

# Chemia – Laboratorium

Skrypt ver 1.1

Skrypt przygotowany pod redakcją P. Guńki

Autorzy: P. Guńka, J. Zachara, I. Madura (rozdział 1.1.4), A. Zalewska (rozdział 1.1.4)

Warszawa, 16.05.2022 13:12

# Spis treści

<b>1</b>	<b>RÓWNOWAGI CHEMICZNE W ROZTWORACH WODNYCH .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1</b>	<b>Część Teoretyczna .....</b>	<b>3</b>
1.1.1	Punkt równowagi. ....	3
1.1.2	Woda jako rozpuszczalnik. ....	10
1.1.2.1	Wstęp.....	10
1.1.2.2	Dysocjacja i elektrolity.....	12
1.1.2.3	Siła jonowa roztworów.....	14
1.1.3	Równowagi kwasowo-zasadowe.....	15
1.1.3.1	Hydroliza.....	19
1.1.3.2	Roztwory buforowe. ....	21
1.1.3.3	Metody pomiaru pH roztworów .....	23
1.1.3.4	Reakcje zobojętniania w roztworach wodnych .....	26
1.1.4	Równowagi utleniania-redukcji. ....	31
1.1.5	Równowagi kompleksowania .....	35
1.1.5.1	Rozkładanie związków kompleksowych.....	38
1.1.5.2	Trwałość związków kompleksowych i efekt chelatowy.....	39
1.1.6	Równowaga roztwór – sól trudno rozpuszczalna. ....	40
1.1.6.1	Określanie kolejności strącania osadów .....	42
1.1.6.2	Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadów .....	42

# 1 RÓWNOWAGI CHEMICZNE W ROZTWORACH WODNYCH

## 1.1 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Równowagi chemiczne mogą ustalać się w rozmaitych układach. Mogą one dotyczyć zarówno reakcji homogenicznych w cieczach, gazach jak i reakcji heterogenicznych w układach złożonych z kilku faz pozostających ze sobą w kontakcie. Większość równowag omawianych w niniejszym skrypcie dotyczy homogenicznych roztworów wodnych. Rozważane jednak też będą reakcje, a w konsekwencji i równowagi chemiczne, zachodzące pomiędzy takimi roztworami a fazą stałą. Ograniczymy się w tym przypadku do reakcji wytrącania osadów. Zostaną tutaj przedstawione jedynie elementarne pojęcia obejmujące prawa rządzące przemianami w układach makroskopowych oraz wybrane wielkości stosowane powszechnie do ich opisu. Szczegółowe rozważania dotyczące ilościowego ujęcia przemian fizycznych i chemicznych oraz właściwości substancji, w tym funkcji termodynamicznych takich jak energia wewnętrzna, entalpia czy entropia, będą przedmiotem wykładu z Termodynamiki Chemicznej, działu Chemii Fizycznej.

### 1.1.1 Punkt równowagi.

Rozważając różne wielkości mogące być podstawą do określenia kierunku przemian i charakterystycznego dla nich „punktu”, w którym zostanie osiągnięty stan równowagi, stwierdzono istnienie dwóch takich czynników. Pierwszy z nich to czynnik energetyczny będący wynikiem różnicy energii układu przed i po przemianie. Czynnik ten wskazuje na tendencję do samorzutnego zachodzenia takich procesów, w wyniku których energia jest uwalniana w trakcie przemiany z układu. Są to procesy egzoenergetyczne. Drugim czynnikiem obserwowanym w układach makroskopowych jest naturalna ich dążność do osiągnięcia stanów statystycznie bardziej prawdopodobnych, a więc bardziej nieuporządkowanych.

Ilościowy opis efektów energetycznych różnorodnych przemian stał się możliwy dzięki sformułowaniu pierwszej zasady termodynamiki, mówiącej, że suma zmian energii układu i otoczenia jest równa zero. Można tę zasadę sformułować inaczej stosując funkcję zwaną **energiami wewnętrzną** układu  $E$  wyrażaną w jednostkach energii (zgodnie z układem SI w dżulach – J). Wielkość ta posiada właściwości charakterystyczne dla tzw. funkcji stanu (stanu układu). Oznacza to, że wartość  $E$  nie zależy zupełnie od drogi, na jakiej dany stan został osiągnięty. Energia wewnętrzna jest funkcją zależną wyłącznie od tzw. parametrów stanu, to jest od temperatury ( $T$ ), ciśnienia ( $p$ ), objętości ( $V$ ) oraz od składu chemicznego poszczególnych faz tworzących układ,

wyrażonego poprzez ułamki molowe składników ( $x_i$ ), stężenia molarne ( $c_i$  w  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) lub np. molowe ( $c_i$  w  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Jest wielkością ekstensywną, gdyż jej wartość jest wprost proporcjonalna do ilości materii w układzie – jest sumą energii wewnętrznych wszystkich składników tworzących układ. Nie jest możliwe wyznaczenie bezwzględnej wartości energii wewnętrznej. Można natomiast zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki wyznaczyć jej zmiany jako sumę ciepła  $Q$  i pracy  $W$  wymienionych przez układ z otoczeniem:

$$\Delta E_{układ} = Q + W \quad (1.1)$$

Wiele procesów chemicznych prowadzi się w warunkach izochorycznych, czyli przy stałej objętości układu. Jeżeli jedyną pracą jaką może wykonywać układ jest praca zmiany objętości (inaczej praca objętościowa  $W = -p\Delta V$ , wówczas zmiana energii wewnętrznej jest równa ilości ciepła wymienionego z otoczeniem:

$$\Delta E_V = (E_{\text{produkty}} - E_{\text{substraty}})_{V=\text{const}} = Q_V \quad (1.2)$$

Dla procesów izobarycznych, czyli zachodzących w warunkach stałego ciśnienia, użyteczna jest inna, nowa funkcja stanu - **entalpia** ( $H$ ), która została zdefiniowana równaniem:

$$H = E + pV \quad (1.3)$$

Można pokazać, że efekt cieplny przemiany (np. reakcji) prowadzonej w warunkach izobarycznych określa zmiana entalpii układu:

$$\Delta H_p = (H_{\text{produkty}} - H_{\text{substraty}})_{p=\text{const}} = Q_p \quad (1.4)$$

Zgodnie z przyjętą konwencją ciepło przekazane układowi i praca wykonana na układzie mają wartość dodatnią, ponieważ zwiększają jego energię. Toteż w przemianach endotermicznych entalpia (energia wewnętrzna) produktów będzie większa od entalpii (energii wewnętrznej) substratów. Odpowiednio, w procesach egzotermicznych obserwowane zmiany zgodne będą z relacją  $\Delta H < 0$  ( $\Delta E < 0$ ).

