) dawał porównywalny błąd obliczeń przy stosunku K/c około 50 razy mniejszym. Równanie (7.26) daje zawsze stopień protolizy nieco mniejszy od wartości otrzymanej z rozwiązania równania kwadratowego (7.24) (lub 7.25). Zapamiętanie równania (7.26) uwalnia od potrzeby stosowania równań (7.22) i (7.26).

Kiedy siła jonowa przekracza wartość 0,025 M, zgodnie z przyjętymi w tym skrypcie zasadami obliczeń, do wzorów (7.22) ÷ (7.26) należy wstawić stężeniowe stałe protolizy K^c zamiast stałych termodynamicznych K^0 .

W Tabeli 7.4 porównano wyniki obliczeń stopnia protolizy z zastosowaniem obu wzorów przybliżonych w porównaniu z rozwiązaniem otrzymanym z równania kwadratowego (7.25).

Przy wartościach siły jonowej powyżej 0,3 M wartości stopni protolizy kwasów (lub zasad) obliczone z zastosowaniem stałych stężeniowych są większe od wartości otrzymanych przy użyciu stałych termodynamicznych nawet o kilkadziesiąt procent.

Jeśli zachodzi potrzeba obliczenia K_b , stosujemy podstawienie $pK_b = pK_w - pK_a$ lub $K_b = K_w/K_a$ otrzymane przez przekształcenie wzorów 7.18 lub 7.17. Następnie stosując kryterium K_b/c (lub c/K_b) sprawdzamy, czy można liczyć zadanie w sposób uproszczony. Jeśli $K_b/c < 0,002$ (lub $c/K_b > 500$, co odpowiada wartości $\alpha < 0,05$), wtedy stopień dysocjacji można obliczyć z uproszczonego wzoru (7.22) wstawiając do niego K_b . Analogicznie wzór (7.26) można stosować dla wartości $c/K_b > 10$, a wzór (7.25) aż stopień protolizy nie osiągnie wartości ponad 0,9.

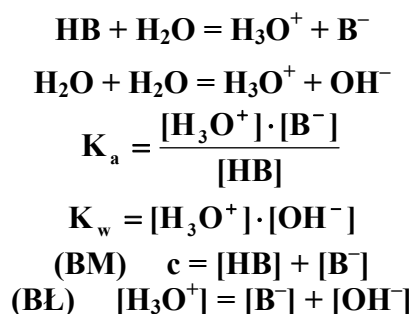
Tabela 7.4. Z Porównanie wyników obliczeń stopnia protolizy otrzymanych przy użyciu różnych wzorów uproszczonych z użyciem stałych termodynamicznych.

c/K	1000	500	200	100	50	20	10	5	2	1
K/c	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
α (7.22)	0,0316	0,0437	0,0707	0,100	0,141	0,224	0,316	0,447	0,707	1
Błąd [%]	+0,2	+2,3	+3,5	+5,2	+7,6	+12,0	+17,0	+24,9	+41,2	+56,0
α (7.26)	0,0311	0,0437	0,0682	0,0950	0,131	0,199	0,266	0,347	0,457	0,500
Błąd	0	0	-0,01	-0,1	-0,3	-0,5	-1,5	-3,1	-9,4	-11,8

[%]										
α (7.24)	0,0311	0,0437	0,0683	0,0951	0,132	0,200	0,270	0,358	0,500	0,618

Podstawiając do wzorów (7.24) lub (7.25) wartość ilorazu K_a/c (lub K_b/c) równą **1** (czyli, kiedy stężenie słabego kwasu lub zasady c jest równe stałej protolizy K) otrzymujemy dla α wartość $(\sqrt{5} - 1)/2 = 0,618$ (kwas octowy wykazuje taki stopień protolizy przy zawartości ok. 1mg kwasu w 1 dm³ roztworu). Na tej podstawie można przekonać się, że stopień protolizy bardzo rozcieńczonych słabych kwasów lub zasad jest spory, ale tylko zbliża się do wartości **1** (nigdy jej nie osiągając) dopiero przy granicznym rozcieńczeniu roztworu, bo przy bardzo małych stężeniach dalsze zmniejszanie się stopnia protolizy coraz bardziej hamuje równowaga autoprotolizy wody, która w tych wzorach nie jest uwzględniona. Równowagę autoprotolizy wody przy dopuszczalnym kilkuprocentowym błędzie trzeba zacząć uwzględniać, kiedy całkowite stężenie jonów H_3O^+ lub OH^- obniży się do ok. $5 \cdot 10^{-7}$ M (jeśli w roztworze obecne są dodatkowe mocne elektrolity to oczywiście w obliczeniach należy zastosować stężeniowy iloczyn jonowy wody K_w^c i zacząć uwzględniać jego wpływ przy stężeniach jonów H_3O^+ lub OH^- poniżej 10^{-6} M). Uwzględnienie równowagi autoprotolizy wody w równaniu protolizy słabego kwasu lub zasady podwyższa stopień równania o **1**, a więc w najprostszym przypadku kwasu jednoprotonowego lub zasady jednoprotonowej otrzymuje się równanie trzeciego stopnia.

Wyprowadzenie pełnego równania protolizy kwasów (lub zasad) trzeba rozpocząć od zapisania równań procesów (reakcji) zachodzących w roztworze i odpowiadających im stałych równowag oraz równań tzw. bilansu materiałowego (**BM**) i bilansu ładunkowego (**BŁ**). Chociaż w równaniu reakcji używamy symbolu **HB** sugerującego cząsteczkowy kwas Brønsteda, wyprowadzenia są słuszne dla wszystkich typów kwasów:



Teraz wykorzystując bilans materiałowy eliminujemy równowagowe stężenie kwasu $[\text{HB}]$,

$$\begin{aligned}
 [\text{HB}] &= c - [\text{B}^-] \\
 K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-]}{c - [\text{B}^-]} \quad (7.27a)
 \end{aligned}$$

a następnie wykorzystując bilans ładunkowy eliminujemy z równania stężenie sprzężonej z nim zasady $[\text{B}^-]$ otrzymujemy równanie (7.27b):

$$[\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{c - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])} \quad (7.27b)$$

Stężenie jonów wodorotlenkowych eliminujemy z tego równania wykorzystując iloczyn jonowy wody:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)}{c - \left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)} \quad (7.27c)$$

Przekształcenie równania (7.27c) do postaci wielomianowej prowadzi do równania trzeciego stopnia względem jonów H_3O^+ (7.27) słusznego dla wszystkich słabych kwasów jednoprotonowych:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c^3 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_c^2 - (K_a \cdot c + K_w) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_c - K_a \cdot K_w = 0 \quad 7.27$$

Alternatywnie, to samo równanie (7.27) można otrzymać przez podstawienie do bilansu ładunkowego wartości stężeń jonów $[\text{B}^-]$ otrzymane z przekształcenia stałej protolizy kwasowej wyrażonej równaniem (7.27a) oraz $[\text{OH}^-]$ otrzymane z iloczynu jonowego wody po przekształceniu równania (7.27d) do postaci wielomianowej.

$$[\text{B}^-] = \frac{K_a \cdot c}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot c}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.27d)$$

Jeśli w równaniu (7.27b) stałą K_a zastąpimy przez K_b oraz wszystkie stężenia jonu H_3O^+ zastąpimy przez stężenia jonu OH^- to otrzymamy równanie (7.28a) pozwalające obliczyć całkowite stężenie jonów OH^- w roztworze słabej zasady.

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot \left([\text{OH}^-] - \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \right)}{c - \left([\text{OH}^-] - \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \right)} \quad (7.28a)$$

Równanie wielomianowe (7.28), które otrzymujemy przez przekształcenie równania (7.28a) jest analogiczne do równania (7.27).

$$[\text{OH}^-]_c^3 + K_b \cdot [\text{OH}^-]_c^2 - (K_b \cdot c + K_w) \cdot [\text{OH}^-]_c - K_b \cdot K_w = 0 \quad (7.28)$$

Dokładne rozwiązywanie równań (7.27) i (7.28) przy użyciu kalkulatora jest dość pracochłonne. Przy najczęściej zakładanym kryterium przybliżenia pomijamy stężenie jonów wodorotlenkowych, kiedy $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 20 \cdot [\text{OH}^-]$ (co odpowiada pH od 6,35 do 7 dla kwasów bez

stosowania korekty uwzględniającej wpływ siły jonowej na pH) lub jonów oksoniowych, kiedy $[\text{OH}^-] \geq 20 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ (co odpowiada pH od 7 do 7,65 dla zasad).

Równania (7.27) lub (7.28) najczęściej rozwiązuje się metodą iteracyjną używając wartości początkowej otrzymanej z równania kwadratowego albo podstawiając jakąś sensowną wartość początkową, np. 10^{-7} (przy wymaganej w naszym skrypcie dokładności pH rzędu 0,05 jednostki dla roztworów słabych kwasów na ogół (poza skrajnie rozcieńczonymi roztworami) nie ma potrzeby wykonywania obliczeń wg tego równania – zupełnie wystarczy uwzględnienie współczynnika aktywności jonów oksoniowych zastosowane do pierwiastka równania kwadratowego). Większość obliczeń wystarczy wykonywać przy pomocy równań kwadratowych. Odpowiednie uproszczenia równań (7.27b) lub (7.28a) prowadzące do równań kwadratowych zostaną wyprowadzone w następnych podrozdziałach.

Na podstawie kilku obliczeń wg równania (7.27) można przekonać się, że uwzględnianie autoprotolizy wody (a więc użycie równania trzeciego stopnia) jest wskazane przy wartości pH powyżej 6,3 otrzymanej z równania kwadratowego. Poniżej przedstawiono wyniki obliczeń dla kilku stężeń kwasu octowego wg równania (7.27) z wykorzystaniem internetowego skryptu do obliczeń równań aż do czwartego stopnia włącznie ze strony domowej Uniwersytetu w Bayreuth:

<http://did.mat.uni-bayreuth.de/~wn/BLK/Poly/poly.html>

$c = 10^{-6}$ M, pH= 6,02 (r-nie kwadratowe), pH = 6,02 (r-nie III stopnia)

$c = 5 \cdot 10^{-7}$ M, pH= 6,31 (r-nie kwadratowe), pH = 6,30 (r-nie III stopnia)

$c = 10^{-7}$ M, pH= 7,02 kwas?! (r-nie kwadratowe), pH = 6,79 (r-nie III stopnia)

Przy stężeniu kwasu octowego 10^{-7} M równanie kwadratowe daje już wynik niepoprawny.

Równowagi reakcji, w których zamiast przekazywania protonu odbywa się przekazywanie pary elektronowej w celu utworzenia wspólnego wiązania chemicznego, nie podlegają teorii kwasów i zasad Brønsteda i Lowry'ego. Zajmuje się nimi teoria kwasów i zasad Lewisa.

7.7.3. Teoria kwasów i zasad Lewisa

Lewis rozszerzył teorię kwasów Brønsteda i Lowry'ego na cząstki (cząsteczki i jony) nie posiadające protonu, ale posiadające w sferze walencyjnej lukę elektronową (niedobór elektronów) albo wolne pary elektronowe (niewiążące elektrony). W teorii Lewisa rozpuszczalnik nie bierze udziału w reakcjach kwasów z zasadami (chyba, że sam jest kwasem lub zasadą Lewisa), w związku z tym można powiedzieć, że ta teoria obejmuje prawie wszystkie rozpuszczalniki. Teorię Lewisa będziemy wykorzystywać w Rozdziale 8 przy obliczeniach dotyczących równowag kompleksowania.

7.8. Obliczanie pH oraz stopnia protolizy roztworów kwasów i zasad

7.8.1. Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów i zasad

Zadania tego typu liczymy zakładając całkowitą dysocjację (protolizę) mocnego kwasu lub zasady. Mocne kwasy wielozasadowe (wieloprotonowe) ulegają praktycznie całkowitej dysocjacji (protolizie kwasowej) tylko na I stopniu. Jeśli druga stała protolizy kwasu wielozasadowego jest jednak względnie duża, to należy ten fakt uwzględnić w obliczeniach (np. dla H_2SO_4). Tylko dla bardzo rozcieńzonego H_2SO_4 (o stężeniu poniżej 10^{-4} M) można przyjąć,

że oba jego protony całkowicie ulegają odszczepieniu. Dwuwodorotlenkowe mocne zasady ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ i $\text{Ba}(\text{OH})_2$) ulegają praktycznie pełnej dysocjacji na obu stopniach (to są zasady Arrheniusa, a więc podobnie jak w przypadku mocnych kwasów raczej nie używamy terminu – protoliza). W związku z ich prawie pełną dwustopniową dysocjacją do obliczeń bierzemy stężenie jonów OH^- dwukrotnie większe od stechiometrycznego stężenia tych zasad (z błędem kilku dziesiątych procenta).

Podczas obliczania pH kwasów lub zasad przy stężeniach poniżej $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ zauważa się efekt wspólnego jonu (H_3O^+ lub OH^-) pochodzący od autoprotolizy wody; przy tym stężeniu efekt wspólnego jonu powoduje zmianę pH o ok. 0,01 jednostki w stosunku do wartości pH obliczonej bez jego uwzględnienia. Wobec tego poniżej tej granicy w obliczeniach należy uwzględnić również równowagę autoprotolizy wody, której wpływ na pH w miarę obniżania się stężeń kwasu lub zasady staje się dominujący (kiedy pH zbliża się do wartości $\text{p}K_w/2$ w miarę rozcieńczania roztworu). Uwzględnienie stężenia bardzo rozcieńczonego mocnego kwasu HB w iloczynie jonowym wody prowadzi do równania (7.29):

$$K_w = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7.29)$$

Jeśli przez c oznaczymy stężenie jonów oksoniowych $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB}}$ pochodzących z protolizy mocnego kwasu ($c = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB}}$), przez $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ oraz przez $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$ oznaczymy odpowiednie stężenia jonów oksoniowych oraz wodorotlenkowych pochodzących z autoprotolizy wody (oba stężenia są sobie równe, czyli $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$), a za całkowite stężenie jonów oksoniowych w roztworze podstawimy x , czyli:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

to wtedy przez przekształcenie wyrażenia na x można wyznaczyć stężenie jonów wodorotlenkowych pochodzących z protolizy wody (które jest równe stężeniu oksoniowych):

$$[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = x - c$$

Po podstawieniu x oraz $x - c$ do iloczynu jonowego wody otrzymuje się równanie (7.30):

$$\begin{aligned} x \cdot (x - c) &= K_w \\ x^2 - c \cdot x - K_w &= 0 \end{aligned} \quad (7.30)$$

którego dodatnim rozwiązaniem jest całkowite stężenie jonów oksoniowych x w roztworze:

$$x = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4 \cdot K_w}}{2} \quad (7.31)$$

Analogiczne równanie można wyprowadzić dla mocnych zasad Arrheniusa **BOH** o stężeniu c – wówczas iloczyn jonowy wody zapisuje się następująco:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot ([\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{OH}^-]_{\text{BOH}})$$

Po podstawieniu:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

oraz:

$$[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{OH}^-]_{\text{BOH}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{OH}^-]_{\text{BOH}} = x + c$$

otrzymuje się równanie kwadratowe (7.32):

$$\begin{aligned} x \cdot (x + c) &= K_w \\ x^2 + x \cdot c - K_w &= 0 \end{aligned} \quad (7.32)$$

pozwalające obliczyć stężenie jonów wodorotlenkowych w roztworze oraz pH roztworu zasady. Jego sensownym chemicznie (dodatnim) rozwiązaniem jest:

$$x = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4 \cdot K_w}}{2} \quad (7.33)$$

Uwzględnienie wpływu siły jonowej we wzorach (7.30) do (7.33) spowoduje zwiększenie wyrażenia podpierwiastkowego, natomiast współczynnik aktywności jonu oksoniowego modyfikuje wartość pH o $-\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+})$, czyli maksymalnie o około 0,15, zawsze w górę.

Przykład 7.4. pH rozcieńczonych roztworów mocnych kwasów jednoprotonowych

Obliczyć pH 0,0125 M roztworu kwasu azotowego(V).

Plan. Zakładamy pełną protolizę mocnego kwasu oraz pomijamy wpływ siły jonowej na aktywność jonów (bo stężenie elektrolitu typu 1-1 jest mniejsze od 0,025 M)

Rozwiązanie. Stężenie jonów H_3O^+ dla mocnego kwasu jednoprotonowego jest równe stężeniu tego kwasu, a więc pH tego roztworu wynosi:

$$\text{pH} = -\log(\{\text{H}_3\text{O}^+\}/1 \text{ mol/dm}^3) \approx -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/1 \text{ mol/dm}^3) = -\log(0,0125) = 1,90$$

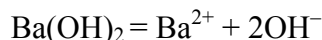
Odpowiedź. Kwas azotowy(V) o stężeniu 0,0125 wykazuje pH **1,90** (pominięcie wpływu siły jonowej powoduje obniżenie obliczonej przy takim uproszczeniu wartości pH o około 0,02 jednostki).

Przykład 7.5. pH rozcieńczonych roztworów mocnych zasad diwodorotlenkowych

Obliczyć pH 0,00867 M roztworu wodorotlenku baru $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Plan. Zakładając całkowitą dysocjację $\text{Ba}(\text{OH})_2$ obliczamy stężenie jonów OH^- oraz wartość siły jonowej roztworu. Dla tej siły jonowej znajdujemy w tablicach pK_w oraz współczynnik aktywności jonów oksoniowych. Następnie z iloczynu jonowego wody obliczamy stężenie jonów H_3O^+ , które jest podstawą do obliczenia aktywności jonów oksoniowych i pH roztworu.

Rozwiązanie – sposób I. Rozpoczynamy od zbilansowanego równania dysocjacji wodorotlenku baru:



Na podstawie stechiometrii tego procesu obliczamy stężenie jonów wodorotlenkowych OH^- :

$$c(\text{OH}^-) = 2 \cdot c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 0,00867 = 0,01734$$

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ jest elektrolitem typu 2-1, a więc siła jonowa będzie wynosić:

$$I = \frac{1}{2}(2^2 + 2 \cdot 1^2) \cdot c = 3 \cdot c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 3 \cdot 0,00867 = 0,02601 \approx 0,050$$

Dla tej siły jonowej znajdujemy w tablicach wartość pK_w oraz współczynnik aktywności jonów oksoniowych $f(\text{H}_3\text{O}^+)$:

$$\text{pK}_w (I=0,05) = 13,840 \implies K_w = 1,4454 \cdot 10^{-14}$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,8284$$

Z kolei z iloczynu jonowego wody K_w obliczamy stężenie jonów H_3O^+ :

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_w/c(\text{OH}^-) = 1,4454 \cdot 10^{-14}/0,01734 = 8,336 \cdot 10^{-13}$$

a następnie aktywność jonów oksoniowych $f(\text{H}_3\text{O}^+)$:

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = f(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,8284 \cdot 8,336 \cdot 10^{-13} = 6,905 \cdot 10^{-13}$$

Ostatnim działaniem jest obliczenie pH roztworu:

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log(6,905 \cdot 10^{-13}) = 12,16$$

Rozwiązanie – sposób II. Całe zadanie można policzyć w skali logarytmicznej używając wzoru (7.14). Obliczenie stężenia jonów wodorotlenkowych i siły jonowej jest identyczne w obu sposobach. Następnie dla obliczonej siły jonowej należy odczytać wartości pK_w oraz logarytmu

współczynnika aktywności jonów oksoniowych (zamiast współczynnika aktywności jonów wodorotlenkowych), po czym obliczyć logarytm ze stężenia jonów wodorotlenkowych.

$$pK_w (I=0,05) = 13,840 \implies K_w = 1,4454 \cdot 10^{-14}$$

$$\log(f(\text{H}_3\text{O}^+)) = -0,0818$$

$$\log([\text{OH}^-]) = \log(0,01734) = -1,761$$

$$\text{pH} = pK_w - \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + \log([\text{OH}^-]) = 13,840 + 0,0818 - 1,761 = 12,16$$

Odpowiedź. 0,00833 M roztwór $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wykazuje $\text{pH} = 12,16$ (bez uwzględnienia przybliżonej wartości siły jonowej $p[\text{H}] = 12,08$). Faktyczna, zmierzona wartość pH roztworu wynosząca około 12,12 wynika z kompleksowania jonów Ba^{2+} przez jony wodorotlenkowe (a tej równowagi nie uwzględniliśmy w obliczeniach, bo mieszczą się w granicach dopuszczalnego błędu).

Przykład 7.6. pH bardzo rozcieńczonych roztworów mocnych kwasów jednoprotonowych

Obliczyć pH $2,00 \cdot 10^{-8}$ M roztworu kwasu solnego.

Plan. Zakładamy pełną protolizę kwasu solnego pomijając wpływ siły jonowej na aktywność jonów, ale musimy w obliczeniach uwzględnić dominującą w tym przypadku równowagę iloczynu jonowego wody (bo stężenie jonu oksoniowego H_3O^+ jest mniejsze od $5 \cdot 10^{-6}$).

Rozwiązanie. Całkowite stężenie jonów H_3O^+ dla bardzo rozcieńczonego mocnego kwasu monozasadowego obliczamy na podstawie równania (7.31):

$$x = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4 \cdot K_w^o}}{2} = \frac{2,00 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(2,00 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 1,00 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,110 \cdot 10^{-7}$$

a więc pH tego roztworu wynosi:

$$\text{pH} \approx -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(1,110 \cdot 10^{-7}) = 6,95$$

Odpowiedź. Kwas solny o stężeniu $2,00 \cdot 10^{-8}$ M wykazuje $\text{pH} = 6,95$.

7.8.2. Obliczanie stopnia protolizy roztworów słabych kwasów i zasad

Po zapoznaniu się z treścią zadania należy sprawdzić możliwość użycia wzorów przybliżonych przez obliczenie stosunku c/K lub K/c , a następnie obliczyć lub oszacować wielkość siły jonowej co pozwoli wybrać do obliczeń termodynamiczne lub stężeniowe stałe protolizy wraz ze współczynnikiem aktywności jonów oksoniowych dla siły jonowej obliczonej **tylko dla mocnych elektrolitów** występujących w roztworze. **Stopień protolizy zasad obliczamy przy użyciu zasadowej stałej protolizy K_b** , którą należy obliczyć ze stałych K_a oraz K_w podanych w Tabelicy D1.

Przy obecności w roztworze mocnego kwasu (lub zasady) razem ze słabym kwasem (lub zasadą) można, bezpiecznie dla obliczeń, pominąć stężenie jonów oksoniowych lub wodorotlenkowych pochodzące od słabego składnika roztworu, jeśli stężenia mocnych i słabych składników roztworu są współmierne.

Przykład 7.7. Obliczanie stopnia protolizy roztworu słabego kwasu w sposób uproszczony

Obliczyć stopień protolizy 0,125 M roztworu wodnego kwasu octowego CH_3COOH .

Plan. Sprawdzamy możliwość zastosowania wzoru 7.24 obliczając stosunek c/K_a . Kwas octowy jest słabym elektrolitem, a więc możemy pominąć liczenie siły jonowej i użyć do obliczeń termodynamicznej stałej protolizy kwasu.

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartość pK_a termodynamicznej stałej protolizy kwasu (dla $I=0$);

$$pK_a = 4,757 \implies K_a = 10^{-4,757} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

a następnie obliczamy stosunek c/K_a^0 :

$$c/K_a^0 = 0,125/1,75 \cdot 10^{-5} = 7143$$

Na tej podstawie wartości $c/K_a^0 \geq 500$ możemy bezpiecznie korzystać ze wzoru przybliżonego 7.21:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^0}{c}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,125}} = 0,0118$$

Odpowiedź. Stopień protolizy (dysocjacji) 0,125 M roztworu kwasu octowego wynosi **0,0118** (albo 1,18 %).

Przykład 7.8. Obliczanie stopnia protolizy roztworu słabej zasady korzystając z równania kwadratowego

Obliczyć stopień protolizy 0,000375 M roztworu wodnego amoniaku $NH_3 \cdot H_2O$.

Plan. Sprawdzamy możliwość zastosowania wzoru (7.32) obliczając stosunek c/K_b . Amoniak jest słabym elektrolitem, a więc możemy pominąć wpływ siły jonowej i obliczenia wykonać z użyciem termodynamicznej stałej protolizy jonu amonowego NH_4^+ .

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartość pK_a termodynamicznej stałej protolizy jonu amonowego NH_4^+ (dla $I=0$) oraz termodynamiczną wartość pK_w (dla $I=0$);

$$pK_a = 9,244 \implies K_a = 5,70 \cdot 10^{-10}$$

$$pK_w = 14,000 \implies K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$K_b^0 = K_w^0/K_a^0 = 1,00 \cdot 10^{-14}/5,70 \cdot 10^{-10} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

a następnie obliczamy stosunek c/K_b^0 :

$$c/K_b^0 = c \cdot K_w^0/K_a^0 = 0,000375/1,75 \cdot 10^{-5} = 21,43$$

Na podstawie obliczonej wartości c/K_b^0 , dużo mniejszej od 500, do obliczenia stopnia protolizy powinniśmy skorzystać z równania kwadratowego (wzór 7.34 lub 7.35). Korzystając ze wzoru 7.35 w dalszych obliczeniach można użyć wcześniej obliczonej wartości c/K_b^0 – stąd ten stosunek podajemy z jedną cyfrą znaczącą więcej, niż wynika to z dokładności danych liczbowych (by zmniejszyć ew. błąd wynikający z zaokrąglenia):

$$\alpha = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot c \cdot K_a^0 / K_w}}{2 \cdot c \cdot K_a^0 / K_w} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 21,43}}{2 \cdot 21,43} = 0,196$$

Odpowiedź. Stopień protolizy (dysocjacji) 0,00375 M roztworu amoniaku wynosi **0,196** (albo 19,6 %).

Przykład 7.9. Obliczanie stopnia protolizy roztworu słabego kwasu zawierającego dodatkowo silny elektrolit

Do 100 cm^3 0,225 M roztworu kwasu mrówkowego $HCOOH$ dodano 0,0850 g stałego $NaNO_3$. Obliczyć, o ile procent wzrósł stopień protolizy kwasu mrówkowego w tym roztworze po dodaniu azotanu sodu? Założyć, że objętość roztworu po dodaniu $NaNO_3$ nie uległa zmianie.

Plan. Sprawdzamy możliwość zastosowania wzoru 7.24 obliczając stosunek c/K_a . Kwas mrówkowy jest słabym elektrolitem, a więc w pierwszej części zadania możemy pominąć liczenie siły jonowej i do obliczeń zastosować termodynamiczną stałą protolizy kwasu. W drugiej

części zadania po obliczeniu stężenia NaNO_3 powtarzamy obliczenia ze stężeniową stałą protolizy (zakładając, że objętość roztworu nie uległa zmianie). Po wykonaniu tych obliczeń można już wyznaczyć poszukiwany procentowy wzrost stopnia protolizy kwasu po dodaniu mocnego elektrolitu do roztworu (ewentualne zastosowanie równania kwadratowego do obu części obliczeń może nieznacznie zmniejszyć błąd ostatniego etapu obliczeń – wzrostu stopnia protolizy).

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartość pK_a termodynamicznej stałej protolizy kwasu (dla $I=0$);

$$\text{pK}_a = 3,745 \implies K_a = 10^{-3,745} = 1,80 \cdot 10^{-4}$$

a następnie obliczamy stosunek c/K_a :

$$c/K_a^0 = 0,225/1,80 \cdot 10^{-4} = 1250$$

Na tej podstawie wartości $c/K_a^0 \geq 500$ możemy bezpiecznie skorzystać ze wzoru przybliżonego:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^0}{c}} = \sqrt{\frac{1,80 \cdot 10^{-4}}{0,225}} = 0,02828$$

masa NaNO_3 – $m = 0,0850$ g

obj. roztworu – $V = 0,100$ dm³

M.cz. (NaNO_3) – $M = 85,0$ g/mol

Stężenie molowe azotanu(V) amonu w roztworze wynosi:

$$c(\text{NaNO}_3) = (m/M)/V = (0,0850/85,0)/0,100 = 0,100 \text{ M [mol/dm}^3\text{]}$$

Stężenie azotanu sodu równe jest sile jonowej roztworu na podstawie definicji siły jonowej dla elektrolitów typu 1-1.

$$I = 0,100 \text{ M}$$

$$\text{pK}_a(I=0,100) = 3,507 \implies K_a = 10^{-3,507} = 3,11 \cdot 10^{-4}$$

W tym konkretnym przypadku można nie sprawdzać stosunku c/K_a^c , jeśli pamiętamy, że siła jonowa zwiększa stopień dysocjacji elektrolitów typu 1-1 maksymalnie ok. 50 % i wobec tego nie przekroczymy granicy wymagającej użycia równania kwadratowego, ale w ogólnym przypadku stosunek c/K_a należy zawsze sprawdzać.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{3,11 \cdot 10^{-4}}{0,225}} = 0,03719$$

Ostatnim etapem zadania jest obliczenie procentowego wzrostu stopnia protolizy $\% \uparrow \alpha$:

$$\% \uparrow \alpha = 100 \cdot (0,03719 - 0,02828)/0,02828 = 31,5 \%$$

Odpowiedź. Po dodaniu 0,850 g azotanu sodu do 100 cm³ 0,225 M roztworu kwasu mrówkowego stopień protolizy kwasu wzrósł o **31,5 %**. (przy użyciu do obu obliczeń dokładniejszego równania kwadratowego ten wzrost wynosi 30,9 %).

7.8.3. Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i słabych zasad

Wskaźnik aktywności jonów oksoniowych pH dla roztworów słabych kwasów można obliczyć wykorzystując wcześniej otrzymane stopnie dysocjacji lub wyprowadzając wzory bezpośrednio wiążące stężenie jonów oksoniowych ze stężeniem kwasu i jego stałą protolizy. W przypadku obliczeń pH zasad przez stopień protolizy droga jest trochę dłuższa i warto z niej skorzystać tylko w przypadku, kiedy pierwszą częścią zadania jest liczenie stopnia protolizy. Podobnie jak przy liczeniu stopnia protolizy, w każdym przypadku należy sprawdzić stosunek

c/K , aby wybrać jedną z możliwych dróg liczenia – w sposób maksymalnie uproszczony lub z wykorzystaniem równania kwadratowego (w którym pomija się tylko autoprotolizę wody lub wyrażenie kwadratowe pod pierwiastkiem wyróżnika).

Wykorzystując obliczony stopień protolizy kwasu oraz definicje stopnia protolizy można po przekształceniu wzorów (7.22), (7.24) i (7.26) otrzymać wzory (7.34) do (7.36), które stosujemy do obliczeń w zależności od wartości stosunku c/K_a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = \sqrt{K_a \cdot c} \quad (7.34)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4 \cdot K_a \cdot c}}{2} \quad (7.35)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{4 \cdot K_a \cdot c}}{2} = \frac{-K_a}{2} + \sqrt{K_a \cdot c} \quad (7.36)$$

Te same wzory (7.34) do (7.36) można też otrzymać ze stałej protolizy słabego kwasu (wzór 7.37) przez przybliżenie stężenia równowagowego kwasu do stężenia początkowego lub przez rozwiązanie równania kwadratowego (w obu przypadkach pomijamy równowagę autoprotolizy wody).

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.37)$$

Rozwinięcie tego wzoru i uporządkowanie wyrazów daje nam równanie kwadratowe (7.38):

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot c = 0 \quad (7.38)$$

którego sensownym chemicznie rozwiązaniem jest dodatni pierwiastek przedstawiony wcześniej wzorem (7.35).

Zupełnie analogicznie można wyprowadzić wzory do obliczania stężenia jonów wodorotlenkowych roztworów słabych zasad – trzeba tylko we wzorach (7.37) i (7.38) odpowiednio podstawić K_b i OH^- zamiast K_a i H_3O^+ . Otrzymujemy w ten sposób wzory (7.39) do (7.43) określające stężenie jonów OH^- z identycznymi granicami stosowalności (kryterium c/K).

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (7.39)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot c}}{2} \quad (7.40)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{4 \cdot K_b \cdot c}}{2} = \frac{-K_b}{2} + \sqrt{K_b \cdot c} \quad (7.41)$$

Dalsze przeliczenie tych równań uzależniające stężenie jonów H_3O^+ od stężenia zasady c i stałej protolizy K_a wymaga użycia iloczynu jonowego wody do przeliczenia $[\text{OH}^-]$ na $[\text{H}_3\text{O}^+]$ oraz K_b na K_a (przekształcone równanie (7.9) lub równanie (7.17)):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \cdot c}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot c}$$

W ten sposób z równania (7.39) otrzymujemy równanie (7.42) pozwalające obliczyć stężenie jonów H_3O^+ , a potem **pH**, jeśli znamy stężenie słabej zasady **c** oraz stałą protolizy kwasowej **K_a** jej sprzężonego kwasu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{c}} \quad (7.42)$$

Analogiczne postępowanie z równaniami (7.40) oraz (7.41) nie prowadzi do względnie prostych wzorów – lepiej więc po prostu policzyć stężenie jonów OH^- i korzystając z iloczynu jonowego wody w kolejnym etapie przeliczyć je na stężenie jonów oksoniowych niż tracić czas na przekształcania wzorów lub ich zapamiętanie.

Przykład 7.10. Obliczanie pH roztworu słabego kwasu

Obliczyć pH 0,175 M roztworu kwasu octowego.

Plan. Dla rozcieńczonych roztworów słabych kwasów można pominąć liczenie siły jonowej, a więc obliczenia wykonujemy przy użyciu stałej termodynamicznej ($I = 0$). Rozpoczynamy od obliczenia stosunku c/K_a , by sprawdzić możliwość użycia uproszczonego wzoru (7.34).

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy pK_a dla siły jonowej $I = 0$

$$pK_a = 4,757 \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a} = 1,750 \cdot 10^{-5}$$

$$c/K_a = 0,175/1,750 \cdot 10^{-5} = 10000$$

Wartość $c/K_a > 500$, a więc można zastosować uproszczony wzór 7.34.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{0,175 \cdot 1,750 \cdot 10^{-5}} = 1,75 \cdot 10^{-3}$$

Dla siły jonowej $I = 0$ aktywność jonów oksoniowych jest równa ich stężeniu, a więc:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,75 \cdot 10^{-3}) = 2,76$$

Odpowiedź. Kwas octowy o stężeniu 0,175 M wykazuje **pH = 2,76**.

Przykład 7.11. Obliczanie pH roztworu słabej zasady

Obliczyć pH 0,0200 M roztworu metyloaminy CH_3NH_2 .

Plan. Dla niezbyt rozcieńczonych roztworów słabych zasad można pominąć liczenie siły jonowej, a więc obliczenia wykonujemy przy użyciu stałej termodynamicznej ($I = 0$). Rozpoczynamy od obliczenia stosunku c/K_b , by sprawdzić możliwość użycia uproszczonego wzoru (7.39).

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartość pK_a jonu metyloamoniowego CH_3NH_3^+ dla siły jonowej $I = 0$.

$$pK_a = 10,640$$

$$pK_b = 14,000 - 10,640 = 3,360$$

$$K_b = 10^{-pK_b} = 4,365 \cdot 10^{-4}$$

$$c/K_b = 0,0200/4,365 \cdot 10^{-4} = 45,8$$

$c/K_a < 500$, a więc należy zastosować równanie kwadratowe (wzór 7.46):

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot c}}{2} = \frac{-4,365 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(4,365 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 4,365 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0200}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,01098$$

Obliczamy stężenie jonów oksoniowych, a następnie pH roztworu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1,000 \cdot 10^{-14}/0,01098 = 9,109 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(9,109 \cdot 10^{-13}) = 12,04$$

Odpowiedź. Metyloamina o stężeniu 0,0200 M wykazuje **pH = 12,04**.

Przykład 7.12. Obliczanie pH roztworu słabej zasady zawierającego dodatkowo silny elektrolit

Obliczyć pH 0,00350 M roztworu wodnego amoniaku $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zawierającego dodatkowo 0,100 M KNO_3 .

Plan. Roztwór amoniaku zawiera dodatkowo silny elektrolit a więc obliczenia wykonujemy przy użyciu stałej stężeniowej. Rozpoczynamy od obliczenia stosunku c/K_b , by sprawdzić możliwość użycia uproszczonego wzoru 7.39.