Jak wspomniano wcześniej, drugim czynnikiem decydującym o kierunku przebiegu procesów samorzutnych jest stopień nieuporządkowania układu. Można wykazać na gruncie termodynamiki statystycznej, że miarą tego nieporządku, inaczej mówiąc miarą statystycznego prawdopodobieństwa danego stanu jest **entropia**, funkcja stanu oznaczana symbolem  $S$ . Pojęcie entropii związane jest bezpośrednio z drugą zasadą termodynamiki, która mówi, że w procesach naturalnych (samorzutnych) suma zmian entropii układu i otoczenia jest większa od zera. Układ w trakcie takiej

przemiany zbliża się do swojego stanu równowagowego. Zmiana entropii jest równa zero tylko wtedy, gdy przemiana jest odwracalna, tzn., gdy zachodzi poprzez kolejne stany równowagowe:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otoczenie}} \geq 0 \quad (1.5)$$

Druga zasada termodynamiki pozwala więc na sformułowanie ilościowego kryterium samorzutności przemian. Jednak kryterium to zawiera w sobie wyrażenie na zmianę entropii otoczenia, która jest wielkością generalnie niemożliwą do określenia. Właściwości omówionych wcześniej funkcji stanu pozwalają jednak na zdefiniowanie pewnych funkcji charakterystycznych zwanych potencjałami termodynamicznymi, które są również funkcjami stanu układu, a ich zmienność określa kierunki przemian samorzutnych. Spośród kilku zdefiniowanych w termodynamice chemicznej potencjałów termodynamicznych najczęściej stosuje się dwie funkcje: **energię swobodną**  $F(T, V)$  zwaną funkcją Helmholtza i określoną równaniem:

$$F = E - TS \quad (1.6)$$

oraz **entalpię swobodną**  $G(T, p)$  (funkcję Gibbsa):

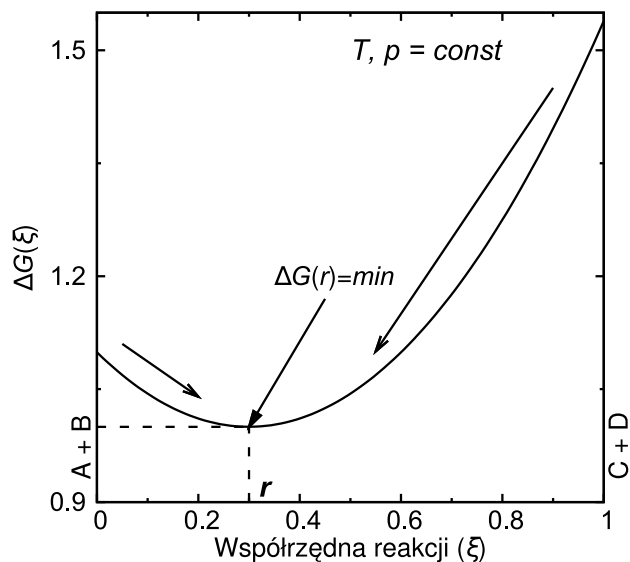
$$G = H - TS \quad (1.7)$$

Potencjał termodynamiczny określa wszystkie właściwości termodynamiczne układu i w chemii spełnia podobną rolę jak potencjał pola sił w mechanice klasycznej. Na przykład dla ciała znajdującego się w polu grawitacyjnym gradient potencjału określa kierunek przemieszczania. Tak samo gradient potencjału termodynamicznego wskazuje kierunek przemiany, np. kierunek reakcji chemicznej. Tak jak energia potencjalna układu jest sumą energii potencjalnych wszystkich jego części, tak i potencjał termodynamiczny układu wielofazowego jest sumą potencjałów wszystkich faz, a potencjał termodynamiczny danej fazy jest sumą potencjałów wszystkich jej składników. Jest to więc wielkość ekstensywna.

Można zauważyć, że równania definiujące energię swobodną (1.6) i entalpię swobodną (1.7) zawierają dwa człony, z których pierwszy jest wspomnianym wcześniej czynnikiem energetycznym (odpowiednio energia wewnętrzna  $E$  i entalpia  $H$ ), zaś drugi, entropowy ( $TS$ ) określa stopień nieuporządkowania układu. Uwzględniając konwencję dotyczącą znaków  $\Delta E$  i  $\Delta S$ , można pokazać, że:

- a) w przemianach samorzutnych zachodzących w warunkach izotermiczno-izochorycznych ( $T, V = \text{const}$ ) energia swobodna  $F$  maleje:  $\Delta F_{T,V} < 0$ .
- b) w przemianach samorzutnych zachodzących w warunkach izotermiczno-izobarycznych ( $T, p = \text{const}$ ) entalpia swobodna  $G$  maleje:  $\Delta G_{T,p} < 0$ .

Siłą napędową przemiany (np. procesu chemicznego) jest więc towarzysząca mu zmiana tzw. potencjału termodynamicznego. Układ chemiczny zawsze dąży do stanu zwanego stanem równowagi, w którym potencjał termodynamiczny osiąga minimum.



Rysunek 1.1 Zmiana entalpii swobodnej układu, w którym w warunkach izotermiczno-izobarycznych zachodzi reakcja chemiczna  $A+B = C+D$ . Punkt  $\xi = r$  oznacza punkt równowagi.

Na rysunku 1.1 przedstawiono wykres zmian entalpii swobodnej układu w hipotetycznym izotermiczno-izobarycznym procesie opisanym równaniem:  $A + B = C + D$  w funkcji współrzędnej reakcji  $\xi$ . Gdy  $\xi = 0$  w układzie występują wyłącznie substraty A i B. Dla  $\xi = 1$  układ zawiera tylko produkty C i D. Układ osiągnie stan równowagi chemicznej w punkcie  $r$ , a więc w chwili, gdy entalpia swobodna będzie miała wartość minimalną.

Należy przy tym wyraźnie podkreślić, że w stanie równowagi chemicznej uczestniczące w reakcji substraty i produkty mają ściśle określone wartości stężeń, które nie ulegają zmianie

w czasie.