Rozwiązanie. Rozpoczynamy od policzenia siły jonowej. W tym przypadku jest to wyjątkowo proste, bo nawet bez obliczeń na podstawie definicji wiemy, że siła jonowa elektrolitu typu 1-1 jest równa jego stężeniu (a więc $I = 0,100 \text{ M}$) Z tablic odczytujemy: wartość pK_a jonu amonowego NH_4^+ , pK_w oraz współczynnik aktywności jonu oksoniowego $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$, wszystkie wartości dla siły jonowej $I = 0,100$.

$$\text{pK}_a = 9,032$$

$$\text{pK}_w = 13,801$$

$$f_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,7903$$

Z kolei obliczamy K_b :

$$\text{pK}_b = 13,801 - 9,032 = 4,769$$

$$K_b = 10^{-\text{pK}_b} = 1,702 \cdot 10^{-5}$$

oraz stosunek c/K_b :

$$c/K_b = 0,00350 / 1,702 \cdot 10^{-5} = 206$$

$c/K_b < 500$, a więc należy zastosować równanie kwadratowe (wzór 7.46):

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot c}}{2} = \frac{-1,702 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,702 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,702 \cdot 10^{-5} \cdot 0,00350}}{2}$$
$$[\text{OH}^-] = 7,634 \cdot 10^{-4}$$

Z iloczynu jonowego wody obliczamy teraz stężenie jonów oksoniowych, a następnie pH roztworu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1,581 \cdot 10^{-14} / 7,634 \cdot 10^{-4} = 2,071 \cdot 10^{-11}$$
$$\text{pH} = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,7903 \cdot 2,071 \cdot 10^{-11}) = 10,79$$

Odpowiedź. Roztwór amoniaku o stężeniu 0,00350 M w obecności 0,100 M KNO_3 wykazuje pH = **10,79** (bez zastosowania poprawki na siłę jonową pH = 10,69).

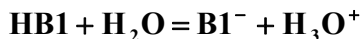
7.8.4. Obliczanie pH roztworów mieszanin słabych kwasów lub słabych zasad

W mieszaninach dwóch (lub więcej) słabych kwasów lub słabych zasad występuje efekt wspólnego jonu (H_3O^+ lub OH^-). W związku z tym wszystkie równowagi występujące w roztworze opiera się o wspólne (całkowite) stężenie jonów oksoniowych lub wodorotlenkowych. Zwiększone stężenie wspólnego jonu cofa dysocjację protolity w roztworze, a więc w ogromnej większości zadań będzie można użyć bardzo uproszczonych wzorów pomijających wpływ autoprotolizy wody oraz zakładających, że stężenia równowagowe są równe stężeniom początkowym.

W takim przypadku wyprowadzenie wzorów jest dość proste. Piszemy równania równowag dla dwu kwasów HB1 i HB2 (lub dwu zasad B1 i B2) oraz wzory stałych równowag

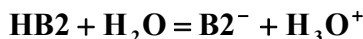
odpowiadających tym równaniom, pamiętając, że równowagi są oparte o wspólne stężenie jonów oksoniowych (dla kwasów) lub wodorotlenkowych (dla zasad). Wzory wyprowadzamy bez upraszczających założeń, że stężenia równowagowe kwasów są bardzo bliskie ich stężeń początkowych z uwzględnieniem autoprotolizy wody.

Kwas 1 – HB1:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_c \cdot [\text{B1}^-]}{c_1 - [\text{B1}^-]}$$

Kwas 2 – HB2:



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_c \cdot [\text{B2}^-]}{c_2 - [\text{B2}^-]}$$

Na podstawie stechiometrii obu procesów protolizy oraz autoprotolizy wody można sumarycznie określić stężenie jonów oksoniowych jako równe sumie stężeń jonów oksoniowych pochodzących z protolizy obu kwasów lub sumie stężeń obu reszt kwasowych (sprzężonych zasad Brønsteda) oraz wody:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB1}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB2}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{B1}^-] + [\text{B2}^-] + [\text{OH}^-]$$

Stężenia $[\text{B}_1^-]$ oraz $[\text{B}_2^-]$ wyznaczamy ze stałych równowag kwasów a stężenie jonów OH^- z iloczynu jonowego wody:

$$[\text{B1}^-] = \frac{K_{a1} \cdot c_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c + K_{a1}}$$

$$[\text{B2}^-] = \frac{K_{a2} \cdot c_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c + K_{a2}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c}$$

a następnie podstawiamy do stężenia jonów oksoniowych:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c = \frac{K_{a1} \cdot c_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c + K_{a1}} + \frac{K_{a2} \cdot c_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c + K_{a2}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]_c}$$

To wyrażenie prowadzi do równania trzeciego stopnia względem całkowitego stężenia jonów oksoniowych H_3O^+ . Można je jednak znacznie uprościć przy założeniu, że stężenie jonów oksoniowych jest wyraźnie większe od stałych K_{a1} i K_{a2} (co jest równoważne założeniu, że stężenia równowagowe obu kwasów można przybliżyć przez ich stężenia początkowe. Wówczas również wyrażenie $K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]_c$ jest znikomo małe. Po tych uproszczeniach otrzymujemy przybliżony wzór (7.43) służący do obliczania stężenia jonów H_3O^+ w mieszaninie dwóch słabych kwasów:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_c = \sqrt{K_{a1} \cdot c_1 + K_{a2} \cdot c_2} \quad (7.43)$$

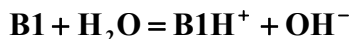
Wzór ten można rozszerzyć na większą liczbę kwasów dodając pod pierwiastkiem kolejne iloczyny $K_a \cdot c$. Analizując wzór od strony matematycznej można zauważyć, że jeśli jeden z iloczynów $K_a \cdot c$ jest kilkadziesiąt razy większy od drugiego, to pominięcie tego mniejszego (czyli sprowadzenie problemu do jednoskładnikowego roztworu) daje błąd stężenia jonów oksoniowych znacznie poniżej 5 %. Oznacza to, że w przypadku zawartości wielu kwasów

w roztworze bierzemy pod uwagę tylko te z największymi iloczynami $K_a \cdot c$, a wszystkie iloczyny zdecydowanie mniejsze (niewspółmierne z największymi) można pominąć bezpiecznie dla jakości obliczeń.

Wzór (7.43) można również użyć do kwasów dwuprotonowych o zbliżonych do siebie stałych protolizy (wówczas oba stężenia będą takie same), np. kwasu glutarowego o $pK_{a1} = 4.34$ i $pK_{a2} = 5.43$.

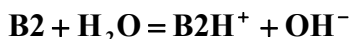
Zupełnie analogicznie można wyprowadzić wzór do obliczenia stężenia jonów wodorotlenkowych dla mieszaniny dwóch (lub więcej) słabych zasad **B1** i **B2** oparty o stałe protolizy zasadowej K_{b1} i K_{b2} .

Zasada I – B1



$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-]_c \cdot [\text{B1H}^+]}{c_1 - [\text{B1H}^+]}$$

Zasada II – B2



$$K_{b2} = \frac{[\text{OH}^-]_c \cdot [\text{B2H}^+]}{c_2 - [\text{B2H}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]_c}$$

Na podstawie stechiometrii obu procesów:

$$[\text{OH}^-]_c = [\text{OH}^-]_{\text{B1}} + [\text{OH}^-]_{\text{B2}} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{B1H}^+] + [\text{B2H}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Stężenia $[\text{B1H}^+]$ oraz $[\text{B2H}^+]$ wyznaczamy ze stałych równowag:

$$[\text{B1H}^+] = \frac{K_{b1} \cdot c_1}{[\text{OH}^-]_c + K_{b1}}$$

$$[\text{B2H}^+] = \frac{K_{b2} \cdot c_2}{[\text{OH}^-]_c + K_{b2}}$$

a następnie wstawiamy je do stężenia jonów wodorotlenkowych:

$$[\text{OH}^-]_c = \frac{K_{b1} \cdot c_1}{[\text{OH}^-]_c + K_{b1}} + \frac{K_{b2} \cdot c_2}{[\text{OH}^-]_c + K_{b2}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]_c}$$

Przy analogicznych uproszczeniach, jak przy wyprowadzeniu wzoru (7.43), otrzymujemy wzór (7.44) pozwalający obliczać stężenia jonów OH^- w mieszaninie dwóch lub więcej słabych zasad:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} \cdot c_1 + K_{b2} \cdot c_2} \quad (7.44)$$

Do przeliczenia stężenia jonów wodorotlenkowych na stężenie jonów oksoniowych wykorzystujemy iloczyn jonowy wody.

Wzór (7.44) można użyć również do obliczania stężenia jonów wodorotlenkowych roztworów zasad o zbliżonych do siebie dwóch stałych protolizy zasadowej (np.: 1,4-diaminobutanu – $pK_{a1} = 9.20$, $pK_{a2} = 10.65$, 1,5-diaminopentanu, itp.)

Kiedy siła jonowa w roztworze przekracza 0,025 M, do obliczeń używamy stałych stężeniowych, a przed końcowym logarytmowaniem otrzymane stężenie jonów oksoniowych przeliczamy na aktywność (mnożąc przez współczynnik aktywności jonów oksoniowych dla tej siły jonowej).

Przykład 7.13. Obliczanie pH roztworu mieszaniny słabych kwasów

Obliczyć pH roztworu zawierającego kwas octowy oraz kwas benzoowy o stężeniach po 0,0500 M.

Plan. Zadanie liczymy w sposób maksymalnie uproszczony tzn. pomijając równowagę autoprotolizy wody i siłę jonową roztworu słabych elektrolitów oraz przyjmując, że stężenia równowagowe obu kwasów są równe ich stężeniom początkowym.

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartości pK_a , przeliczamy je na stałe protolizy, a następnie podstawiamy do wzoru:

$$\text{Kwas octowy} - pK_{a1} = 4,757 \Rightarrow K_{a1} = 10^{-4,747} = 1,750 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Kwas benzoowy} - pK_{a1} = 4,757 \Rightarrow K_{a1} = 10^{-4,747} = 1,750 \cdot 10^{-5}$$

$$[H_3O^+]_c = \sqrt{K_{a1} \cdot c_1 + K_{a2} \cdot c_2} = \sqrt{0,0500 \cdot (1,750 \cdot 10^{-5} + 6,457 \cdot 10^{-5})} = 2,026 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2,026 \cdot 10^{-3}) = 2,69$$

Odpowiedź. Roztwór mieszaniny obu kwasów wykazuje pH = 2,69.

Przykład 7.14. Obliczanie pH roztworu mieszaniny słabych zasad

Zmieszano 100,0 cm³ 0,500 M roztworu amoniaku oraz 25,0 cm³ 0,750 M roztworu metyloaminy CH₃NH₂·H₂O. Obliczyć pH tego roztworu.

Plan. Zadanie liczymy, podobnie jak w przykładzie 7.13, w sposób maksymalnie uproszczony. Zaczynamy od przeliczenia stężeń, a następnie podstawiamy je do wzoru (7.43). Obliczone stężenie jonów OH⁻ przeliczamy na stężenie jonów H₃O⁺, a następnie obliczamy pH roztworu.

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartości pK_a , przeliczamy je na pK_b , a następnie na stałe protolizy zasadowej, podstawiamy do wzoru obliczając stężenie jonów OH⁻. W końcowym etapie przeliczamy stężenie jonów OH⁻ na stężenie jonów oksoniowych i pH roztworu.

$$\text{Amoniak} - pK_{b1} = 14,000 - 9,244 = 4,756 \Rightarrow K_{b1} = 10^{-4,756} = 1,754 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Metyloamina} - pK_{b1} = 14,000 - 10,640 = 3,360 \Rightarrow K_{a1} = 10^{-3,360} = 4,365 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Objętość końcowa } V_k = 100,0 + 25,0 = 125 \text{ cm}^3$$

Przeliczamy stężenia korzystając ze wzoru: $c_1 \cdot V_1 = c_k \cdot V_k$

$$c_{1k} = (100 \cdot 0,500) / 125,0 = 0,400 \text{ M}$$

$$c_{2k} = (25,0 \cdot 0,750) / 125,0 = 0,150 \text{ M}$$

Podstawiamy obliczone stężenia oraz stałe K_b zasad do wzoru (7.43) (przy efekcie wspólnego jonu kryterium c/K możemy bezpiecznie dla obliczeń obniżyć 2-3 razy (w tym przypadku $c/K = 343$ dla metyloaminy – jako alternatywa zostaje równanie kwadratowe lub liczenie iteracyjne)

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b1} \cdot c_1 + K_{b2} \cdot c_2} = \sqrt{0,400 \cdot 1,754 \cdot 10^{-5} + 0,150 \cdot 4,365 \cdot 10^{-4}} = 8,51 \cdot 10^{-3}$$

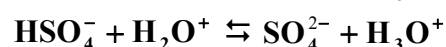
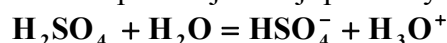
$$pH = -\log(K_w / [OH^-]) = -\log(10^{-14} / 8,51 \cdot 10^{-3}) = 11,93$$

Odpowiedź. Roztwór mieszaniny obu zasad wykazuje pH = 11,93.

7.8.5. Obliczanie pH roztworów słabych kwasów wielozasadowych (wieloprotonowych)

Obliczenia pH słabych kwasów wielozasadowych w większości przypadków można liczyć w sposób maksymalnie uproszczony, tzn zakładając, że kwas jest praktycznie tylko jednozasadowy. Podobnie jak dla kwasów jednoprotonowych obliczając stosunek c/K sprawdzamy, czy można przybliżyć stężenie równowagowe przez stężenie początkowe. W tej regule jest oczywiście kilka wyjątków:

1. Słabe kwasy dwu- lub wieloprotonowe o względnie dużej pierwszej stałej protolizy – rzędu 10^{-2} lub 10^{-3} . W obliczeniach uwzględniamy tylko I stopień protolizy, ale używamy równania kwadratowego. Przy nieco większych stężeniach takiego kwasu może zachodzić potrzeba użycia stężeniowej stałej protolizy zamiast stałej termodynamicznej (pominięcie wpływu siły jonowej pochodzącej z protolizy kwasu da w tym przypadku błąd pH rzadko przekraczający kilka setnych jednostki pH).
2. Kwasy wielozasadowe o dwóch lub większej liczbie stałych protolizy tylko nieznacznie się różniących wartościami, np.: kwasy dwukarboksylowe posiadające 4 i więcej atomów węgla (patrz podrozdział 7.7.2.4), kwas etylenodiaminoczeroctowy (wersenowy, EDTA) – w tych przypadkach należy uwzględnić więcej stałych protolizy, a równania są co najmniej trzeciego stopnia (takich zadań w tym skrypcie nie będzie!).
3. Kwas siarkowy(VI) – zakładając całkowitą protolizę na I stopniu powinniśmy uwzględnić dość znaczną protolizę II stopnia. Przy pominięciu równowagi autoprotolizy wody prowadzi to zawsze do równania kwadratowego. Wyprowadzenie wzorów rozpoczynamy od zapisu dwustopniowej reakcji protolizy kwasu siarkowego(VI):



$$K_{2(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

a następnie sporządzenie bilansu materiałowego kwasu siarkowego:

$$c = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

oraz bilansu ładunków dla jonów pochodzących z jego dysocjacji (w tym przybliżeniu pomijamy autoprotolizę wody):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

(Uwzględnienie autoprotolizy wody prowadzi do wzoru:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

w którym stężenie jonów wodorotlenkowych oblicza się z iloczynu jonowego wody:

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

a ostateczne równanie będzie równaniem trzeciego stopnia, które należy stosować przy stężeniu kwasu siarkowego(VI) poniżej $2 \cdot 10^{-7}$ M.

Stałą K_2 można wyrazić w zależności od potrzeb poprzez równowagowe stężenie jonów H_3O^+ , HSO_4^- lub SO_4^{2-} w zależności od potrzeby odpowiednio przekształcając równania bilansowe:

1. stężenia $[\text{SO}_4^{2-}]$ oraz $[\text{HSO}_4^-]$ wyrażamy przez $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] - c \quad \text{oraz} \quad [\text{HSO}_4^-] = 2c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

lub

2. stężenia $[\text{SO}_4^{2-}]$ oraz $[\text{H}_3\text{O}^+]$ wyrażamy przez $[\text{HSO}_4^-]$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = c - [\text{HSO}_4^-] \quad \text{oraz} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2c - [\text{HSO}_4^-]$$

lub

3. stężenia $[\text{HSO}_4^-]$ oraz $[\text{H}_3\text{O}^+]$ wyrażamy przez $[\text{SO}_4^{2-}]$

$$[\text{HSO}_4^-] = c - [\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{oraz} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = c + [\text{SO}_4^{2-}]$$

Podstawienie tych stężeń do stałej protolizy K_2 prowadzi do odpowiednich wzorów wyrażających tę stałą przez równowagowe stężenia jonów H_3O^+ , HSO_4^- lub SO_4^{2-} . Otrzymujemy w ten sposób trzy różne równania kwadratowe wyrażające drugą stałą

protolizy (dysocjacji) kwasu siarkowego(VI) K_2 przez stężenia jednego z tych jonów oraz stężenie początkowe c kwasu siarkowego(VI):

$$K_{2(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot (c + [\text{SO}_4^{2-}])}{c - [\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]^2 + (c + K_2) \cdot [\text{SO}_4^{2-}] - K_2 \cdot c = 0$$

z dodatnim sensownym chemicznie rozwiązaniem:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{-c - K_2 + \sqrt{(c + K_2)^2 + 4 \cdot K_2 \cdot c}}{2} = \frac{-c - K_2 + \sqrt{c^2 + 6 \cdot K_2 \cdot c + K_2^2}}{2}$$

lub:

$$K_{2(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{(c - [\text{HSO}_4^-]) \cdot (2 \cdot c - [\text{HSO}_4^-])}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{HSO}_4^-]^2 - (3 \cdot c + K_2) \cdot [\text{HSO}_4^-] + 2 \cdot c^2 = 0$$

z dodatnim rozwiązaniem:

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{3 \cdot c + K_2 - \sqrt{(3 \cdot c + K_2)^2 - 8 \cdot c^2}}{2} = \frac{3 \cdot c + K_2 - \sqrt{c^2 + 6 \cdot K_2 \cdot c + K_2^2}}{2}$$

lub:

$$K_{2(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - c) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{2 \cdot c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_2 - c) \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] - 2 \cdot K_2 \cdot c) = 0$$

z dodatnim rozwiązaniem:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c - K_2 + \sqrt{(K_2 - c)^2 + 8 \cdot K_2 \cdot c}}{2} = \frac{c - K_2 + \sqrt{c^2 + 6 \cdot K_2 \cdot c + K_2^2}}{2}$$

Nietrudno zauważyć że wszystkie trzy równania mają ten sam wyróżnik równania kwadratowego $\sqrt{c^2 + 6 \cdot K_2 \cdot c + K_2^2}$ oraz spełniają oba warunki – bilansu materiałowego oraz uproszczonego bilansu ładunków.