Wpływ jednego rodzaju cząsteczek na energię swobodną układu chemicznego można dogodniej rozważać w kategoriach potencjału chemicznego  $\mu_i$  poszczególnych składników  $i$ , zdefiniowanego jako **pochozna swobodnej entalpii ( $G$ ) po ilości moli ( $n_i$ )  $i$ -tego składnika przy stałych:  $T, p$  oraz niezmiennej ilości pozostałych składników:**

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_k \neq n_i} \equiv \mu_i \quad (1.8)$$

Na podstawie równania (1.8) można powiedzieć w dużym uproszczeniu, że potencjał chemiczny substancji S pokazuje szybkość zmian energii swobodnej układu powodowanych zmianą stężenia S (przy stałej temperaturze, ciśnieniu i składzie). Jak wspomniano, entalpia swobodna  $G$ , podobnie jak i inne funkcje stanu jest wielkością ekstensywną. Dla czystej substancji można zdefiniować wielkość intensywną, czyli niezależną od ilości, zwaną **molową entalpią swobodną**  $G_m$ , która jest równa:

$$G_m = \frac{G}{n} \quad (1.9)$$

Ponieważ jednocześnie dla układu złożonego z jednego składnika mamy:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \frac{G}{n} \quad (1.10)$$

toteż można stwierdzić, że **potencjał chemiczny czystej substancji  $\mu$  jest równy jej molowej swobodnej entalpii  $G_m$ .**

Jedną z ważniejszych relacji wiążących potencjał chemiczny  $\mu_X$  danego związku chemicznego X ze składem roztworu jest równanie:

$$\mu_X = \mu_X^\ominus + RT \ln a_X = \mu_X^\ominus + RT \ln \frac{[X]}{c^\ominus} + RT \ln \gamma_X \quad (1.11)$$

w którym  $\mu_X^\ominus$  oznacza potencjał chemiczny X w jakimś dowolnie wybranym stanie standardowym roztworu,  $R$  jest stałą gazową,  $c^\ominus$  jest stężeniem standardowym wynoszącym  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , natomiast  $T$  – temperaturą bezwzględną. Symbolem  $a_X$  oznaczono tutaj **aktywność** substancji X. Aktywność  $a_X$  jest zależna przede wszystkim od stężenia związku  $[X]$  i w znacznie mniejszym stopniu od stężeń pozostałych składników. Z tego powodu wprowadza się wielkość zwaną współczynnikiem aktywności  $\gamma_X$  zdefiniowaną jako:  $\gamma_X = a_X \cdot c^\ominus / [X]$ . Uważa się, że  $\mu_X^\ominus$  reprezentuje udział wnoszony do potencjału chemicznego przez naturę cząstek substancji X, natomiast współczynnik aktywności  $\gamma_X$  ich oddziaływania z sąsiednimi cząsteczkami roztworu. Z równania (1.11) wynika jednocześnie, że aktywność substancji zależy od sposobu zdefiniowania stanu standardowego ( $\mu_X^\ominus$ ). Warto tutaj wspomnieć, że przy rozważaniu równowag w rozcieńczonych roztworach zawartość składnika wyraża się najczęściej poprzez jego stężenie molowe w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , chociaż stężenia w skali molarnej, czyli wyrażone w liczbie moli substancji X na kg rozpuszczalnika, mają tę zaletę, że są niezależne od temperatury. Jeden z szerzej stosowanych układów odniesienia dla wodnych roztworów elektrolitów opiera się na stwierdzeniu, że dla roztworu o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu ( $[X] \rightarrow 0$ ) oddziaływania międzycząsteczkowe drobin elektrolitu zanikają i wówczas współczynnik aktywności  $\gamma_X = 1$ . Z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że dla bardzo rozcieńczonych rzeczywistych roztworów, wartość współczynnika aktywności  $\gamma_X$  zdąży do jedności i wówczas:

$$\mu_X \approx \mu_X^\ominus + RT \ln [X] \quad (1.12)$$

Z równania (1.11) wynika, że  $\mu_X = \mu_X^\ominus$ , jeżeli  $[X] = 1$  i  $\gamma_X = 1$ . Ten jeden z możliwych do wyboru stanów standardowych odpowiada więc **hipotetycznemu** roztworowi o stężeniu jednostkowym ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), zachowującemu się tak, jak gdyby współczynnik aktywności substancji był równy jeden.

Potencjał termodynamiczny  $G$  układu (przy  $T, p = \text{const}$ ) oblicza się sumując iloczyny potencjałów chemicznych  $\mu_i$  wszystkich składników i ilości moli  $n_i$ :

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k \quad (1.13)$$

Stwierdziliśmy uprzednio, że układ znajduje się w stanie równowagi (przy  $T, p = \text{const}$ ), jeżeli jego entalpia swobodna  $G$  względem współrzędnej przemiany (reakcji) osiąga minimum (Rysunek 1.1). Dla przykładowej reakcji:  $a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \rightleftharpoons c\mathbf{C} + d\mathbf{D}$  warunek ten prowadzi w konsekwencji szeregu przekształceń równania (1.13) do zależności:

$$a\mu_{\mathbf{A}} + b\mu_{\mathbf{B}} = c\mu_{\mathbf{C}} + d\mu_{\mathbf{D}} \quad (1.14)$$

Z równania (1.14) i definicji potencjału chemicznego (1.11) otrzymujemy:

$$-RT \ln \frac{a_{\mathbf{C}}^c a_{\mathbf{D}}^d}{a_{\mathbf{A}}^a a_{\mathbf{B}}^b} = c\mu_{\mathbf{C}}^{\ominus} + d\mu_{\mathbf{D}}^{\ominus} - a\mu_{\mathbf{A}}^{\ominus} - b\mu_{\mathbf{B}}^{\ominus} \quad (1.15)$$

przy czym wyrażenie po prawej stronie oznacza standardową zmianę entalpii swobodnej  $\Delta G^{\ominus}$ . Jest to zmiana entalpii swobodnej układu w hipotetycznym procesie, w którym z  $a$  moli substancji  $\mathbf{A}$  i  $b$  moli substancji  $\mathbf{B}$  w swoich stanach standardowych ( $[\mathbf{A}]=1$  i  $\gamma_{\mathbf{A}}=1$  oraz  $[\mathbf{B}]=1$  i  $\gamma_{\mathbf{B}}=1$ ) powstaje  $c$  moli  $\mathbf{C}$  i  $d$  moli  $\mathbf{D}$  produktów również w stanach standardowych. Przy zachowaniu stałej temperatury i ciśnienia wielkość ta ma stałą wartość, zależy bowiem tylko od rodzaju reagujących drobin. Iloraz aktywności w równaniu (1.15) jest niczym innym jak stałą równowagi reakcji chemicznej, oznaczaną zazwyczaj symbolem  $K$ . Wykładniki potęgowe w równaniu tym są równe współczynnikom stechiometrycznym z uzgodnionego równania reakcji. Równanie (1.15) można przedstawić w postaci

$$-RT \ln K = \Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} \quad (1.16)$$

która jest termodynamiczną definicją stałej równowagi  $K$ . Często definiuje się stałą równowagi jako iloraz stężeń produktów i stężeń substratów. Takie ujęcie jest pewnym uproszczeniem, które można jednak stosować w przypadku wykonywania obliczeń szacunkowych, przybliżonych. Stała równowagi  $K$  jest bowiem związana z ilorazem stężeniowym ( $Q_c$ ) zależnością:

$$K = \frac{a_{\mathbf{C}}^c a_{\mathbf{D}}^d}{a_{\mathbf{A}}^a a_{\mathbf{B}}^b} = \frac{([\mathbf{C}]\gamma_{\mathbf{C}})^c ([\mathbf{D}]\gamma_{\mathbf{D}})^d}{([\mathbf{A}]\gamma_{\mathbf{A}})^a ([\mathbf{B}]\gamma_{\mathbf{B}})^b} (c^{\ominus})^{a+b-c-d} = \frac{\gamma_{\mathbf{C}}^c \gamma_{\mathbf{D}}^d}{\gamma_{\mathbf{A}}^a \gamma_{\mathbf{B}}^b} \cdot \frac{[\mathbf{C}]^c [\mathbf{D}]^d}{[\mathbf{A}]^a [\mathbf{B}]^b} (c^{\ominus})^{a+b-c-d} = Q_{\gamma} \cdot Q_c \cdot Q_{c^{\ominus}} \quad (1.17)$$

gdzie  $Q_{\gamma}$  to iloraz współczynników aktywności, a  $Q_{c^{\ominus}}$  stężenie standardowe podniesione do odpowiedniej potęgi. Iloraz stężeniowy będzie stały tylko wtedy, gdy iloraz współczynników aktywności  $Q_{\gamma}$  można uważać za stały (np. dla bardzo małych stężeń równy będzie w przybliżeniu jedności). Często też iloraz stężeniowy  $Q_c$  jest nazywany stałą równowagi i w zależności od tego, w jakich jednostkach wyrażone jest stężenie, jest oznaczany symbolami:



$K_c$  – skład mieszaniny reakcyjnej określony za pomocą stężeń molowych lub molarnych - dla opisu roztworów ciekłych np. wodnych,

$K_p$  – skład określony za pomocą ciśnień cząstkowych  $p_i$  - dla mieszanin gazowych,

$K_x$  – skład określony za pomocą ułamków molowych - mieszaniny gazów i cieczy, roztwory stałe.

Przy założeniu, że współczynniki aktywności nie różnią się istotnie od jedności, można łatwo obliczyć, że im większa jest wartość stałej  $K$  (a właściwie  $K_c$ ) tym bardziej na prawo leży punkt równowagi reakcji chemicznej. Dla przykładowej reakcji  $A + B \rightleftharpoons C + D$  stała równowagi  $K = 0,0001$  odpowiada 1% przemianie substratów w produkty w stanie równowagi,  $K = 1$  odpowiada 50% przemianie, a dla  $K = 10000$  stopień przemiany wynosi  $\approx 99$ . Dogodnie jest wyrażać stałe równowagi w skali logarytmicznej. Toteż często zamiast wartości stałej  $K$  podaje się wartość  $pK$ , która oznacza ujemny logarytm dziesiętny z  $K$ :

$$pK = -\log_{10} K = \frac{\Delta G^\ominus}{\ln 10 RT} = \frac{\Delta G^\ominus}{2,303 RT} \quad (1.18)$$

Analogicznie:

$$pK_c = -\log K_c \text{ oraz } pK_x = -\log K_x \quad (1.19)$$

Na podstawie równania (1.17) można wyprowadzić tzw. regułę przekory zwaną także regułą Le Chateliera-Brauna, która mówi, że jeśli na układ będący w stanie równowagi działa jakiś bodziec, to układ odpowiada w taki sposób, aby przeciwdziałać temu bodźcowi. Innymi słowy, w wyniku działania zewnętrznego bodźca układ będący w stanie równowagi osiąga nowy stan równowagi, który minimalizuje działanie tego bodźca. Przykładowo, jeśli do układu będącego w stanie równowagi, w którym zachodzi reakcja  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , dodany zostanie produkt  $C$ , to układ będzie dążył do zmniejszenia stężenia tej substancji poprzez przesuwanie położenia stanu równowagi w lewo; w konsekwencji wzrosną stężenia substratów  $A$  i  $B$ , stężenie produktu  $D$  zmaleje, a stężenie produktu  $C$  wzrośnie, ale mniej niż by to wynikało z ilości dodanego  $C$ . W ten sposób działanie zewnętrznego bodźca zostało zmniejszone. Innym przykładem zastosowania reguły przekory jest wyjaśnienie wpływu ciśnienia na położenie stanu równowagi reakcji syntezy amoniaku:  $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ . 2 mole gazowego amoniaku powstają z 4 moli gazowych substratów, a więc zachodzenie reakcji powoduje zmniejszanie liczby moli gazowych produktów reakcji, a co za tym idzie także objętości układu. Wobec tego zwiększanie ciśnienia w układzie reakcyjnym sprzyjać będzie powstawaniu amoniaku, gdyż układ będzie osiągał nowy stan równowagi, w sposób przeciwdziałający wzrostowi ciśnienia, poprzez przesuwanie położenia stanu równowagi w prawo.

## 1.1.2 Woda jako rozpuszczalnik.

### 1.1.2.1 Wstęp

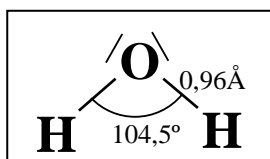
Większość reakcji chemicznych prowadzi się w środowisku rozmaitych rozpuszczalników, spośród których woda jest rozpuszczalnikiem najtańszym, najłatwiej dostępnym i stąd najpowszechniej stosowanym. Odgrywa ona szczególną rolę w chemii nieorganicznej, gdy reagentami są związki o budowie jonowej. Jednym z ważniejszych parametrów charakteryzujących rozpuszczalnik jest względna przenikalność elektryczna  $\epsilon$ . Aby substancje o budowie jonowej łatwo się rozpuszczały i pozostały w roztworze w postaci trwałych, pojedynczych, solwatowanych jonów, rozpuszczalnik winien charakteryzować się odpowiednio wysoką wartością  $\epsilon$ . Jak bowiem wiadomo energia oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ładunkami (jonami) jest odwrotnie proporcjonalna do przenikalności elektrycznej ośrodka, czyli im większa jest stała dielektryczna ośrodka, tym siły występujące pomiędzy jonami są mniejsze. Znajduje to swój wyraz w równaniu na energię układu dwóch różnoimiennych ładunków:

$$E = \frac{q^+q^-}{4\pi\epsilon\epsilon_0r} \quad (1.20)$$

gdzie:  $\epsilon_0$  to przenikalność elektryczna próżni, a  $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna ośrodka (dla próżni  $\epsilon = 1$ ).