Pominięcie wpływu siły jonowej w równaniu kwadratowym przy stężeniu kwasu siarkowego(VI) wynoszącym około 0,02 M (bez dodatkowej obecności mocnych elektrolitów) powoduje błąd pH około 0,05 jednostki pH. Po rozcieńczeniu kwasu siarkowego poniżej 10^{-4} M można go traktować jako mocny kwas na obu stopniach protolizy (przy tym stężeniu kwas siarkowy(VI) ulega protolizie w ok. 99 %). Przy stężeniu H_2SO_4 około $2 \cdot 10^{-7}$ M dominujący wpływ na stężenie jonów oksoniowych i pH roztworu zaczyna wywierać pomijana dotychczas równowaga autoprotolizy wody; w związku z tym stężenie jonów oksoniowych pochodzących z protolizy kwasu siarkowego (zakładając całkowitą dwustopniową protolizę kwasu) wstawiamy do iloczynu jonowego wody (jest to oczywiście tylko bardzo dobre przybliżenie). W ten sposób otrzymuje się równanie kwadratowe, identyczne z tym wyprowadzonym dla bardzo rozcieńczonych kwasów jednozasadowych (równanie 7.36), w którym stężenie jonów H_3O^+ pochodzące z protolizy kwasu siarkowego(VI) jest dwa razy większe od jego stężenia stechiometrycznego.

Przykład 7.15. Obliczanie pH słabego kwasu wielozasadowego o małej I stałej protolizy

Obliczyć pH 0,0120 M roztworu kwasu węglowego.

Plan. Obliczenia prowadzimy w sposób uproszczony pomijając wpływ siły jonowej, iloczyn jonowy wody K_w oraz drugą stałą protolizy kwasu węglowego. Po obliczeniu stosunku c/K_{a1} podejmujemy decyzję o możliwości użycia kolejnego uproszczenia (przybliżenie stężenia równowagowego przez stężenie początkowe kwasu).

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,0120 \text{ M}$$

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartość pK_{a1} termodynamicznej stałej protolizy kwasu (dla $I=0$);

$$pK_{a1} = 6,352 \implies K_{a1} = 10^{-6,352} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

a następnie obliczamy stosunek c/K_{a1} :

$$c/K_{a1} = 0,0120 / 4,45 \cdot 10^{-7} \approx 27000$$

Na podstawie wartości $c/K_{a1} \geq 500$ w obliczeniach możemy bezpiecznie korzystać ze wzoru przybliżonego 7.21:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0120} = 7,3045 \cdot 10^{-4}$$

Dla siły jonowej $I = 0$ aktywność jonów oksoniowych jest w przybliżeniu równa ich stężeniu, a więc:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(7,3045 \cdot 10^{-4}) = 4,14$$

Odpowiedź. Kwas węglowy o stężeniu 0,0120 M wykazuje $\text{pH} = 4,14$.

Przykład 7.16. Obliczanie pH słabego kwasu wielozasadowego o względnie dużej wartości pierwszej stałej protolizy K_{a1} .

Obliczyć pH 0,0400 M roztworu kwasu szczawiowego.

Plan. Obliczenia prowadzimy w sposób uproszczony pomijając K_w oraz drugą stałą protolizy kwasu szczawiowego.

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartość pK_{a1} termodynamicznej stałej protolizy kwasu (dla $I=0$). Obliczenia wykonujemy przy użyciu równania kwadratowego (7.23).

$$pK_{a1} = 1,252 \implies K_{a1} = 10^{-1,252} = 5,60 \cdot 10^{-2}$$

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

Sensownym chemicznie rozwiązaniem tego równania jest:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4 \cdot K_{a1} \cdot c}}{2} = \frac{-5,60 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(3,133 \cdot 10^{-3}) + 4 \cdot 5,60 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0400}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01993$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,0445) = 1,71$$

Odpowiedź. Kwas szczawiowy o stężeniu 0,0400 M wykazuje $\text{pH} = 1,71$ (ew. korekta uwzględniająca wpływ siły jonowej podwyższa wartość pH o około 0,02 jednostki pH).

Przykład 7.17. Obliczanie pH kwasu siarkowego(VI)

Obliczyć pH 0,0300 M roztworu kwasu siarkowego(VI).

Plan. W obliczeniach zakładamy pełną protolizę kwasu siarkowego(VI) na I stopniu protolizy. Obliczenia prowadzimy w oparciu o równanie kwadratowe. Jedynym uproszczeniem jest pominięcie równowagi autoprotolizy wody K_w .

Rozwiązanie. Z tablic odczytujemy wartość pK_{a2} stężeniowej stałej protolizy kwasu (dla $I=0,05$ – to założenie wynika z naszej wiedzy o całkowitej protolizie kwasu na I stopniu protolizy i częściowej na drugim – gdyby zadanie liczyć iteracyjnie, to obliczenia zakończyłyby się przy sile jonowej około 0,065 M):

$$pK_{a2} = 1,652 \implies K_{a1} = 10^{-1,652} = 2,23 \cdot 10^{-2}$$

Tę stałą podstawiamy do wzoru:

$$K_{2(H_2SO_4)} = \frac{([H_3O^+] - c) \cdot [H_3O^+]}{2 \cdot c - [H_3O^+]}$$

Otrzymując równanie kwadratowe, którego sensownym chemicznie rozwiązaniem jest:

$$[H_3O^+] = \frac{c - K_2 + \sqrt{c^2 + 6 \cdot K_2 \cdot c + K_2^2}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0,0300 - 2,23 \cdot 10^{-2} + \sqrt{0,0900 + 6 \cdot 2,23 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0300 + 4,97 \cdot 10^{-4}}}{2} = 0,0406$$

$$pH = -\log(f_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]) = -\log(0,8284 \cdot 0,0406) = 1,47$$

Odpowiedź. Kwas siarkowy(VI) o stężeniu 0,0300 M wykazuje $pH = 1,47$.

Zadania do Rozdziału 7 – Kwasy i Zasady

Uwaga – oznaczenie [I] za numerem zadania oznacza wskazanie na konieczność liczenia zadania z uwzględnieniem wpływu siły jonowej. W odpowiedziach do tych zadań podano dodatkowo (w nawiasach pismem pochylonym) wyniki obliczeń z pominięciem wpływu siły jonowej, jeśli wyraźnie się różnią od prawidłowych wyników.
W zadaniu 7.55 w nawiasie (bez kursywy) dla porównania podano wartość otrzymaną z rozwiązania przy pomocy pełnego równania kwadratowego.

- 7.1. Obliczyć siłę jonową 0,200 M roztworu KNO_3 .
- 7.2. Zmieszano $50,0 \text{ cm}^3$ 0,200 M CaCl_2 z $150,0 \text{ cm}^3$ 0,300 M KCl . Obliczyć siłę jonową tego roztworu.
- 7.3. W 250 cm^3 roztworu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ znajduje się 0,0800 mola tego związku. Obliczyć siłę jonową tego roztworu.
- 7.4. Obliczyć siłę jonową dla hipotetycznego związku jonowego A_5B_3 o stężeniu 0,0100 M.
- 7.5. Siła jonowa roztworu chloranu(VII) magnezu wynosi 0,180 M. Jakie jest stężenie $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ w tym roztworze?
- 7.6. W roztworze zawierającym identyczne stężenia molarne CaCl_2 i KCl siła jonowa wynosi 0,600 M. Jakie jest stężenie jonów chlorkowych w tym roztworze?
- 7.7. Zmieszano $20,0 \text{ cm}^3$ 0,500 M roztworu NH_4Cl i $80,0 \text{ cm}^3$ 0,100 M roztworu KOH . Obliczyć siłę jonową tego roztworu pomijając udział pochodzący od dysocjacji słabego elektrolitu.
- 7.8. W wyniku zmieszania $50,0 \text{ cm}^3$ 0,180 N K_3PO_4 oraz $50,0 \text{ cm}^3$ 0,0900 N H_2SO_4 otrzymano roztwór buforowy. Obliczyć siłę jonową tego roztworu pomijając udziały pochodzące od dysocjacji słabych elektrolitów.
- 7.9. Roztwór o bardzo małej sile jonowej wykazuje $\text{pH} = 5,30$. Jakie jest stężenie jonów OH^- w tym roztworze?
- 7.10. Roztwór o bardzo małej sile jonowej wykazuje $\text{pOH} = 4,70$. Jakie jest stężenie jonów H_3O^+ w tym roztworze?
- 7.11. [I] Roztwór o sile jonowej 0,100 M wykazuje $\text{pH} = 4,50$. Jakie jest stężenie jonów OH^- w tym roztworze?
- 7.12. Roztwór o sile jonowej 0,050 M wykazuje $\text{pOH} = 4,74$. Jakie jest pH tego roztworu?
- 7.13. Ile wynosi pH roztworu, w którym stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ jest 100 razy większe od stężenia jonów OH^- ?
- 7.14. Obliczyć pH roztworu, w którym stężenie jonów wodorotlenkowych OH^- jest 300. razy większe od stężenia jonów H_3O^+ .
- 7.15. Obliczyć pOH roztworu, w którym stężenie jonów wodorotlenkowych OH^- jest 600. razy mniejsze od stężenia jonów H_3O^+ .
- 7.16. Ile wynosi pOH roztworu, w którym stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ jest 200. razy mniejsze od stężenia jonów OH^- ?
- 7.17. [I] Obliczyć stężenie jonów wodorotlenkowych OH^- w roztworze o $\text{pH}=5,70$ wykazującym siłę jonową 0,050 M.
- 7.18. [I] Obliczyć pH roztworu o sile jonowej 0,100 M w którym stężenie jonów wodorotlenkowych OH^- jest 500. razy większe od stężenia jonów oksoniowych H_3O^+ .
- 7.19. [I] Obliczyć stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ w roztworze o $\text{pOH}=8,70$ wykazującym siłę jonową 0,050 M.

- 7.20. [I] Obliczyć pH roztworu o sile jonowej 0,150 M w którym stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ jest 800 razy większe od stężenia jonów wodorotlenkowych OH^- .
- 7.21. Obliczyć stopień protolizy 0,200 molowego roztworu amoniaku NH_3 .
- 7.22. Obliczyć stopień protolizy 0,0030 molowego roztworu kwasu azotowodorowego HN_3 .
- 7.23. Jaki jest stopień protolizy 0,0020 molowego roztworu metyloaminy CH_3NH_2 ?
- 7.24. Jaki jest stopień protolizy 0,0030 molowego roztworu dimetyloaminy $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$?
- 7.25. Obliczyć stężenie molowe roztworu kwasu mrówkowego HCOOH , którego stopień protolizy wynosi 0,030.
- 7.26. Obliczyć stężenie molowe roztworu kwasu benzoowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, którego stopień protolizy wynosi 0,25.
- 7.27. O Jakie powinno być stężenie molowe kwasu octowego CH_3COOH , aby w roztworze wodnym jego stopień protolizy wynosił 0,35?
- 7.28. Jakie powinno być stężenie molowe dimetyloaminy $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, aby w roztworze wodnym jej stopień protolizy wynosił 25,0 %?
- 7.29. Obliczyć stopnie protolizy kwasu mrówkowego HCOOH w roztworach o stężeniu 0,100 M oraz $1,00 \cdot 10^{-3}$ M.
- 7.30. Jaki są stopnie protolizy amoniaku w roztworach o stężeniach 0,080 M oraz $8,0 \cdot 10^{-4}$ M.
- 7.31. Ile cm^3 wody należy odparować z 300 cm^3 0,100 M roztworu kwasu benzoowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, aby stopień protolizy tego kwasu w roztworze zmniejszył się 3,00 razy?
- 7.32. Do $50,0 \text{ cm}^3$ 0,020 M kwasu octowego CH_3COOH dodano 450 cm^3 wody. Obliczyć, ile razy wzrósł stopień protolizy kwasu octowego po jego rozcieńczeniu.
- 7.33. Do $150,0 \text{ cm}^3$ 0,0200 M azotowodorowego HN_3 dodano 350 cm^3 wody. Obliczyć, ile razy wzrósł stopień protolizy kwasu azotowodorowego po jego rozcieńczeniu.
- 7.34. Jaki jest stopień protolizy słabego kwasu jednoprotonowego, którego stężenie jest równe jego stałej protolizy, a w obliczeniach można pominąć autoprotolizę wody oraz wpływ siły jonowej?
- 7.35. Jakie jest stężenie jonów OH^- w 0,100 molowym roztworze metyloaminy $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?
- 7.36. Stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ w pewnym roztworze wynosi $4,00 \cdot 10^{-3}$ M. Obliczyć pOH roztworu oraz stężenie jonów wodorotlenkowych OH^- w tym roztworze.
- 7.37. Stężenie jonów wodorotlenowych OH^- w pewnym roztworze wynosi $2,50 \cdot 10^{-4}$ M. Obliczyć pH roztworu oraz stężenie jonów hydroniowych H_3O^+ w tym roztworze.
- 7.38. Obliczyć pH 0,0040 M roztworu kwasu solnego.
- 7.39. Obliczyć pH roztworu zawierającego 31,5 mg kwasu azotowego(V) w 250 cm^3 roztworu.
- 7.40. Obliczyć pH roztworu zawierającego 10,0 mg NaOH w 200 cm^3 roztworu.
- 7.41. Obliczyć pOH roztworu zawierającego 25,2 mg kwasu azotowego(V) w 200 cm^3 roztworu.
- 7.42. $5,00 \text{ cm}^3$ 0,0500 M kwasu solnego rozcieńczono czterdziestokrotnie. Obliczyć pH rozcieńczonego roztworu.
- 7.43. Ile dm^3 wody (z dokładnością do $0,5 \text{ dm}^3$) należy dodać do $5,00 \text{ cm}^3$ 19,67 % roztworu kwasu solnego o gęstości $1,098 \text{ kg/dm}^3$, aby otrzymać roztwór o pH 3,00.
- 7.44. [I] 0,0500 M kwas solny rozcieńczono pięćset tysięcy razy. O ile wzrosło pH tego roztworu (z dokładnością do 0,01 jednostki).
- 7.45. [I] 0,0500 M kwas solny rozcieńczono czterystukrotnie. O ile zmalało pOH tego roztworu (z dokładnością do 0,01 jednostki).
- 7.46. Stopień dysocjacji w 0,0100 M roztworze jednoprotonowego słabego kwasu wynosi 0,0159. Wyprowadź wzór do obliczania pH tego roztworu (bez uwzględnienia autoprotolizy wody).

- 7.47. Jaki jest stopień protolizy zasadowej (dysocjacji) słabej zasady, której stężenie jest dwa razy większe od jej stałej dysocjacji, jeżeli w obliczeniach można pominąć autodysocjację wody?
- 7.48. [I] Oblicz pH 0,0100 M roztworu kwasu solnego zawierającego jednocześnie w roztworze 0,140 M KNO_3 .
- 7.49. [I] Oblicz pH 0,120 M kwasu octowego zawierającego w roztworze równocześnie 0,200 M KCl .
- 7.50. Ile dm^3 wody (z dokładnością do 0,5 dm^3) należy dodać do 6,00 cm^3 24,68 % roztworu amoniaku o gęstości 0,908 kg/dm^3 , aby otrzymać roztwór o pH 10,00. Założyć, że gęstość rozcieńczonego roztworu wynosi 1,000 g/cm^3 .
- 7.51. [I] Gęstość 26,83 % roztworu KOH wynosi 1,255 kg/dm^3 . Obliczyć pH roztworu otrzymanego po rozcieńczeniu 8,33 cm^3 tego roztworu do objętości 1,00 dm^3 zakładając, że gęstość rozcieńczonego roztworu wynosi 1,000 g/cm^3 .
- 7.52. Jaki jest pH roztworu słabej zasady, jeśli znane są: stała protolizy kwasowej jej sprzężonego kwasu oraz stopień protolizy zasady? Przy wyprowadzaniu wzoru pominąć autoprotolizę wody oraz wpływ siły jonowej.
- 7.53. Podaj wzór do obliczania pOH roztworu jednoprotonowego słabego kwasu, jeśli znane są: stała protolizy kwasu oraz stopień protolizy kwasu w roztworze. Przy wyprowadzaniu wzoru pominąć autoprotolizę wody oraz wpływ siły jonowej.
- 7.54. pH 2,60 % roztworu kwasu chlorooctowego ClCH_2COOH wynosi 1,71. Oblicz stałą protolizy tego kwasu. Przyjąć, że gęstość roztworu tego kwasu wynosi 1,00 kg/dm^3 .
- 7.55. pH 0,500 M roztworu pewnej aminy wynosi 12,15. Obliczyć stałą protolizy K_b tej aminy.
- 7.56. pH roztworu amoniaku wynosi 10,20. Oblicz stężenie molowe jonów OH^- oraz stężenie całkowite amoniaku w tym roztworze.
- 7.57. Ile cm^3 wody należy dodać do 5,00 cm^3 19,67 % roztworu amoniaku o gęstości 0,924 kg/dm^3 , aby otrzymać roztwór o pH 11,15.
- 7.58. Do 30,0 cm^3 roztworu kwasu octowego CH_3COOH o pH 3,20 dodano 90,0 cm^3 wody. Oblicz pH roztworu po rozcieńczeniu.
- 7.59. [I] Do 20,0 cm^3 roztworu kwasu octowego CH_3COOH o pH 3,30 dodano 80,0 cm^3 0,125 M roztworu KNO_3 . Oblicz pH roztworu po zmieszaniu.
- 7.60. Do 20 cm^3 roztworu kwasu mrówkowego HCOOH o pH 2,20 dodano 30 cm^3 roztworu kwasu mrówkowego o pH 2,50. Oblicz pH otrzymanego roztworu.
- 7.61. Zmieszano 30,0 cm^3 0,200 M roztworu kwasu octowego CH_3COOH z 30,0 cm^3 roztworu kwasu octowego o nieznanym stężeniu. Obliczyć, jakie było nieznanne stężenie kwasu, jeśli pH otrzymanego roztworu wynosi 2,07.
- 7.62. Obliczyć pH 0,0500 M roztworu kwasu fosforowego(V).
- 7.63. Obliczyć pH 0,1500 M roztworu kwasu fosforowego(V).
- 7.64. Obliczyć pH 0,150 M roztworu kwasu szczawowego $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- 7.65. Obliczyć pH $1,00 \cdot 10^{-4}$ M roztworu kwasu siarkowego(VI).
- 7.66. [I] Obliczyć pH 0,100 M roztworu kwasu siarkowego(VI).
- 7.67. [I] Obliczyć pH roztworu zawierającego 1,274 g kwasu siarkowego(VI) oraz 3,737 g azotanu(V) potasu w 500 cm^3 roztworu.
- 7.68. Obliczyć pH 0,0800 M roztworu siarkowodoru H_2S .
- 7.69. [I] Obliczyć pH 0,100 M roztworu siarkowodoru H_2S w 0,100 M roztworze KCl .
- 7.70. Obliczyć pH 0,100 M kwasu węglowego H_2CO_3 .
- 7.71. [I] Obliczyć pH 0,150 M kwasu węglowego H_2CO_3 zawierającego równocześnie 0,100 M KNO_3 .