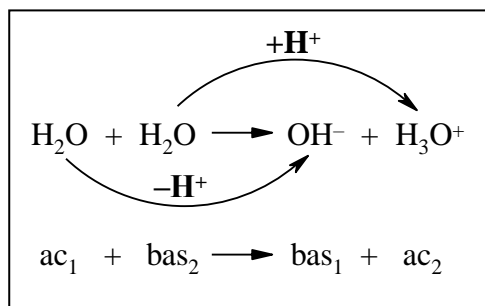
Znajomość względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  pozwala przewidywać zachowanie się różnych substancji w roztworze. Jeżeli  $\epsilon < 20$  wówczas oddziaływania pomiędzy jonami w roztworze są zbyt silne, aby jony mogły występować w postaci izolowanej. Najczęściej pojawiają się wówczas jako pary jonowe bądź asocjaty, w przeciwieństwie do roztworów w rozpuszczalnikach o  $\epsilon > 40$  gdzie będą występowały prawie wyłącznie jako solwatowane jony. Dodatkowymi czynnikami mającymi wpływ na powstawanie jonów w roztworze są właściwości akceptorowe i donorowe rozpuszczalnika, rozumiane jako właściwości odpowiednio kwasowe i zasadowe w myśl definicji **kwasów i zasad Lewisa**. Rozpuszczalniki donorowe (zasady Lewisa) są donorami par elektronowych i charakteryzują się obecnością wolnych par elektronowych zlokalizowanych najczęściej przy silnie elektroujemnym rdzeniu (O, N, Cl, P). Dzięki tworzeniu wiązań  $\sigma_{\text{donorowych}}$  z kationami stabilizują ich solwatowaną formę. Rozpuszczalniki akceptorowe (kwasy Lewisa) charakteryzują się obecnością luki koordynacyjnej i chętnie wiążą się z drobinami, które są donorami par elektronowych. Do takich rozpuszczalników można zaliczyć np.  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ . Właściwości akceptorowe wykazywać mogą również rozpuszczalniki protonowe zdolne tworzyć wiązania wodorowe z donorami par

elektronowych (O, N, F). Do rozpuszczalników o silnych właściwościach zarówno donorowych jak i akceptorowych należy właśnie woda.



Stała dielektryczna wody w temperaturze 18°C wynosi 81,7 i tyle też razy mniejsza jest energia przyciągania między jonami w wodzie w porównaniu z energią wiązań w kryształach jonowych. Bardzo duża stała dielektryczna jak i znaczny moment dipolowy wody wynoszący 1,86 D spowodowane są kątową budową cząsteczki (patrz rysunek) oraz silną polaryzacją kowalencyjnego wiązania O–H w kierunku do tlenu (wiązanie  $\sigma_{\text{akceptorowe}}$ ). Chemiczne właściwości wody zdeterminowane są obecnością dwóch wolnych par elektronowych na tlenie, które mogą być zaangażowane do tworzenia wiązań z kwasami i odpowiadają za właściwości zasadowe. Drobiną wody może być donorem kationów wodorowych lub też te związane z tlenem kationy służą do utworzenia wiązań wodorowych O–H $\cdots$ X z silnie elektroujemnymi pierwiastkami (F, O, N). Nic więc dziwnego, że oddziaływania międzycząsteczkowe dipol – dipol występują w wodzie obok silnych wiązań wodorowych O–H $\cdots$ O, dzięki którym woda aż do temperatury 100°C jest cieczą, podczas gdy związki pozostałych tlenowców z wodorem są gazami już w warunkach normalnych. Zarówno w H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se jak i w H<sub>2</sub>Te wiązania wodorowe są bowiem zdecydowanie słabsze.

Analizując właściwości wody na gruncie definicji **kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego** oraz jej rozwinięcia w postaci **jednolitej definicji kwasów – zasad – utleniaczy - reduktorów** dochodzi



się do wniosku, iż woda może spełniać w reakcjach chemicznych rolę tak kwasu – donora kationów wodorowych (protonów), jak i zasady – akceptora kationów wodorowych. W ciekłej wodzie zachodzi w konsekwencji proces autodysocjacji, związany z wymianą protonu pomiędzy dwiema drobinami H<sub>2</sub>O.

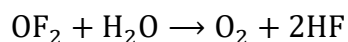
W skali makroskopowej, w czystej wodzie ilość jonów powstających w wyniku takiej reakcji jest jednak znikoma. Świadczy o tym wartość stałej równowagi, zwanej **iloczynem jonowym wody**  $K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ , który w temperaturze 25°C wynosi  $1,008 \cdot 10^{-14}$  ( $pK_w = 14$ ). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w wyrażeniu na stałą równowagi nie występuje aktywność H<sub>2</sub>O, gdyż stanem standardowym wody jest czysta ciecz i  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Często, dla uproszczenia zapisu stosuje się symbol H<sup>+</sup> oznaczający umownie kation oksoniowy H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Przy założeniu, że współczynniki aktywności

jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  są równe jedności, możemy zapisać:  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Ze względów praktycznych posługujemy się wielkościami ujemnych logarytmów aktywności tych jonów:  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  i  $\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-}$ . Używając tych wielkości, możemy wyrażenie na iloczyn jonowy wody przedstawić w postaci:

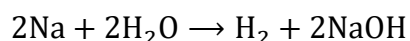
$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} \quad (1.21)$$

W czystej wodzie w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  stężenie  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , czyli  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ . Wprowadzenie do wody kwasów (donorów protonów) lub zasad (akceptorów) prowadzi do zmian stężenia jonów oksoniowych (wodorotlenowych), a co za tym idzie do zmian pH w zakresie od 0 do 14. Warto w tym miejscu zauważyć, że iloczyn jonowy wody zmienia się wraz z temperaturą i w konsekwencji woda może mieć w innej temperaturze niż  $25^\circ\text{C}$  pH inne niż 7. Nie zmienia to faktu, że odczyn wody nadal pozostaje obojętny tzn. stężenie jonów oksoniowych i wodorotlenkowych są sobie równe. Mówimy, że roztwór wodny ma odczyn kwasowy, jeśli  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ . Jeżeli natomiast  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ , mówimy, że roztwór ma odczyn zasadowy.

Wobec reagentów posiadających bardzo silne właściwości utleniające woda może ujawnić słabe właściwości redukujące. Przykładem może być powolna reakcja zachodząca w roztworze wodnym fluorku tlenu:



Znacznie łatwiej reaguje  $\text{H}_2\text{O}$  z reduktorami, czego dowodem niech będą gwałtownie zachodzące reakcje z aktywnymi metalami takimi jak litowce czy wapniowce:



#### 1.1.2.2 Dysocjacja i elektrolity

Substancje rozpuszczalne w wodzie możemy podzielić na elektrolity i nieelektrolity. Nielektrolity nie ulegają w wodzie dysocjacji elektrolitycznej, czyli nie ulegają rozpadowi na jony. Przykładami nieelektrolitów są sacharoza (cukier), mocznik, etanol. Elektrolity natomiast ulegają w roztworach wodnych dysocjacji elektrolitycznej, w wyniku której w ich roztworach występują hydratowane, tzn. solwatowane przez cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ , jony. Elektrolity można podzielić na mocne i słabe.