Odpowiedzi

- 7.1. 0,200;
7.3. 2,88;
7.5. 0,0600;
7.7. 0,100;
7.9. $2,00 \cdot 10^{-9}$ M;
7.11. $3,95 \cdot 10^{-10}$ M ($I=0, 3,16 \cdot 10^{-10}$ M);
7.13. 6,00;
7.15. 8,39;
7.17. $I=0,050, 6,00 \cdot 10^{-9}$ M ($I=0, 5,01 \cdot 10^{-9}$ M);
7.19. $I=0,050, 8,75 \cdot 10^{-6}$ M ($I=0, 6,05 \cdot 10^{-6}$ M);
7.21. $9,36 \cdot 10^{-3}$;
7.23. 0,37;
7.25. 0,20;
7.27. $9,3 \cdot 10^{-5}$;
7.29. 0,0424, 0,343;
7.31. 267;
7.33. 1,80;
7.35. $6,39 \cdot 10^{-3}$;
7.37. 10,40, $4,00 \cdot 10^{-11}$;
7.39. 2,70;
7.41. 11,30;
7.43. $29,5 \text{ dm}^3$;
7.45. 2,52;
7.47. 0,500;
7.49. $I=0,200,2,84$;
7.51. $I \approx 0,050,12,78$;
7.53. $-\log(K_w \cdot \alpha \cdot K_a^{-1} \cdot (1-\alpha)^{-1})$;
7.55. $3,99 \cdot 10^{-4}$ ($4,11 \cdot 10^{-4}$);
7.57. 459;
7.59. $I=0,100, 3,61$;
7.61. 8,08;
7.63. $I=0, 1,53$;
7.65. 3,70;
7.67. $I=0,100, 1,50$;
7.69. $I=0,100, 3,98$;
7.71. $I=0,100, 3,58$;
- 7.2. 0,375;
7.4. 0,600;
7.6. 0,450;
7.8. 0,128;
7.10. $5,01 \cdot 10^{-10}$ M;
7.12. 9,26;
7.14. 8,24;
7.16. 5,85;
7.18. $I=0,100, 8,35$;
7.20. $I=0,150, 5,65$ ($I=0; 5,55$);
7.22. 0,077;
7.24. 0,31;
7.26. $7,7 \cdot 10^{-4}$;
7.28. $4,9 \cdot 10^{-3}$;
7.30. 0,015, 0,14;
7.32. 3,06;
7.34. $(\sqrt{5}-1)/2 = 0,618$;
7.36. 11,60, $2,5 \cdot 10^{-12}$;
7.38. 2,40;
7.40. 11,10;
7.42. 2,90;
7.44. $I_1=0,05, I_2=0, \Delta\text{pH}=5,41$;
7.46. $-\log(K_a \cdot (1-\alpha)/\alpha)$;
7.48. $I=0,150, 2,11$; ($I=0, 2,00$)
7.50. 128 dm^3 ;
7.52. $-\log[K_a \cdot \alpha/(1-\alpha)]$;
7.54. $1,49 \cdot 10^{-3}$;
7.56. $1,58 \cdot 10^{-4}, 1,59 \cdot 10^{-3}$;
7.58. 3,51;
7.60. 2,33;
7.62. 1,81;
7.64. 1,17 ($I \approx 0,050, 1,19$);
7.66. 1,03;
7.68. 4,05;
7.70. 3,68;

7.8. Roztwory buforowe

Roztworami buforowymi (albo buforami) nazywamy roztwory zachowujące w przybliżeniu stałą wartość pH podczas dodawania do nich niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad albo podczas rozcieńczania ich wodą (czyli są to roztwory wykazujące właściwości stabilizacji pH), np.: jeśli do 1 dm³ wody dodamy 0,1 mola mocnego kwasu to pH roztworu zmaleje około 6 jednostek; ta sama ilość moli kwasu dodana do 1 dm³ buforu octanowego zawierającego po 0,2 mola kwasu octowego i octanu sodu spowoduje zmianę pH o około 0,5 jednostki.

W terminologii Brønsteda roztwory buforowe stanowią **mieszaninę słabych protolitów oraz ich sprzężonych partnerów** (oba składniki sprzężonej pary mogą być jonami) czyli składnikami takich roztworu mogą być:

1. mieszanina słabego kwasu i sprzężonej z tym kwasem zasady, np. kwas octowy–anion octanowy,
2. mieszanina słabej zasady i sprzężonego z tą zasadą kwasu, np. amoniak–kation amonu.

Powyższy podział zrobiono tylko po to by pokazać podobieństwo pomiędzy terminologią Brønsteda i Arrheniusa. Używając terminologii wcześniejszej (Arrheniusa) – roztwory buforowe są mieszaniną słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą lub słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem.

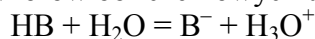
Roztwory buforowe można sporządzać na kilka sposobów:

1. mieszanie (stałych lub ciekłych) składników i rozpuszczenie ich w określonej ilości wody (zazwyczaj sporządzamy roztwór buforowy w kolbie miarowej, a więc dodajemy wody do określonej objętości),
2. mieszanie określonych objętości dwóch roztworów zawierających znane stężenia składników roztworu buforowego,
3. niekompletne reakcje zobojętniania słabych kwasów przez mocne zasady lub słabych zasad przez mocne kwasy,
4. reakcje wypierania słabych kwasów z ich soli przez mocne kwasy lub słabych zasad z ich soli przez mocne zasady.

We wszystkich przypadkach należy obliczyć końcowe stężenia składników roztworów i policzyć siłę jonową roztworów uwzględniając wszystkie mocne elektrolity w roztworze.

Działanie roztworu buforowego polega na równowagowym procesie przenoszenia protonu z kwasu na sprzężoną z nim zasadę. Dobierając odpowiednio stosunek stężeń sprzężonej pary (kwasu i zasady) możemy uzyskać określoną wartość pH roztworu, którą można obliczyć ze stałej równowagi protolizy kwasu Brønsteda wchodzącego w skład tego roztworu.

Jeśli większą wartość od stałej protolizy K_b zasady Brønsteda B^- ma stała protolizy K_a kwasu HB to do wyprowadzenia wzorów obliczeniowych używamy stałej protolizy kwasu.



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]}{[HB]}$$

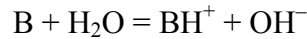
Z tego wyrażenia można wyprowadzić wzór na stopień dysocjacji słabego kwasu wobec wspólnego jonu lub obliczyć stężenie jonu oksoniowego H_3O^+ (a dalej pH roztworu). Stężenia równowagowe kwasu Brønsteda $[HB]$ i sprzężonej z nim zasady $[B^-]$ przybliżamy ich stężeniami początkowymi c_{HB} i c_{B^-} (efekt wspólnego jonu powoduje, że błąd tego przybliżenia jest znikomy). W obliczeniach zawsze pomijamy równowagę autoprotolizy wody, nawet gdy pH roztworu buforowego jest bardzo bliskie 7.

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{HB}}} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]} = \frac{K_a}{[\text{B}^-]} \approx \frac{K_a}{c_{\text{B}^-}} \quad (7.45)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \approx K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}^-}} \quad (7.46)$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}^-}}\right) \quad (7.47)$$

Jeśli w roztworze buforowym stała protolizy K_b zasady Brønsteda B ma większą wartość od stałej protolizy K_a kwasu HB^+ to do wyprowadzenia wzorów obliczeniowych używamy stałej protolizy zasady.



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{B}}} \approx \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{K_b}{[\text{BH}^+]} \approx \frac{K_b}{c_{\text{HB}^+}} \quad (7.48)$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \approx K_a \cdot \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}} \quad (7.49)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \approx K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}^+}}{c_{\text{B}}} \quad (7.50)$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}^+}}{c_{\text{B}}}\right) \quad (7.50)$$

Na podstawie wzorów do obliczania stopnia protolizy słabych elektrolitów w roztworach buforowych (7.45) i (7.48) można stwierdzić, że w tym przybliżeniu stopnie protolizy kwasów i zasad w roztworach buforowych praktycznie nie zależą od ich stężeń, a zależą od stężeń ich sprzężonych partnerów. Porównując wzory do obliczania stopnia protolizy słabych kwasów i zasad bez obecności wspólnego jonu i w jego obecności można stwierdzić, że w pierwszym przypadku zależy on od pierwiastka z K/c , a w drugim – od stosunku K/c w pierwszej potęgze.

Roboczy zakres skutecznego działania roztworu buforowego wynosi około ± 1 jednostki pH w pobliżu $\text{p}K_a$, co odpowiada zakresowi stosunków stężeń kwasu do sprzężonej z nim zasady od 1:10 do 10:1. Biochemicy używając niezbyt stężonych roztworów buforowych (o sumarycznym stężeniu składników roztworu buforowego w granicach 0,05÷0,1 M) zawężają ten przedział do około $\pm(0,7\div 0,8)$ jednostki pH, co odpowiada zakresowi stosunków stężeń kwasu do sprzężonej z nim zasady od około 1:5 do 5:1.

Obliczenia dla roztworów buforowych wykonuje się w następujących etapach:

1. **Obliczenie stężeń obu składników w roztworze** (kwasu Brønsteda oraz sprzężonej z nim zasady) z uwzględnieniem ewentualnych reakcji chemicznych zachodzących w roztworze oraz rozcieńczenia (czasem warunki zadania są tak sformułowane, że ten etap można pominąć).
2. **Obliczenie siły jonowej** roztworu pochodzącej od elektrolitów mocnych tworzących roztwór buforowy oraz ewentualnych mocnych elektrolitów nie posiadających wspólnych jonów z układem buforowym – **siła jonowa jest sumą sił jonowych wszystkich mocnych elektrolitów obecnych w roztworze**. W niewielkiej części na początku obliczeń zadań nie można określić siły jonowej – w takim przypadku liczymy zadanie stosując termodynamiczną stałą protolizy (dokładniejsze wyniki dla tych zadań można uzyskać metodą iteracyjną).

3. Dla tak obliczonej siły jonowej należy odczytać z tabeli odpowiednie wartości stężeniowej stałej protolizy (lub stałej termodynamicznej, jeśli siła jonowa $I \leq 0,025$ M) oraz współczynnika aktywności jonów H_3O^+ . Stałe protolizy kwasów Brønsteda podano w tabeli jako wartości pK_a ($K_a = 10^{-\text{pK}_a}$). W zadaniach kontrolnych najczęściej stężenia elektrolitów będą tak dobrane, aby wartość siły jonowej pokrywała się z punktami w tabeli (jeżeli siła jonowa nie będzie dokładnie odpowiadała wartościom z tabeli, bierzemy z tabeli wartości najbliższe – tylko w kilku zadaniach przeznaczonych dla dociekliwych studentów podano również odpowiedź uwzględniającą interpolację liniową wartości pK stałych stężeniowych i współczynnika aktywności jonów oksoniowych dla faktycznych wartości sił jonowych; efekt interpolacji poprawi wartość pH zaledwie o kilka setnych jednostki). Do obliczania stopnia protolizy (dysocjacji) słabego elektrolitu w roztworze buforowym współczynnik aktywności jonów H_3O^+ nie jest potrzebny. Natomiast w przypadku obliczania stopnia protolizy zasady należy obliczyć stałą protolizy zasadowej K_b . ($K_a \cdot K_b = K_w$).
4. Stężeniowa stała protolizy kwasu K_a pozwala obliczyć równowagowe stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ . Aktywność jonów H_3O^+ otrzymuje się mnożąc stężenie jonów oksoniowych przez współczynnik aktywności dla danej siły jonowej ($\{\text{H}_3\text{O}^+\} = f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$); następnie pozbywamy się jednostek z wyrażenia logarytmowanego (przez dzielenie $\{\text{H}_3\text{O}^+\}$ przez aktywność jednostkową $\{1\}$ – **praktycznie oznacza to pozostawienie liczbowej wartości stężenia molowego**), a po obliczeniu logarytmu aktywności i zmianie znaku (co wynika z definicji pH), otrzymujemy poszukiwaną wartość **pH** roztworu buforowego.
5. Prawie wszystkie zadania dotyczące roztworów buforowych liczymy **przy uproszczeniu zakładającym, że równowagowe stężenia kwasu i zasady są równe ich stężeniom bilansowym**. Jest to uproszczenie zupełnie wystarczające dla wszystkich kwasów o $\text{pK}_a > 2$. Dopiero poniżej tej wartości pK_a należy uwzględniać w obliczeniach stężenia równowagowe.

Sposób liczenia pH roztworu buforowego można przedstawić jednym ogólnym wzorem dla wszystkich roztworów buforowych (z wyjątkiem tych wymienionych powyżej w punkcie 5).

$$\text{pH} = -\log \left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_a \cdot \frac{[\text{kwas Brønsteda}]}{[\text{zasada Brønsteda}^*]} \right)$$

Wyniki obliczeń stopnia protolizy (dysocjacji) słabego elektrolitu w roztworze buforowym z uwzględnieniem lub bez uwzględnienia wpływu siły jonowej mogą różnić się od siebie nawet o kilkadziesiąt procent. Uwzględnienie wpływu siły jonowej zawsze zwiększa stopień dysocjacji. Powyższe uwagi dotyczą siły jonowej nie przekraczającej 1 M oraz przypadków, kiedy w roztworze buforowym można, bezpiecznie dla jakości obliczeń, pominąć inne równowagi.

Wyniki obliczeń pH roztworów buforowych zawierających tylko elektrolity typu 1-1 przeprowadzone przy użyciu termodynamicznej stałej protolizy kwasu bez uwzględnienia wpływu siły jonowej nie powinny różnić się więcej niż 0,2 jednostki pH od wyników z uwzględnieniem tego wpływu. Jeśli składnikami roztworu buforowego są elektrolity innych typów – błąd pH może być dużo większy – tym większy im większa jest siła jonowa (dla niezbyt stężonych roztworów buforów fosforanowych pominięcie wpływu siły jonowej daje błąd pH około 0,5 jednostki).

W przypadku przeliczania zadań z różnych zbiorów nie uwzględniających wpływu siły jonowej na pH roztworu należy zadania policzyć ze stałą termodynamiczną i sprawdzić odpowiedź, a następnie przeliczyć je ze stałymi stężeniowymi (zgodnie ze stosowanymi

w tym skrypcie zasadami). W ten sposób, wiedząc w jakim mniej więcej zakresie wyniki mogą się różnić od siebie (patrz poprzedni akapit) można doskonalić swoje obliczenia nie licząc zadań z tego skryptu.

Zakres skutecznego działania roztworu buforowego wiąże się z właściwością roztworu buforowego nazywaną **pojemnością buforową** (lub buforującą). Powszechnie stosowana praktyczna definicja pojemności buforowej – **liczba moli mocnego kwasu lub zasady dodana do 1 dm³ roztworu buforowego wywołująca zmianę pH o jedną jednostkę** - kłóci się istotnie z logiką jej matematycznego wyprowadzenia (Kolthoff w 1937 roku odróżniał pojemność buforową wyrażoną powyższą definicją od **indeksu buforu** (buffer index) przedstawionego wzorem wyprowadzonym przez Van Slyke'a w 1922 roku – obliczenia wg powyższej definicji i wzoru Van Slyke'a dają zbieżne wyniki tylko przy dodaniu do roztworu buforowego bardzo małych ilości kwasu lub zasady). Jeśli zdefiniujemy roztwór buforowy jako mieszaninę kwasu **HB** (o stałej protolizy **K_a**) i jego soli zawierającej sprzężoną z tym kwasem zasadę **B⁻** o sumarycznym stężeniu obu składników roztworu **c = [HB] + [B⁻]**, to jego pojemność buforową **β** definiujemy różniczkowo jako stosunek liczby moli jednoprotonowego mocnego kwasu lub jednoprotonowej zasady **d(C)** dodanej do roztworu buforowego do wywołanej tym dodatkiem zmiany pH **d(pH)**, czyli przy zmianach dążących do zera:

$$\beta = \frac{d(C)}{d(pH)} = 2,303 \cdot \left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{K_a \cdot c \cdot [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2} \right) \quad (7.51)$$

Z matematycznego określenia pojemności buforowej wynika, że zmienia się ona w przybliżeniu wprost proporcjonalnie do sumy stężeń składników roztworu buforowego. Ta funkcja matematyczna posiada maksimum wynoszące **0,575·c** przy stosunku **[HA]/[A⁻] = 1** w punkcie, w którym **pH = pK_a**. Przy wartości pH różniącej się o ± 1 od od pK_a roztwór buforowy zachowuje jeszcze około 30 % swojej maksymalnej pojemności buforowej.

Powyższy wzór jest zupełnie nieprzydatny do obliczeń zmiany pH roztworu buforowego wywołanej dodaniem do niego niewielkich ilości mocnego kwasu lub zasady. Zadania te można policzyć zakładając, że **mocny kwas lub zasada całkowicie przereagują z odpowiednim składnikiem roztworu buforowego** zmieniając stosunek stężeń kwasu Brønsteda i sprzężonej z nim zasady – czyli należy obliczyć stochiometrię reakcji zobojętniania jednego ze składników roztworu buforowego, skorygować stężenia składników z ewentualnym uwzględnieniem zmiany objętości oraz siły jonowej (jeśli zachodzi taka potrzeba).

Przykład 7.18. Obliczanie stopnia dysocjacji kwasu Brønsteda w roztworze buforowym

Zmieszano 50,0 cm³ 0,500 M roztworu kwasu mrówkowego HCOOH, 100 cm³ 0,250 M mrówczanu potasu HCOOK oraz 350 cm³ wody. Jaki jest stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w tym roztworze?

Plan. Obliczamy stężenia składników roztworu buforowego w końcowej objętości, a następnie stopień protolizy kwasowej (dysocjacji kwasu)

Rozwiązanie. Obliczamy końcowe stężenia korzystając ze wzoru $c_1 V_1 = c_k V_k$:

$$\begin{aligned} V_2 &= 50 + 100 + 350 = 500 \text{ cm}^3 \\ c(\text{HCOOH}) &= 50,0 \times 0,500 / 500 = 0,0500 \text{ M} \\ c(\text{HCOOK}) &= 100 \times 0,250 / 500 = 0,0500 \text{ M} \end{aligned}$$

Aby znaleźć wartość warunkowej stałej dysocjacji kwasu mrówkowego obliczamy siłę jonową roztworu wynikającą z obecności mocnego elektrolitu w tym roztworze:

$$I = 1/2 \cdot \sum c_i Z_i^2 = 1/2 (1 \times 0,0500 + 1 \times 0,0500) = 0,050 \text{ M}$$

Dla tej wartości siły jonowej znajdujemy w tablicach wartość pK_a stałej protolizy kwasu mrówkowego, z której obliczamy K_a

$$K_a = 10^{-pK_a} = 2,72 \cdot 10^{-4}$$

którą wykorzystujemy do dalszych obliczeń.

Obliczenie stopnia dysocjacji w tym zadaniu można zrobić na dwa równoważne sposoby:

- Przekształcić wyrażenie na warunkową stałą dysocjacji, tak by otrzymać stosunek $[H_3O^+]/[HCOOH]$, który jest przybliżonym stopniem dysocjacji (dla roztworów buforowych błąd wynosi nie więcej niż kilka promili)

$$\alpha \approx \frac{K_a}{[HCOO^-]} = \frac{2,72 \cdot 10^{-4}}{0,0500} = 5,44 \cdot 10^{-3}$$

lub

- Obliczyć stężenie jonu oksoniowego w roztworze buforowym, a otrzymane stężenie podstawić do wzoru definiującego stopień protolizy.

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HCOOH]}{[HCOO^-]} = 2,72 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,0500}{0,0500} = 2,72 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c(HCOOH)} = \frac{2,72 \cdot 10^{-4}}{0,0500} = 5,44 \cdot 10^{-3}$$

(Gdyby użyć stałej termodynamicznej ($1,8 \cdot 10^{-4}$), stopień dysocjacji wyniósłby $3,6 \cdot 10^{-3}$ z błędem 34% względem obliczonej w tym przykładzie wartości $5,44 \cdot 10^{-3}$).

Odpowiedź. Stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w tym roztworze wynosi $5,44 \cdot 10^{-3}$.

Przykład 7.19. Obliczanie pH buforu octanowego

Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego kwas octowy o stężeniu 0,0475 M oraz octan sodu o stężeniu 0,0500 M.

Plan. Znajac stężenia składników roztworu buforowego wstawiamy je do wyrażenia na stałą protolizy kwasu octowego przekształconego względem stężenia jonu oksoniowego, następnie przeliczamy stężenie jonów H_3O^+ na aktywność, a na koniec obliczamy ujemny logarytm z wartości liczbowej aktywności jonów oksoniowych (pH) lub łączymy wszystkie etapy obliczeń w jedną operację.

Rozwiązanie Wyznaczamy siłę jonową roztworu korzystając ze wzoru Lewisa. W całości pochodzi ona od jedyne go mocnego elektrolitu obecnego w tym roztworze – octanu sodu.

$$I = 1/2 \cdot \sum c_i Z_i^2 = 1/2(0,0500 \cdot 1^2 + 0,0500 \cdot 1^2) = 0,050 \text{ M}$$

Następnie odczytujemy z tablic stałą protolizy kwasu octowego oraz współczynnik aktywności jonu oksoniowego dla tej wartości siły jonowej.

$$pK_a = 4,596 \Rightarrow K_a = 10^{-4,596} = 2,535 \cdot 10^{-5}$$

$$f_{H_3O^+} = 0,8284$$

Dalsze obliczenia można wykonać na dwa sposoby

Sposób I. Po odczytaniu z tablic stężeniowej stałej protolizy obliczamy stężenie jonów H_3O^+ .

$$[H_3O^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 2,535 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0475}{0,0500} = 2,408 \cdot 10^{-5}$$

Następnie obliczamy aktywność jonów H_3O^+ :

$$a_{H_3O^+} = f_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] = 0,8284 \cdot 2,408 \cdot 10^{-5} = 1,995 \cdot 10^{-5}$$

W ostatnim etapie obliczamy pH roztworu:

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log(1,995 \cdot 10^{-5}) = 4,70$$

Sposób II. Całość obliczeń wykonujemy w jednej operacji (umożliwiają to współczesne kalkulatory).

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}\right) \\ &= -\log\left(0,8284 \cdot 2,535 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0475}{0,0500}\right) = 4,70 \end{aligned}$$

Odpowiedź. Wskaźnik aktywności jonu oksoniowego pH dla tego roztworu wynosi **4,70**.

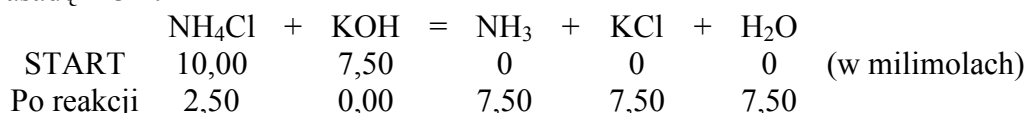
Przykład 7.20. Obliczanie pH roztworu buforowego otrzymanego w wyniku reakcji chemicznej

Zmieszano 50,0 cm³ 0,200 N roztworu NH₄Cl z 50,0 cm³ 0,150 N roztworu KOH. Oblicz pH otrzymanego roztworu.

Plan. Rozpoczynamy od przeliczenia stężeń i stechiometrii reakcji, przy czym możemy to zrobić na dwa równoważne sposoby – stechiometrię reakcji liczymy w molach (lub milimolach) albo w stężeniach molowych (bo stężenia molowe odpowiadają liczbie moli w 1 dm³ roztworu). Następnie obliczamy siłę jonową, a wszystkie potrzebne dane podstawiamy do wyrażenia obliczającego pH roztworu.

Rozwiązanie. Przeliczamy stężenia (stężenia normalne i molowe obu reagentów są sobie liczbowo równe).

1. Obliczamy liczby moli (objętość w dm³ razy stężenie) bądź milimoli (objętość w cm³ razy stężenie) i wstawiamy do zbilansowanej reakcji wypierania słabej zasady NH₃ z jej soli przez mocną zasadę KOH:



Odczynnikiem limitującym w tej reakcji jest KOH, pozostaje więc nadmiar nieprzereagowanego NH₄Cl.

Z kolei obliczamy stężenia reagentów w końcowej objętości 100 cm³

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2,50/100 = 0,0250 \text{ M}$$

$$c(\text{NH}_3) = 7,50/100 = 0,0750 \text{ M}$$

$$c(\text{KCl}) = 7,50/100 = 0,0750 \text{ M}$$

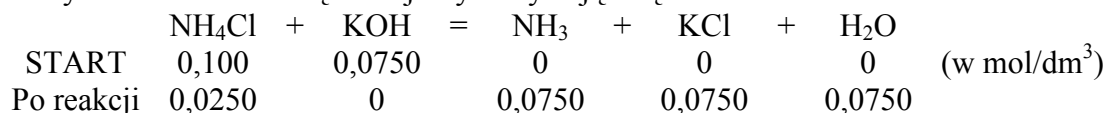
lub:

2. Przeliczamy stężenia przed reakcją do nowej objętości i wykonujemy działania na stężeniach tak jak na molach (jest to uprawnione ponieważ z definicji stężenie jest to liczba moli w 1 dm³, czyli odejmując stężenia faktycznie działamy na molach – **warunek!** – **muszą to być stężenia w końcowej objętości:**

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 50,0 \cdot 0,200/100 = 0,100 \text{ M}$$

$$c(\text{KOH}) = 50,0 \cdot 0,150/100 = 0,0750 \text{ M}$$

Obliczamy teraz stechiometrię reakcji wykorzystując stężenia molowe.



Odczynnikiem limitującym w tej reakcji jest KOH, a więc stężenie nieprzereagowanego NH₄Cl wynosi: 0,1000 – 0,0750 = 0,0250 M.

Zgodnie więc ze stechiometrią reakcji mamy po reakcji następujące stężenia:

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,100 - 0,075 = 0,025 \text{ M}$$

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{KOH}) = 0,075 \text{ M}$$

$$c(\text{KCl}) = c(\text{KOH}) = 0,075 \text{ M}$$

Obliczamy teraz siłę jonową roztworu korzystając ze wzoru Lewisa: $I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot Z_i^2$. W przypadku mieszania elektrolitów typu 1-1 siła jonowa ich mieszaniny równa się sumie stężeń obu elektrolitów:

$$I=c(\text{NH}_4\text{Cl})+c(\text{KCl})=0,100 \text{ M}$$

Etapy stechiometrii i obliczania siły jonowej stanowią podstawę do obliczeń na podstawie stężeniowej stałej równowagi (dla danej siły jonowej).

Dla tej wartości siły jonowej ($I=0,100$) odczytujemy z tablic pK_a stężeniowej stałej protolizy kwasu Brønsteda (jonu NH_4^+) oraz współczynnik aktywności kationu oksoniowego H_3O^+ .

$$pK_a = 9,032 \Rightarrow K_a = 10^{-9,032} = 9,2897 \cdot 10^{-10}$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,7903$$

Odczytane z tablic wartości oraz obliczone stężenia amoniaku i jonu amonowego wstawiamy do wzoru:

$$pH = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}\right) = -\log\left(0,7903 \cdot 9,2897 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,0250}{0,0750}\right) = \mathbf{9,61}$$

(pH obliczone bez uwzględnienia wpływu siły jonowej wynosi 9,72).

Odpowiedź. Wskaźnik aktywności jonu oksoniowego pH dla tego roztworu wynosi **9,61**.

Przykład 7.21. Obliczanie pH buforu fosforanowego otrzymanego w wyniku reakcji chemicznej oraz zmiany pH do dodania określonej ilości mocnej zasady

Do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ M}$ H_3PO_4 dodano $25,0 \text{ cm}^3$ $0,250 \text{ M}$ Na_3PO_4 . Obliczyć pH roztworu oraz określić, jak zmieni się ono po dodaniu do tego roztworu $10,0 \text{ cm}^3$ $0,150 \text{ M}$ roztworu KOH .

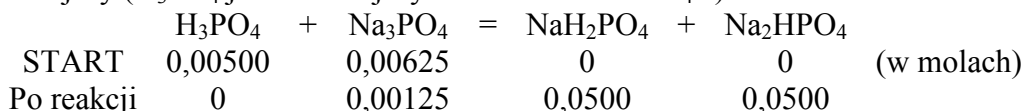
Plan. Rozpoczynamy od stechiometrii reakcji kwasu fosforowego z fosforanem trisodu (tym razem użyjemy liczby moli i objętość w dm^3). Następnie obliczymy pH tego roztworu. Po dodaniu mocnej zasady trzeba ponownie obliczyć stechiometrię reakcji. Na zakończenie obliczamy nowe pH i jego wzrost (bo po dodaniu zasady pH zawsze rośnie)

Rozwiązanie. Liczbę moli obliczamy z przekształconego wzoru definiującego stężenie molowe ($c=n/V$).

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4)=0,0500 \cdot 0,100=0,00500 \text{ [mol]}$$

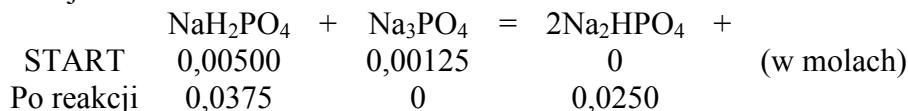
$$n(\text{Na}_3\text{PO}_4)=0,0250 \cdot 0,250=0,00625 \text{ [mol]}$$

Na tej podstawie obliczamy etapowo stechiometrię reakcji wypierania słabszego kwasu przez kwas mocniejszy (H_3PO_4 jest mocniejszym kwasem niż HPO_4^{2-}).



Reagentem limitującym w tej reakcji jest kwas fosforowy, w związku z tym pozostaje nadmiar nieprzereagowanego Na_3PO_4 w ilości: $0,00625-0,00500=0,00125$ mola

Fosforan trisodu będzie reagował dalej z NaH_2PO_4 (H_2PO_4^- jest mocniejszym kwasem niż HPO_4^{2-}) wg reakcji:



W wyniku reakcji ilość moli NaH_2PO_4 zmniejszy się do $0,00375$ ($0,00500 - 0,00125$), a ilość moli Na_2HPO_4 , która powstała w obu etapach reakcji wynosi $0,00750$ ($0,00500 + 0,00250$).

Objętość mieszaniny jest sumą objętości obu roztworów i wynosi $75,0 \text{ cm}^3$,

Obliczamy teraz końcowe stężenia oraz siłę jonową:

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=0,00375/0,0750=0,0500 \text{ (elektrolit typu 1-1; } I=c)$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=0,00750/0,0750=0,100 \text{ (elektrolit typu 2-1; } I=3 \cdot c)$$

$$I=0,0500+3 \cdot 0,100=0,350 \text{ M}$$

$$pK_a=6,557 \Rightarrow K_a=10^{-6,557}=2,773 \cdot 10^{-7}$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+)=0,7326$$

Powstaje więc typowy bufor fosforanowy, którego pH liczymy w oparciu o drugą stałą dysocjacji kwasu fosforowego.

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Po przekształceniu tego wzoru względem $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,773 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{0,0500}{0,100} = 1,387 \cdot 10^{-7}$$

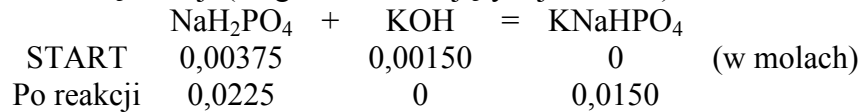
$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,7326 \cdot 1,387 \cdot 10^{-7}) = 6,99$$

(dla stałej termodynamicznej bez uwzględnienia wpływu siły jonowej $\text{pH}=7,50$)

Z kolei obliczamy liczbę moli dodanej mocnej zasady.

$$n(\text{KOH}) = 10,0 \cdot 0,150 = 0,00150$$

Obliczmy stechiometrię reakcji (reagentem limitującym jest KOH):



Po reakcji pozostało więc $0,00375 - 0,0015 = 0,00225$ mola nieprzereagowanego NaH_2PO_4 oraz

$$0,00750 + 0,00150 = 0,0090 \text{ mola } (\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KNaHPO}_4)$$

Zmieniła się objętość roztworu (do $0,0850 \text{ dm}^3$), a więc należy obliczyć nowe stężenia.

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,00225 / 0,0850 = 0,0500 \text{ (elektrolit typu 1-1; } I=c)$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KNaHPO}_4) = 0,00750 / 0,0750 = 0,100 \text{ (elektrolit typu 2-1; } I=3 \cdot c)$$

Siła jonowa roztworu wynosi $0,00225 / 0,085 + 3 \cdot 0,00900 / 0,085 = 0,344 \text{ M}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,773 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{0,00225}{0,00900} = 6,933 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\log(0,7326 \cdot 6,933 \cdot 10^{-8}) = 7,29$$

$$\Delta \text{pH} = 7,29 - 6,99 = 0,30$$

(dla stałej termodynamicznej bez uwzględnienia wpływu siły jonowej $\text{pH}=7,80$ – zmiana pH bez względu na sposób liczenia wynosi $0,30$ bo siła jonowa praktycznie nie uległa zmianie).

W tym zadaniu możemy sprawdzić obliczeniowo, że roztwory buforowe faktycznie tylko nieznacznie zmieniają pH roztworu po dodaniu pewnej ilości silnej zasady.

Odpowiedź. pH roztworu wynosi **6,99**, a po dodaniu niewielkiej ilości KOH pH wzrosło o **0,30** jednostki.

Przykład 7.22. Obliczanie składu roztworu buforowego na podstawie wartości pH oraz siły jonowej

Siła jonowa buforu amonowego o $\text{pH}=9,00$ złożonego z amoniaku i chlorku amonu wynosi $0,500 \text{ M}$. Jakie jest stężenie amoniaku i chlorku amonu w tym roztworze.

Plan. Na podstawie wartości siły jonowej obliczamy stężenie NH_4Cl , który jest jedynym mocnym elektrolitem w tym roztworze, a następnie z pH przeliczonego na stężenie jonu oksoniowego obliczamy nieznanne stężenie amoniaku.

Rozwiązanie. Na podstawie wartości siły jonowej możemy od razu określić stężenie soli oraz współczynnik aktywności jonu H_3O^+ oraz stężenie chlorku amonu..

$$c(\text{NH}_4^+) = I = 0,500 \text{ M.}$$

Współczynnik aktywności jonu H_3O^+ oraz pK_a jonu NH_4^+ odczytujemy z tabeli – $f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,7249$

$$\text{pK}_a = 8,919 \Rightarrow K_a = 1,205 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = a(\text{H}_3\text{O}^+) / f(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-9} / 0,7249 = 1,3795 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Po przekształceniu tego wzoru względem stężenia amoniaku otrzymamy:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = K'_{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,205 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{0,500}{1,3795 \cdot 10^{-9}} = 0,437$$

Licząc to zadanie ze stałą termodynamiczną otrzymujemy stężenie amoniaku o 40 % większe od otrzymanego w tym przykładzie.

Odpowiedź. Stężenie NH_3 w tym roztworze wynosi **0,437 M**, a stężenie NH_4Cl – **0,500 M**.