Mocne elektrolity (np.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ , itp.) po rozpuszczeniu w wodzie są całkowicie zdysocjowane na jony niezależnie od stężenia, a elektrolity słabe dysocjują tylko w pewnym stopniu, który zależy od ich stężenia. Pomędzy jonami a dipolami wody występuje silne oddziaływanie

międzycząsteczkowe. Energia potencjalna układu jon–dipol jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości między drobinami i określona wzorem:

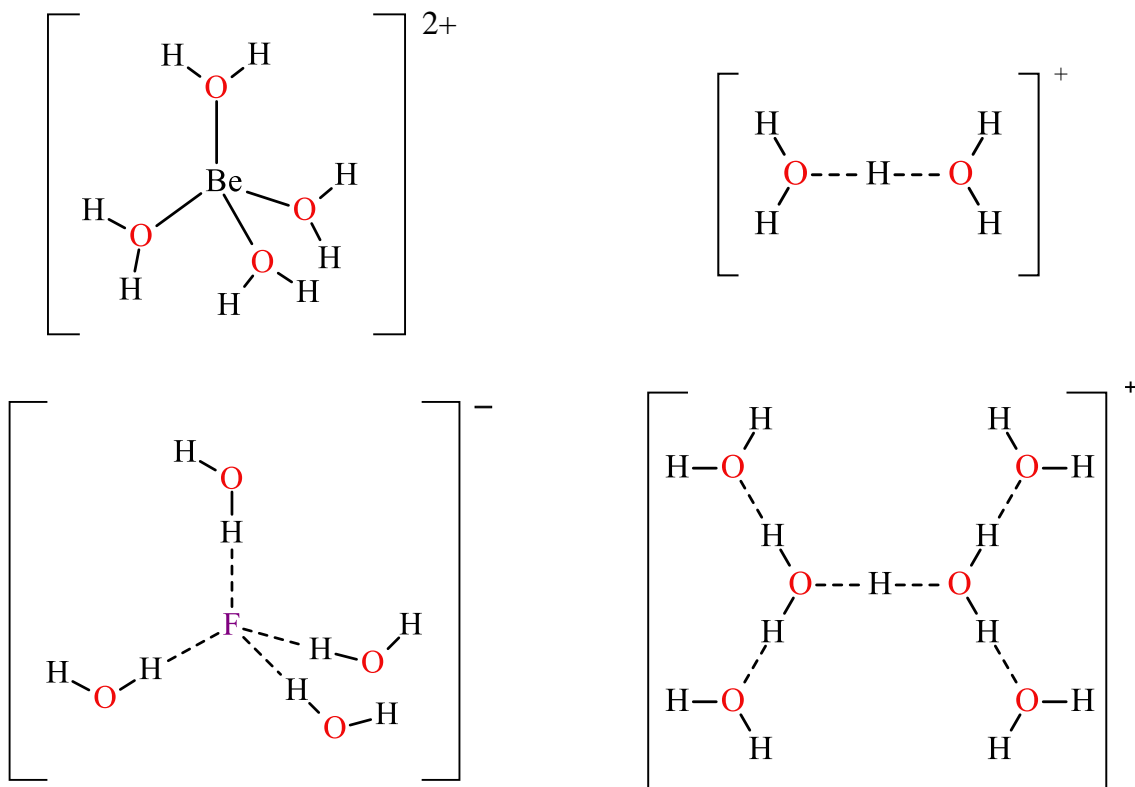
$$E_{\text{jon-dipol}} = -\frac{q\mu \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.22)$$

gdzie:  $q$  to ładunek jonu,  $\mu$  oznacza długość wektora elektrycznego momentu dipolowego, zaś  $\vartheta$  to kąt pomiędzy wektorem momentu dipolowego  $\vec{\mu}$  a wektorem  $\vec{r}$ .

W efekcie tych oddziaływań każdy jon w roztworze wodnym jest hydratowany tzn. otoczony pewną liczbą rozmaicie wiązanych cząsteczek wody. Drobiny H<sub>2</sub>O tworzą wokół jonów otoczki hydratacyjne. W przypadku kationów o niewielkim ładunku i dużym rozmiarze. Oddziaływania między takimi jonami i cząsteczkami H<sub>2</sub>O są stosunkowo słabe i w ich wyniku powstaje tylko jedna otoczka hydratacyjna. Przykładem takich kationów są Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, czy Cs<sup>+</sup>. W ich przypadku stosunkowo łatwo i szybko dochodzi do wymiany cząsteczek wody w otoczce hydratacyjnej z cząsteczkami wody bardziej oddalonymi od danego jonu centralnego. W przypadku kationów o wyższym ładunku dodatnim i/lub mniejszym promieniu, w roztworze kationy otoczone są przez więcej niż jedną otoczkę hydratacyjną. W pierwszej z nich można mówić o tworzeniu wiązań chemicznych przez kation i cząsteczki H<sub>2</sub>O, w wyniku czego powstają akwakompleksy np. [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> czy [Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Kolejna otoczka hydratacyjna jest już zdecydowanie słabiej związana z akwakompleksem poprzez oddziaływania jon-dipol oraz wiązania wodorowe tworzone przez drobinę H<sub>2</sub>O z drugiej i pierwszej otoczki hydratacyjnej. Aniony mogą oddziaływać z cząsteczkami wody zarówno na drodze oddziaływań elektrostatycznych (jon-dipol) jak i na drodze kierunkowych wiązań wodorowych. Przykładowo aniony elektroujemnych pierwiastków, w tym szczególnie F<sup>-</sup> i OH<sup>-</sup> tworzą jony silnie hydratowane za pomocą wiązań wodorowych.

Przedstawione tu informacje wskazują na fakt, że wprowadzanie jonów do wody zaburza jej strukturę wewnętrzną poprzez zaburzenie sieci wiązań wodorowych występującej w czystej wodzie. Natomiast silne wiązanie cząsteczek wody przez małe kationy powoduje wzrost ich efektywnego promienia w roztworze, co przekłada się na ruchliwość kationów w roztworze. Wyjątkiem od tej reguły jest kation wodorowy, który mimo silnej hydratacji, wykazuje wysoką ruchliwość ze względu na inny mechanizm przewodzenia w roztworze. Badania wskazują, iż w wodnych roztworach mocnych kwasów kation wodorowy występuje w postaci jonu H(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>+</sup> o strukturze przedstawionej na poniższym rysunku. Kation ten zwany jest kationem Stojanowa i może być traktowany jako hydratowany kation Zundela H(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup> lub H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. W zależności od stężenia jonów wodorowych w roztworze występować mogą jeszcze inne formy tych jonów. Dlatego też w dalszej części skryptu

kation wodorowy występujący w roztworach wodnych zapisywany będzie za pomocą wzoru  $\text{H}_3\text{O}^+$ , co jest daleko idącym uproszczeniem, ale wskazującym na to, że jon  $\text{H}^+$  jest w roztworze hydratowany. Na poniższym rysunku przedstawiono przykładowe struktury prostych hydratowanych jonów.