Istnieją roztwory buforowe oparte na względnie mocnych kwasach np. kwasie jodowym HIO_3 lub drugiej stałej dysocjacji kwasu siarkowego. W takim przypadku pH roztworu buforowego trzeba liczyć z użyciem równania kwadratowego.

Przykład 7.23. Obliczanie pH roztworu buforu wodorosiarczanowego(VI)

Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 0,200 mola KHSO_4 i 0,300 mola K_2SO_4 w $2,00 \text{ dm}^3$ roztworu.

Plan. Obliczamy stężenia składników roztworu buforowego oraz jego siłę jonową, a następnie układamy równanie kwadratowe

Rozwiązanie. Po przeliczeniu stężeń otrzymamy:

$$c(\text{KHSO}_4) = c/V = 0,200/2,00 = 0,100 \text{ M}$$

$$c(\text{K}_2\text{SO}_4) = c/V = 0,300/2,00 = 0,150 \text{ M}$$

$$I = 0,100 + 3 \cdot 0,150 = 0,550 \text{ M}$$

Dla tej siły jonowej odczytujemy z tablic wartość $\text{p}K_{a2}$ drugiej stałej stężeniowej kwasu siarkowego(VI) oraz współczynnik aktywności jonu H_3O^+

$$\text{p}K_{a2} = 1,291 \Rightarrow K_{a2} = 0,0512$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,7240$$

Wskutek dysocjacji jonu HSO_4^- jego równowagowe stężenie będzie jednak wyraźnie różnić się od stężenia soli, trzeba ten fakt uwzględnić w równaniu równowagowym i w obliczeniach.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} \cdot \frac{c_{\text{HSO}_4^-} - [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{SO}_4^{2-}} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Po przekształceniu trzymujemy równanie kwadratowe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_2 + c_{\text{SO}_4^{2-}}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_2 \cdot c_{\text{HSO}_4^-} = 0$$

z dodatnim pierwiastkiem równania:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{-K_2 - c_{\text{SO}_4^{2-}} + \sqrt{(K_2 + c_{\text{SO}_4^{2-}})^2 + 4 \cdot K_2 \cdot c_{\text{HSO}_4^-}}}{2} = \\ &= \frac{-0,212 + \sqrt{(0,212)^2 + 4 \cdot 0,0512 \cdot 0,100}}{2} = 0,01282 \end{aligned}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,7240 \cdot 0,01282 = 0,009284$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = 2,03$$

Ewentualna iteracyjna korekta uwzględniająca zmianę siły jonowej spowodowaną autoprotolizą jonu HSO_4^- obniża pH nieznacznie (mniej niż o 0,01 jednostki). Bez uwzględnienia równania kwadratowego, ale z użyciem stałej stężeniowej obliczone pH wynosi 1,61 (błąd -0,42).

Z użyciem stałej termodynamicznej (z zastosowaniem równania kwadratowego lub bez niego) obliczone wartości pH wynoszą odpowiednio 1,22 (błąd -0,79) lub 2,17 (błąd +0,14). Dla

- | | | |
|-----------|----------------|------------------|
| 14. 3,91; | 15. 10,73; | 16. 7,91; |
| 17. 9,06; | 18. 4:1, 9,34; | 19. 66,4, 6,15g; |
| 20. 0,48; | 21. 8,64; | 22. 6,47; |
| 23. 6,78; | 24. 5,93 | |

Zadania dodane (D)

Siła jonowa w roztworze buforowym

D1. W wyniku zmieszania $50,0 \text{ cm}^3$ $0,180 \text{ N}$ K_3PO_4 oraz $50,0 \text{ cm}^3$ $0,0900 \text{ N}$ H_2SO_4 otrzymano roztwór buforowy. Obliczyć siłę jonową tego roztworu pomijając udziały pochodzące od dysocjacji słabych elektrolitów.

D2. Do $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu zawierającego $0,0200$ mola siarczanu metyloamoniowego $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ oraz $0,0100$ mola KCl dodano $50,0 \text{ cm}^3$ roztworu KOH . Obliczyć siłę jonową w tym roztworze.

Stopień dysocjacji słabego elektrolitu w roztworze buforowym

D3. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu azotowodorowego HN_3 w roztworze otrzymanym przez zmieszanie równych objętości $0,300 \text{ M}$ kwasu azotowodorowego i $0,200 \text{ M}$ roztworu azydku sodu NaN_3 .

D4. W $2,00 \text{ dm}^3$ roztworu znajduje się $0,200$ mola kwasu octowego CH_3COOH , $0,100$ mola octanu potasu CH_3COONa oraz $0,100$ mola CaCl_2 . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu octowego w tym roztworze.

D5. Obliczyć stopień dysocjacji amoniaku w roztworze otrzymanym przez zmieszanie równych objętości $0,200 \text{ M}$ amoniaku i $0,100 \text{ M}$ roztworu siarczanu(VI) amonu.

D6. W $2,50 \text{ dm}^3$ roztworu znajduje się $0,250$ mola kwasu octowego CH_3COOH , $0,125$ mola octanu potasu CH_3COOK oraz $0,125$ mola KNO_3 . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu octowego w tym roztworze.

D7. W $1,50 \text{ dm}^3$ roztworu znajduje się $0,200$ mola kwasu benzoowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $0,100$ mola benzoesu potasu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$ oraz $0,200$ mola NaCl . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu benzoowego w tym roztworze.

D8. Zmieszano $150,0 \text{ cm}^3$ $2,30 \%$ roztworu kwasu mrówkowego HCOOH , $50,0 \text{ cm}^3$ $2,80 \%$ roztworu KOH i dopełniono wodą do objętości $250,0 \text{ cm}^3$. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w tym roztworze. Przyjąć, że gęstości roztworów wynoszą $1,000 \text{ kg/dm}^3$.

D9. Zmieszano $150,0 \text{ cm}^3$ $2,15 \%$ roztworu kwasu azotowodorowego HN_3 , $50,0 \text{ cm}^3$ $2,00 \%$ roztworu NaOH i dopełniono wodą do objętości $500,0 \text{ cm}^3$. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu azotowodorowego w tym roztworze. Przyjąć, że gęstości roztworów wynoszą $1,000 \text{ kg/dm}^3$.

Obliczanie pH roztworu buforowego

D10. Obliczyć pH roztworu zawierającego $0,200$ mola $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ i $0,300$ mola $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$ w $2,00 \text{ dm}^3$ roztworu.

D11. Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie $60,0 \text{ cm}^3$ $0,250 \text{ M}$ roztworu metyloaminy CH_3NH_2 , 120 cm^3 $0,150 \text{ M}$ roztworu chlorku metyloamoniowego $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ i $70,0 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ M}$ roztworu HCl .

D12. Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie $60,0 \text{ cm}^3$ $0,250 \text{ M}$ roztworu amoniaku, 120 cm^3 $0,150 \text{ M}$ roztworu chlorku amonu i $70,0 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ M}$ roztworu HCl .

D13. Zmieszano $20,0 \text{ cm}^3$ $0,800 \text{ M}$ roztworu amoniaku, $30,0 \text{ cm}^3$ $0,2667 \text{ M}$ KNO_3 oraz $30,0 \text{ cm}^3$ $0,1333 \text{ M}$ roztworu siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.

D14. W jakim stosunku objętościowym należy mieszać 0,200 M roztwór kwasu benzoowego C_6H_5COOH i 0,500 M roztwór benzoianu potasu aby otrzymać roztwór buforowy o sile jonowej 0,100 M. Obliczyć pH tego roztworu.

D15. Przez zmieszanie $0,100\text{ dm}^3$ 0,200 M roztworu dimetyloaminy $(CH_3)_2NH$ z $60,0\text{ cm}^3$ 0,1334 M HCl otrzymano roztwór buforowy. Obliczyć jego pH oraz stopień protolizy dimetyloaminy w tym roztworze.

D16. Należy sporządzić $0,200\text{ dm}^3$ buforu mrówczanowego o pH 4,20 oraz sile jonowej 0,100 M. Obliczyć objętość 0,300 M kwasu mrówkowego HCOOH oraz masę mrówczanu sodu HCOONa potrzebną do przygotowania tego roztworu.

D17. W jakim stosunku objętościowym należy mieszać 0,200 M roztwór metyloaminy i 0,150 M roztwór chlorku metyloamoniowego aby otrzymać roztwór buforowy o sile jonowej 0,100 M. Obliczyć pH tego roztworu.

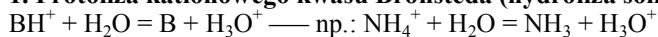
Odpowiedzi do zadań dodanych

D1. 0,128;	D2. 0,700;	D3. $I=0,100, 3,30 \cdot 10^{-4}$;
D4. $I=0,200, 6,08 \cdot 10^{-4}$;	D5. $I=0,150, 1,68 \cdot 10^{-4}$;	D6. $I=0,100, 5,56 \cdot 10^{-4}$;
D7. $I=0,200, 1,68 \cdot 10^{-3}$;	D8. $0,100, 3,11 \cdot 10^{-3}$;	D9. $I=0,050, 5,77 \cdot 10^{-4}$;
D10. $I=0,150, \text{pH}=4,26$;	D11. $I=0,100, \text{pH}=10,04$;	D12. $I=0,100, \text{pH}=8,64$;
D13. $I=0,250, \text{pH}=9,39$;	D14. $V_1:V_2=4:1, \text{pH}=3,89$;	D15. $I=0,05, \text{pH}=10,70, 8,02 \cdot 10^{-3}$;
D16. $85,5\text{ cm}^3, 1,36\text{ g}$;	D14. $V_1:V_2=1:2, \text{pH}=10,35$;	

Protolityczne równowagi w roztworach soli (hydroliza soli).

W roztworach wodnych soli zachodzą równowagowe reakcje przenoszenia protonów od kationowych kwasów Brönsteda do cząsteczek wody lub od cząsteczek wody do anionowych zasad Brönsteda. Woda spełnia więc, w zależności od rodzaju rozpuszczonej soli, rolę kwasu lub zasady, lub obie role jednocześnie. Reakcje protolizy kationowych kwasów lub anionowych zasad Brönsteda z wodą nazywano dotychczas reakcjami hydrolizy.

1. Protoliza kationowego kwasu Brönsteda (hydroliza soli słabej zasady i mocnego kwasu):



Przy założeniach, że stopień protolizy kationowego kwasu jest niewielki, oraz że można pominąć autoprotolizę wody, $[\text{B}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ oraz $[\text{BH}^+] \approx c$ (z dobrym przybliżeniem stężenie soli), a wtedy:

$$K'_a = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_a \cdot c}$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \sqrt{K'_a \cdot c})$$

lub

$$\text{pH} = 0,5 \cdot \text{p}K'_a - \log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) - 0,5 \cdot \log(c)$$

Stopień protolizy soli zawierającej kationowy kwas Brönsteda wynosi:

$$\beta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{[\text{B}]}{c} \approx \sqrt{\frac{K'_a}{c}}$$

Stałą protolizy soli można wyrazić przez jej stopień protolizy wzorem identycznym z prawem rozcieńczeń Ostwalda: $[\text{B}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = c\beta$ oraz $[\text{BH}^+] = c(1-\beta)$

$$K'_a = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{(c\beta)^2}{c(1-\beta)} = \frac{c \cdot \beta^2}{1-\beta}$$

Przykład 1

Obliczyć pH, stopień hydrolizy oraz stężenie amoniaku w 0,0500 M NH_4Cl . Jak zmieni się pH i stopień hydrolizy tego roztworu, jeśli do 500 cm^3 tego roztworu dodamy 0,200 mola LiNO_3 (założyć, że objętość nie uległa zmianie)?

Dla siły jonowej $i=0,0500$ M – $\text{p}K_{\text{BH}^+}=9,077$, $f_{\text{H}_3\text{O}^+}=0,8284$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{\text{BH}^+} \cdot c} = \sqrt{8,375 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0500} = 6,471 \cdot 10^{-6}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,8284 \cdot 6,471 \cdot 10^{-6} = 5,361 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,27$$

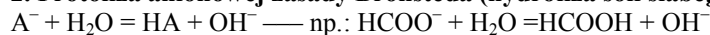
$$\beta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{[\text{B}]}{c} = \frac{6,471 \cdot 10^{-6}}{0,05} = 1,29 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \beta \cdot c = 1,29 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0500 = 6,45 \cdot 10^{-6}$$

Analogiczne obliczenia dla siły jonowej 0,450 M dają $\text{pH}=5,25$ i $\beta=1,54 \cdot 10^{-4}$. Widać więc, że jeśli stężenie początkowe hydrolizującej soli nie jest skrajnie niskie, to wpływ siły jonowej na pH roztworu po dodaniu soli można

zaniedbać, ale stopień hydrolizy i stężenie równowagowe amoniaku, które zmienia się proporcjonalnie do stopnia hydrolizy różnią się już około 20%.

2. Protoliza anionowej zasady Brønsteda (hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady):



Analogicznie przy założeniach, że stopień protolizy anionowej zasady jest niewielki, oraz że można pominąć autoprotolizę wody, $[HA]=[OH^-]$ oraz $[A^-] \approx c$ (z dobrym przybliżeniem stężenie soli), a wtedy:

$$\frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K'_w}{K'_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K'_w}{K'_a} \cdot c}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K'_w}{[OH^-]} = \frac{K'_w}{\sqrt{\frac{K'_w}{K'_a} \cdot c}} = \sqrt{\frac{K'_w \cdot K'_a}{c}}$$

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log\left(f_{H_3O^+} \cdot \sqrt{\frac{K'_w \cdot K'_a}{c}}\right)$$

lub

$$pH = 0,5 \cdot (pK'_w + pK'_a) - \log(f_{H_3O^+}) + 0,5 \cdot \log(c)$$

Stopień protolizy soli zawierającej anionową zasadę Brønsteda:

$$\beta = \frac{[OH^-]}{c} \approx \sqrt{\frac{K'_w}{K'_a \cdot c}}$$

$$[HA]=[OH^-]=\beta \cdot c \quad \text{oraz} \quad [A^-]=c(1-\beta)$$

$$\frac{K'_w}{K'_a} = \frac{c \cdot \beta^2}{1-\beta}$$

Przykład 2

Obliczyć pH, stężenie powstałego w wyniku hydrolizy kwasu octowego i stopień hydrolizy 0,1500 M octanu sodu CH_3COONa .

Siła jonowa $I=0,150$ M. Dla tej siły jonowej $pK_a=4,532$, $pK_w=13,778$, a $f_{H_3O^+}=0,7687$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_a}{c} \cdot K'_w} = \sqrt{\frac{2,938 \cdot 10^{-5} \cdot 1,667 \cdot 10^{-14}}{0,15}} = 1,807 \cdot 10^{-9}$$

$$a_{H_3O^+} = 0,7687 \cdot 1,807 \cdot 10^{-9} = 1,389 \cdot 10^{-9}$$

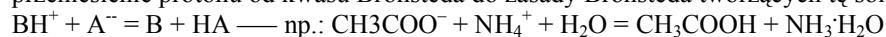
pH=8,86

$$\beta = \sqrt{\frac{K'_w}{K'_a \cdot c}} = \sqrt{\frac{1,667 \cdot 10^{-14}}{2,938 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15}} = 6,15 \cdot 10^{-5}$$

$$[CH_3COOH] = \beta \cdot c = 6,15 \cdot 10^{-5} \cdot 0,150 = 9,22 \cdot 10^{-6}$$

3. Jednoczesna protoliza kationowego kwasu i anionowej zasady Brönsteda (hydroliza soli słabego kwasu i słabej zasady).

W roztworze wodnym takiej soli zachodzą jednocześnie reakcje obu typów, które można zapisać jako przeniesienie protonu od kwasu Brönsteda do zasady Brönsteda tworzących tę sól:



$$\frac{[\text{B}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{BH}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{K'_w}{K'_{\text{HA}} \cdot K'_B}$$

$$[\text{B}] = [\text{HA}] = c\beta \quad \text{oraz} \quad [\text{BH}^+] = [\text{A}^-] = c(1-\beta)$$

$$\frac{K'_w}{K'_{\text{HA}} \cdot K'_B} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}$$

$$\beta \approx \sqrt{\frac{K'_w}{K'_{\text{HA}} \cdot K'_B}} = \sqrt{\frac{K'_{\text{BH}^+}}{K'_{\text{HA}}}}$$

Hydrolizująca sól tego typu ma pH dość bliskie pH czystej wody przy tej sile jonowej roztworu, a można je policzyć ze stosunku stężeń jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ otrzymanych z równowag dysocjacyjnych kwasu i zasady występujących z lewej strony równania hydrolizy:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K'_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}}{K'_{\text{BH}^+} \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K'_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K'_w} = \frac{K'_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}}{K'_B \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}}$$

$[\text{HA}] \approx [\text{B}]$ oraz $[\text{A}^-] \approx [\text{BH}^+]$ (pomijając w obu przypadkach znikome różnice wynikające z najczęściej nierównych sobie stałych dysocjacji kwasów Brönsteda występujących po obu stronach równania hydrolizy), a więc:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K'_w \cdot K'_{\text{HA}}}{K'_B} = \frac{K'_{\text{HA}}}{K'_{\text{BH}^+}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{\text{HA}} \cdot K'_{\text{BH}^+}}$$

czyli stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ jest równe pierwiastkowi z iloczynu warunkowych stałych kwasowości kwasów Brönsteda występujących po obu stronach równania hydrolizy.

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \sqrt{K'_{\text{HA}} \cdot K'_{\text{BH}^+}}\right)$$

lub

$$\text{pH} = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + 0,5 \cdot (\text{p}K'_{\text{HA}} + \text{p}K'_{\text{BH}^+})$$

Przykład 3

Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,100 M octanu metyloamoniowego $\text{CH}_3\text{COONH}_3\text{CH}_3$.

Siła jonowa $I=0,100 \text{ M}$. Dla tej siły jonowej $\text{p}K_{\text{AH}}=4,556$, $\text{p}K_{\text{BH}^+}=10,428$, $\text{p}K_{\text{w}}=13,801$, a $f_{\text{H}_3\text{O}^+}=0,7903$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{\text{HA}} \cdot K'_{\text{BH}^+}} = \sqrt{2,789 \cdot 10^{-5} \cdot 3,733 \cdot 10^{-11}} = 3,221 \cdot 10^{-8}$$

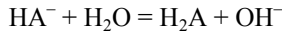
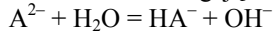
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,7903 \cdot 3,221 \cdot 10^{-8} = 2,546 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,59$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K'_{\text{BH}^+}}{K'_{\text{HA}}}} = \sqrt{\frac{3,733 \cdot 10^{-11}}{2,789 \cdot 10^{-5}}} = 1,16 \cdot 10^{-3}$$

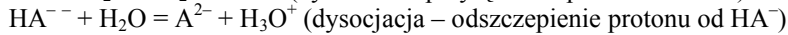
4. Protoliza anionów kwasów wieloprotonowych (hydroliza soli kwasów wieloprotonowych)

Protolizie ulegają też aniony kwasów wieloprotonowych (nie będące amfolitami), np.:



Zazwyczaj stopień hydrolizy jest znacznie większy dla pierwszego etapu, bowiem A^{2-} jest silniejszą zasadą niż HA^- . Poza tym jony OH^- powstające w pierwszym etapie dodatkowo przesuwają równowagę drugiego etapu w lewo. W ogromnej większości przypadków można więc w obliczeniach pominąć nie tylko autoprotolizę wody, ale również drugi etap protolizy – wówczas można **obliczenia prowadzi się identycznie jak w przypadku protolizy anionowych zasad**.

Nieco bardziej komplikuje się protoliza wodorosoli. Wodorooaniony są protolitami – mogą więc ulegać zarówno hydrolizie jak i dysocjacji:

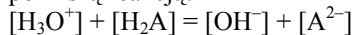


Równowagi w tym przypadku opisują obie stałe dysocjacji kwasu Brönsteda:

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K'_{\text{w}}}{K'_{\text{a1}}}$$

$$\frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = K'_{\text{a2}}$$

Problem można rozwiązać w oparciu o uproszczony bilans materiałowy (znowu pomijamy autoprotolizę wody) – stężenie cząstek, które proton przyjęły musi być równe stężeniu cząstek, które proton oddały. Proton został przyjęty przez anion HA^- z utworzeniem H_2A oraz cząsteczkę H_2O z utworzeniem kationu H_3O^+ ; proton został oddany przez cząsteczkę H_2O z utworzeniem anionu OH^- oraz przez jon HA^- z utworzeniem anionu A^{2-} , co można zapisać poniższą reakcją:



Jeżeli stopnie dysocjacji i hydrolizy są niewielkie to można przyjąć, że stężenie soli c jest z dobrym przybliżeniem równe $[\text{HA}^-]$. Z pierwszej równowagi zapisanej powyżej wyznaczamy $[\text{H}_2\text{A}]$, a z drugiej - $[\text{A}^{2-}]$, wyrażając je przez $[\text{HA}^-]$ (które przybliżamy stężeniem soli), $[\text{H}_3\text{O}^+]$, znane stałe kwasowości oraz iloczyn jonowy wody.

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{K'_{\text{w}}}{K'_{\text{a1}}} \cdot \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c}{K'_{\text{a1}}}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K'_{\text{a2}} \cdot c}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Po podstawieniu tych wielkości do równania $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^{2-}]$ otrzymamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c}{K'_{\text{a1}}} = \frac{K'_{\text{w}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K'_{\text{a2}} \cdot c}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{c}{K'_{\text{a1}}} \right) = K'_{\text{w}} + K'_{\text{a2}} \cdot c$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K'_{a1} \cdot (K'_w + K'_{a2} \cdot c)}{K'_{a1} + c}}$$

Teraz czas na dalsze uproszczenia. Jeśli $c \gg K_{a1}$ (wtedy $K_{a1} + c \approx K_{a1}$) oraz $K_{a2} \cdot c \gg K_w$ (wtedy $K_w + K_{a2} \cdot c \approx K_{a2} \cdot c$) to stężenie jonów H_3O^+ można obliczyć ze wzoru

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}}$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}})$$

lub

$$\text{pH} = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+}) + 0,5 \cdot (\text{p}K'_{a1} + \text{p}K'_{a2})$$

$$\beta = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} \approx \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}}$$

Obliczenia stężenia jonów hydroniowych i stopnia hydrolizy wodorosoli prowadzi się wg równań analogicznych do tych używanych przy hydrolizie soli słabych kwasów i słabych zasad.

Przykład 4

Obliczyć pH 0,0500 M i stopień hydrolizy wodorowęglanu sodu.

Siła jonowa $I=0,0500$ M. Dla tej siły jonowej $\text{p}K_{a1}=6,184$ $\text{p}K_{a2}=9,998$, a $f_{\text{H}_3\text{O}^+}=0,8284$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}} = \sqrt{6,546 \cdot 10^{-7} \cdot 1,005 \cdot 10^{-10}} = 8,1096 \cdot 10^{-9}$$

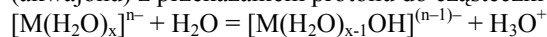
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,8284 \cdot 8,196 \cdot 10^{-8} = 6,718 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,17$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}} = \sqrt{\frac{1,005 \cdot 10^{-10}}{6,546 \cdot 10^{-7}}} = 1,24 \cdot 10^{-2}$$

5. Protoliza soli zawierających małe uwodnione wieloładunkowe kationy metali (akwajony).

Roztwory soli zawierających wieloładunkowe kationy metali pochodzące od słabych zasad wykazują dość niskie pH, najczęściej jednak nie obserwuje się wypadania osadów wodorotlenków, pomimo że ich iloczyny rozpuszczalności są bardzo małe. Zakwaszenie roztworu można opisać jako protolizę kationowego kwasu Brönsteda (akwajonu) z przekazaniem protonu do cząsteczki wody (M oznacza metal):



Protoliza tych jonów może zachodzić wielostopniowo. Obecność w roztworze jonu hydroniowego powstrzymuje jednak dalsze etapy protolizy, jeśli stałe kwasowości dość znacznie różnią się od siebie. Do celów obliczeniowych można uznać, że protoliza praktycznie zatrzymuje się na pierwszym etapie. **Obliczenia prowadzi się identycznie, jak dla kationowych kwasów Brönsteda**, jeżeli znamy stałą kwasowości hydratowanego kationu (*należy w tym miejscu podkreślić, że często stałe te mają charakter stałych pozornych, których wartości wyznacza się tak, by odtwarzały w miarę prawidłowo pH roztworu ponieważ zdarza się, że dwie pierwsze stałe kwasowości akwajonów są dość bliskie sobie*). Stałe kwasowości najmniejszych akwajonów są większe od typowych kwasów karboksylowych, a im mniejszy jest kation tym stała kwasowości jest większa.

Porównajmy teraz wzory pozwalające obliczyć stężenie jonów hydroniowych roztworów buforowych zawierających dany typ soli oraz podczas hydrolizy tych soli (c bez indeksu dolnego oznacza stężenie soli, c_B oznacza stężenie słabej zasady, c_{HA} - słabego kwasu, X^- oznacza anion pochodzący od mocnego kwasu, a M^+ oznacza kation pochodzący od mocnej zasady).

Typ soli	Roztwór buforowy	Hydroliza	Stożek hydroliza
BH^+X^- (np.: NH_4Cl)	$[H_3O^+] = K'_{BH^+} \cdot c \cdot \frac{1}{c_B}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{BH^+} \cdot c}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{BH^+}}{c}}$
A^-M^+ (np.: CH_3COONa)	$[H_3O^+] = \frac{K'_{HA}}{c} \cdot c_{HA}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_{AH} \cdot K'_w}{c}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_w}{K'_{AH} \cdot c}}$
$*BH^+A^-$ (np.: CH_3COONH_4)	-	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{HA} \cdot K'_{BH^+}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{BH^+}}{K'_{HA}}}$
$*M^+HA^-$ (np.: $NaHCO_3$)	-	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}}$

**tylko hydroliza soli.*

Zadania do rozdziału 7 – hydroliza– z korektą z dnia 23.04.2007

1. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,200 M roztworu NH_4NO_3 .
2. Obliczyć stężenie amoniaku w roztworze NH_4Cl o sile jonowej 0,0500 M.
3. Zmieszano $50,0 \text{ cm}^3$ 0,300 M roztworu amoniaku z 100 cm^3 0,150 M roztworu kwasu jodowodorowego HI. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
4. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,100 M roztworu azydku sodu NaN_3 .
5. Obliczyć stężenie kwasu octowego w roztworze CH_3COONa o sile jonowej 0,250 M.
6. Zmieszano 160 cm^3 0,150 M roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z $80,0 \text{ cm}^3$ 0,300 M roztworu HBr. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
7. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,150 M roztworu mrówczanu sodu HCOONa .
8. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,200 M roztworu mrówczanu amonu HCOONH_4 .
9. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,0500 M roztworu K_2CO_3 .
10. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0,2500 M roztworu KHCO_3 .
11. W roztworze zawierającym identyczne stężenia molarne NH_4Br i KCl siła jonowa wynosi 0,600 M. Jakie jest pH i stopień hydrolizy bromku amonu w tym roztworze?
12. Obliczyć jak zmieni się pH i stopień hydrolizy jeśli 200 cm^3 0,0500 M roztworu benzoianu sodu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ odparowano do objętości $50,0 \text{ cm}^3$.

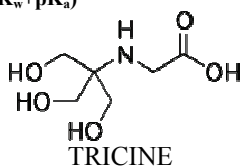
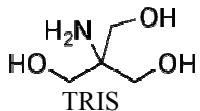
Odpowiedzi:

- | | | |
|---|--|---|
| 1. $\text{pH}=4,96$, $\beta=7,22 \cdot 10^{-5}$; | 2. $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]=6,47 \cdot 10^{-6}$; | 3. $\text{pH}=5,12$; |
| 4. $\text{pH}=8,74$, $\beta=6,93 \cdot 10^{-5}$; | 5. $[\text{CH}_3\text{COOH}]=1,19 \cdot 10^{-5}$; | 6. $\text{pH}=5,12$; (to nie jest pomyłka) |
| 7. $\text{pH}=8,32$, $\beta=1,80 \cdot 10^{-5}$; | 8. $\text{pH}=6,33$, $\beta=1,68 \cdot 10^{-3}$; | 9. $\text{pH}=11,28$, $\beta=0,0489$; |
| 10. $\text{pH}=8,06$, $\beta=0,0138$; | 11. $\text{pH}=8,4,86$, $\beta=6,41 \cdot 10^{-5}$; | |
| 12. $\text{pH}_1=8,36$, $\beta_1=5,56 \cdot 10^{-5}$, $\text{pH}_2=8,62$, $\beta_2=2,77 \cdot 10^{-5}$, pH wzrośnie o 0,26 jednostki, stopień hydrolizy zmniejszy się dwukrotnie; | | |

pK_w , współczynnik aktywności jonów H_3O^+ i wartości pK_a kwasów Brønsteda w zależności od siły jonowej roztworu

Kwas Brønsteda	\backslash I $pK_a \backslash$	0,000	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500	0,550	0,600	0,650	0,700	0,750	0,800	0,850	0,900	0,950	1,00
H_2O	pK_w	14,000	13,840	13,801	13,778	13,764	13,755	13,748	13,744	13,742	13,740	13,740	13,741	13,743	13,745	13,747	13,751	13,754	13,758	13,762	13,766	13,771
H_3O^+	$f_{H_3O^+}$	1,000	0,8284	0,7903	0,7687	0,7546	0,7448	0,7377	0,7326	0,7290	0,7265	0,7249	0,7240	0,7237	0,7239	0,7246	0,7256	0,7269	0,7286	0,7305	0,7327	0,7351
$\log(f_{H_3O^+})$		0,0000	-0,0818	-0,1022	-0,1142	-0,1223	-0,1280	-0,1321	-0,1351	-0,1373	-0,1388	-0,1397	-0,1403	-0,1404	-0,1403	-0,1399	-0,1393	-0,1385	-0,1375	-0,1364	-0,1351	-0,1337
CH_3COOH	pK_a	4,757	4,596	4,556	4,532	4,517	4,507	4,499	4,494	4,491	4,488	4,487	4,487	4,488	4,489	4,490	4,493	4,495	4,498	4,501	4,504	4,508
$ClCH_2COOH$	pK_a	2,865	2,704	2,664	2,640	2,625	2,615	2,607	2,602	2,599	2,596	2,595	2,595	2,596	2,597	2,598	2,601	2,603	2,606	2,609	2,612	2,616
$HCOOH$	pK_a	3,745	3,565	3,507	3,465	3,431	3,402	3,376	3,353	3,331	3,310	3,290	3,272	3,254	3,236	3,219	3,203	3,187	3,171	3,156	3,141	3,126
C_6H_5COOH	pK_a	4,190	4,029	3,989	3,965	3,950	3,940	3,932	3,927	3,924	3,921	3,920	3,920	3,921	3,922	3,923	3,926	3,928	3,931	3,934	3,937	3,941
$H_2C_2O_4$	pK_{a1}	1,252	1,072	1,014	0,972	0,938	0,909	0,883	0,860	0,838	0,817	0,797	0,779	0,761	0,743	0,726	0,710	0,694	0,678	0,663	0,648	0,633
$H_2C_2O_4$	pK_{a2}	4,266	3,916	3,809	3,736	3,680	3,632	3,591	3,554	3,521	3,490	3,462	3,435	3,410	3,386	3,363	3,340	3,319	3,298	3,278	3,259	3,240
H_2CO_3	pK_{a1}	6,352	6,184	6,138	6,108	6,086	6,069	6,055	6,044	6,034	6,025	6,017	6,011	6,005	5,999	5,994	5,990	5,986	5,982	5,979	5,976	5,973
H_2CO_3	pK_{a2}	10,329	9,998	9,910	9,856	9,819	9,790	9,768	9,750	9,736	9,724	9,715	9,707	9,701	9,696	9,692	9,688	9,686	9,684	9,683	9,683	9,683
HN_3	pK_a	4,720	4,540	4,482	4,440	4,406	4,377	4,351	4,328	4,306	4,285	4,265	4,247	4,229	4,211	4,194	4,178	4,162	4,146	4,131	4,116	4,101
H_3PO_4	pK_{a1}	2,148	1,976	1,926	1,892	1,866	1,845	1,827	1,812	1,798	1,785	1,773	1,763	1,753	1,743	1,734	1,726	1,718	1,710	1,703	1,696	1,689
H_3PO_4	pK_{a2}	7,199	6,859	6,762	6,699	6,653	6,615	6,584	6,557	6,534	6,513	6,495	6,478	6,463	6,449	6,436	6,423	6,412	6,401	6,391	6,382	6,373
H_3PO_4	pK_{a3}	12,350	11,845	11,706	11,617	11,553	11,503	11,462	11,428	11,399	11,373	11,351	11,332	11,315	11,300	11,286	11,273	11,262	11,252	11,243	11,234	11,226
H_2S	pK_{a1}	7,000	6,820	6,762	6,720	6,686	6,657	6,631	6,608	6,586	6,565	6,545	6,527	6,509	6,491	6,474	6,458	6,442	6,426	6,411	6,396	6,381
H_2S	pK_{a2}	12,920	12,580	12,483	12,420	12,374	12,336	12,305	12,278	12,255	12,234	12,216	12,199	12,184	12,170	12,157	12,144	12,133	12,122	12,112	12,103	12,094
H_2SO_4	pK_{a2}	1,990	1,652	1,557	1,496	1,452	1,416	1,387	1,362	1,341	1,322	1,306	1,291	1,278	1,266	1,255	1,244	1,235	1,226	1,218	1,211	1,204
NH_4^+	pK_a	9,244	9,077	9,032	9,003	8,982	8,966	8,953	8,943	8,934	8,926	8,919	8,914	8,909	8,904	8,900	8,897	8,894	8,891	8,889	8,887	8,885
$CH_3NH_3^+$	pK_a	10,640	10,473	10,428	10,399	10,378	10,362	10,349	10,339	10,330	10,322	10,315	10,310	10,305	10,300	10,296	10,293	10,290	10,287	10,285	10,283	10,281
$(CH_3)_2NH_2^+$	pK_a	10,610	10,443	10,398	10,369	10,348	10,332	10,319	10,309	10,300	10,292	10,285	10,280	10,275	10,270	10,266	10,263	10,260	10,257	10,255	10,253	10,251
$C_6H_5NH_2^+$	pK_a	4,580	4,413	4,368	4,339	4,318	4,302	4,289	4,279	4,270	4,262	4,255	4,250	4,245	4,240	4,236	4,233	4,230	4,227	4,225	4,223	4,221
TRIS	pK_a	8,060	7,890	7,841	7,808	7,784	7,765	7,748	7,734	7,722	7,710	7,700	7,691	7,683	7,675	7,667	7,661	7,654	7,648	7,642	7,636	7,631
TRICINE	pK_a	8,150	7,980	7,931	7,898	7,874	7,855	7,838	7,824	7,812	7,800	7,790	7,781	7,773	7,765	7,757	7,751	7,744	7,738	7,732	7,726	7,721

Dla danej siły jonowej $K_a \cdot K_b = K_w$, stąd $pK_a + pK_b = pK_w$, gdzie symbol pK_a oznacza ujemny logarytm ze stałej K_a , a pK_b oznacza ujemny logarytm ze stałej K_b . Stałą kwasowości wyliczamy z pK_a jako $\text{antylog}(-pK_a)$, a stałą zasadowości wyliczamy z pK_w i pK_a jako $\text{antylog}(-pK_w + pK_a)$



pK_w , współczynnik aktywności jonów H_3O^+ i wartości pK_a kwasów Brönsteda w zależności od siły jonowej roztworu

Typ soli	Roztwór buforowy	Hydroliza	Stopień hydrolizy
BH^+X^- (np.: NH_4Cl)	$[H_3O^+] = K'_{BH^+} \cdot c \cdot \frac{1}{c_B}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{BH^+} \cdot c}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{BH^+}}{c}}$
A^-M^+ (np.: CH_3COONa)	$[H_3O^+] = \frac{K'_{HA}}{c} \cdot c_{HA}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_{AH}}{c} \cdot K'_w}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_w}{K'_{AH} \cdot c}}$
$*BH^+A^-$ (np.: CH_3COONH_4)	–	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{HA} \cdot K'_{BH^+}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{BH^+}}{K'_{HA}}}$
$*M^+HA^-$ (np.: $NaHCO_3$)	–	$[H_3O^+] = \sqrt{K'_{a1} \cdot K'_{a2}}$	$\beta = \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}}$

**tylko hydroliza soli.*