### 1.1.2.3 Siła jonowa roztworów

Wzajemne oddziaływanie naładowanych drobin w roztworze oraz oddziaływania z drobinami rozpuszczalnika istotnie wpływają na aktywność poszczególnych składników roztworu. Zgodnie z teorią Debye'a-Hückla wartości współczynników aktywności są zależne od *siły jonowej* roztworu. **Siła jonowa** jest miarą występujących w roztworze oddziaływań międzyjonowych, a oblicza się ją za pomocą równania:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [\text{X}_i] q_i^2 \quad (1.23)$$

gdzie  $q_i$  to ładunek jonów  $\text{X}_i$  o stężeniu molowym  $[\text{X}_i]$ .

Zaproponowano szereg półempirycznych relacji wiążących aktywność jonowych składników roztworu z siłą jonową. W rozcieńczonych roztworach wodnych ( $I \leq 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w temperaturze

pokojoyej przybliżona wartość współczynnika aktywności jonu jest określona równaniem Debye'a-Hückla:

$$-\log \gamma_i = \frac{Aq_i^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} \quad (1.24)$$

gdzie  $A$ ,  $a$  i  $B$  są współczynnikami zależnymi od rozmiarów jonów, właściwości rozpuszczalnika oraz od temperatury. W wodzie w temperaturze 25°C wartość parametru  $A$  wynosi 0,510, zaś iloczyn parametrów  $aB$  0,99, co prowadzi do następującego wyrażenia na współczynnik aktywności:

$$-\log \gamma_i = \frac{0,51q_i^2\sqrt{I}}{1+0,99\sqrt{I}} \quad (1.25)$$

Wartości powyższych parametrów wynikają z założeń modelu Debye'a-Hückla, który nie opisuje dobrze roztworów bardziej stężonych. Do opisu eksperymentalnie wyznaczonych wartości współczynników aktywności w takich roztworach konieczne jest dodanie kolejnych członów z parametrami wyznaczonymi empirycznie. Przykładem takiej empirycznej zależności jest wzór Debye'a-Hückla-Brønsteda zawierający empiryczny parametr  $c$ :

$$-\log \gamma_i = \frac{Aq_i^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + cI \quad (1.26)$$

### 1.1.3 Równowagi kwasowo-zasadowe.

Właściwości chemiczne wody, a szczególnie wspomniana wcześniej zdolność do spełniania roli kwasu lub zasady, wywierają zasadniczy wpływ na przebieg reakcji zachodzących w środowisku wodnym. Jak wiadomo reakcja kwasowo-zasadowa wg definicji jednolitej polega na wymianie protonu lub prostego anionu pomiędzy dwiema sprzężonymi parami *kwas1–zasada1* i *zasada2–kwas2*. Jeżeli do roztworu wprowadzimy substancję o silnych właściwościach kwasowych wówczas woda będzie spełniała rolę zasady – najczęściej jako akceptor uwalnianych z kwasu protonów. Proces taki nazywany powszechnie dysocjacją kwasu można zapisać ogólnym równaniem:



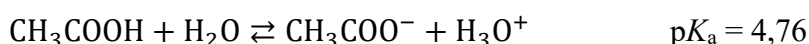
W roztworze rozcieńczonym woda znajduje się praktycznie w stanie standardowym i dlatego aktywność  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  jest równa jedności. Kwas w reakcji dysocjacji przekształca się w zasadę  $\text{A}^-$ , natomiast woda w kwas  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Oprócz termodynamicznej stałej równowagi reakcji  $K_a$  definiuje się stałą stężeniową  $K_a^c$  i stałą Brønsteda  $K_a^B$  będącą kombinacją dwóch pierwszych:

$$K_a^c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad K_a^B = \frac{[\text{A}^-]a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[\text{HA}]} \quad (1.28)$$

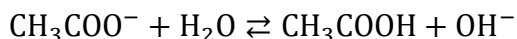
W wyniku procesu dysocjacji stężenie jonów oksoniowych (wodorowych) wzrasta, zaś stężenie jonów wodorotlenowych maleje, tak aby została zachowana stała wartość iloczynu jonowego wody. Reakcją odwrotną do dysocjacji kwasu jest reakcja protonolizy (przyłączenia protonu):



Jeśli znana jest stała dysocjacji kwasu i iloczyn jonowy wody to korzystając z równania (1.29) można łatwo obliczyć stałą równowagi  $K_b$  dla sprzężonej z tym kwasem zasady. Rozpatrzmy dla przykładu proces dysocjacji kwasu octowego:



oraz reakcję protonolizy (hydrolizy) octanu sodowego, który po rozpuszczeniu w wodzie ulega całkowitej dysocjacji na jony. Powstające aniony octanowe reagują z  $H_2O$  zgodnie z równaniem:



a stała równowagi dla tej reakcji  $pK_b = pK_w - pK_a = 14,00 - 4,76 = 9,24$ . Właściwości kwasowe wody przejawiają się również w reakcjach z obojętnymi drobinami. Dzieje się tak np. w roztworze wodnym amoniaku, gdzie zachodzi reakcja:



dla której stężeniowa stała równowagi  $K_b^c$  jest równa:

$$K_b^c = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} \quad (1.30)$$

Obliczenie stężenia (aktywności) jonów wodorowych w roztworach mocnych kwasów, tj. kwasów całkowicie zdysocjowanych ( $pK_a < -3$ ), nie nastręcza większych trudności. Można wówczas założyć, że dla kwasu jednoprotowego stężenie jonów wodorowych jest równe całkowitemu stężeniu kwasu  $[H_3O^+] = c_{HA}$ . Zakładając, że  $\gamma_{H_3O^+} = 1$  otrzymujemy  $pH = -\log c_{HA}$ . Na przykład dla kwasu nadchlorowego o stężeniu  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  wartość  $pH \approx 2,0$ . Zupełnie analogiczne rozumowanie dotyczy roztworów mocnych zasad. Wówczas  $[OH^-] = c_{Bas}$  i  $pOH \approx -\log c_{Bas}$ . Chcąc obliczyć pH należy się posłużyć wartością iloczynu jonowego wody:  $pH = pK_w - pOH = 14 + \log c_{Bas}$ .

Równowaga dysocjacji w przypadku słabych kwasów nie jest tak znacznie przesunięta na prawo i stężenie jonów oksoniowych jest znacznie mniejsze niż całkowite stężenie kwasu. Jeżeli przez  $c_{HA}$  oznaczymy całkowite stężenie dodanego do wody kwasu wówczas otrzymujemy zależność:

$$K_a^c = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c_{HA}\alpha^2}{1-\alpha} \quad (1.31)$$



gdzie symbolem  $\alpha$  oznaczono **stopień dysocjacji** zdefiniowany jako stosunek liczby (stężenia) zdysocjowanych drobin kwasu do liczby (stężenia) wszystkich drobin kwasu wprowadzonych do roztworu. Zależność ta pokazuje, że im większe jest stężenie danego kwasu, tym jego stopień dysocjacji jest mniejszy. Zaś w roztworach bardzo rozcieńczonych nawet słabsze kwasy będą prawie całkowicie zdysocjowane. Gdy stopień dysocjacji jest bardzo mały (np. rzędu 0,001) wówczas można przyjąć, że  $1 - \alpha^2 \approx 1$  i otrzymujemy przybliżone równania:

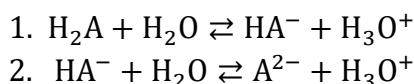
$$K_a^c = c_{\text{HA}} \alpha^2 \text{ i } \alpha = \sqrt{\frac{K_a^c}{c_{\text{HA}}}} \quad (1.32)$$

W przypadku dysocjacji zasad zdarza się, że stopień dysocjacji oznaczany jest symbolem  $\beta$  zamiast  $\alpha$ . Taki dobór oznaczeń nawiązuje do angielskich słów oznaczających kwas i zasadę (odpowiednio acid oraz base). W przypadku protolizy zasadowej anionu octanowego wzór (1.31) przyjmuje przy takim oznaczeniu postać:

$$K_b^c = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \beta^2}{1 - \beta} \quad (1.33)$$

Zachowanie się kwasów i zasad wieloprotonowych jest dużo trudniejsze do opisanie. Sytuację komplikuje złożenie dwóch i więcej równowag występujących pomiędzy różnymi drobinami, które powstają na kolejnych etapach reakcji dysocjacji bądź protolizy.

Rozpatrzmy taką równowagę na przykładzie kwasów dwuprotonowych. Dwustopniową dysocjację kwasu  $\text{H}_2\text{A}$  określają dwie kolejne stałe dysocjacji



$$K_{a1} = \frac{a_{\text{HA}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{A}}} \quad K_{a2} = \frac{a_{\text{A}^{2-}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}^-}} \quad (1.34)$$

i stała dysocjacji całkowitej

$$\text{H}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$$

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^{2-}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{A}}} = K_{a1} \cdot K_{a2} \quad (1.35)$$

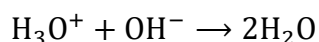
W miarę dokładne obliczenie stężenia jonów wodorowych w ogólnym przypadku wymaga rozwiązania równania trzeciego stopnia. Obliczenia znacznie się upraszczają, jeżeli kolejne stałe dysocjacji są niewielkie (słabe kwasy) lub gdy różnią się one istotnie. Wówczas można traktować kwas dwuprotonowy jako jednoprotonowy o stałej dysocjacji  $K_{a,1}$  lub  $K_{a,2}$  zależnie od zakresu pH. Taka sytuacja występuje w przypadku większości kwasów wieloprotonowych. Wystarczy porównać kolejne stałe dysocjacji dla kilku wybranych kwasów takich jak  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  czy  $\text{H}_2\text{S}$ .

Ale już dla kwasu siarkowego, ftalowego, szczawiowego, kwasów polifosforowych itp. takie uproszczenie będzie błędne. W tabeli 1.1 zebrane są wartości stałych dysocjacji dla wybranych kwasów.

Tabela 1.1 Wartości stałych dysocjacji wybranych kwasów.

Kwas	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,15	7,21	12,34	
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	2,25	6,76	11,60	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,36	10,33		
H <sub>2</sub> S	6,99	12,92		
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	2,95	5,41		
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,27	4,28		
CH <sub>3</sub> COOH	4,76			
HCOOH	3,75			
HCN	9,21			
H <sub>4</sub> Y (EDTA)	1,99	2,67	6,16	10,2
Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	5,0			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,62			

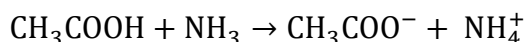
Jak wiadomo kwasy i zasady w postaci roztworów wodnych mogą ze sobą reagować. Są to reakcje egzotermiczne zachodzące z wydzielaniem często dużej ilości ciepła. Jeżeli w roztworze 1 znajduje się mocny kwas np. HCl a w roztworze 2 mocna zasada np. NaOH, to oba roztwory zawierają całkowicie zdysocjowane elektrolity. W roztworze 1 występują jony H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup>, a w drugim Na<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup>. Po zmieszaniu roztworów zajdzie reakcja między jonami H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup>, w wyniku której powstanie woda, a całkowite stężenie jonów w roztworze zmaleje:



Jony Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> w ogóle nie biorą udziału w tej reakcji, a jedynie występują w roztworze.

Zgoła odmiennie zachodzi reakcja zobojętniania zachodząca pomiędzy słabymi kwasami i słabymi zasadami. Jeżeli w roztworze 1 znajduje się słaby kwas np. kwas octowy o stężeniu 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>, a w roztworze drugim słaba zasada np. amoniak o stężeniu 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>, to stopień dysocjacji obu elektrolitów oszacowany ze wzoru (1.32) wynosi około 1%. Zatem w obu roztworach słabe elektrolity występują głównie w postaci niezdisocjowanych cząsteczek. Po zmieszaniu obu

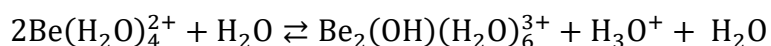
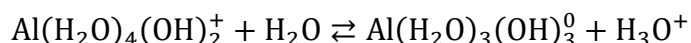
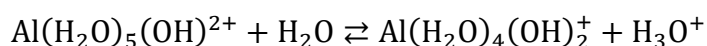
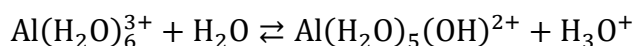
roztworów zajdzie reakcja w wyniku, której powstanie sól – octan amonu – będąca mocnym elektrolitem, a więc dysocjująca w 100%:



W wyniku tej reakcji zubożenie jonów w roztworze rośnie. Po dodaniu równoważnych ilości moli kwasu i zasady, otrzymany roztwór będzie miał odczyn zależny od mocy oraz stężenia powstającego kwasu i zasady Brønsteda. W omawianym przykładzie powstają kation amonowy wykazujący właściwości kwasowe i anion octanowy o właściwościach zasadowych. Mają one porównywalne właściwości kwasowe ( $\text{p}K_{\text{a NH}_4^+} = 9,25$ ) i zasadowe ( $\text{p}K_{\text{b CH}_3\text{COO}^-} = 9,24$ ) więc pH roztworu wynosi w przybliżeniu 7.

### 1.1.3.1 Hydroliza

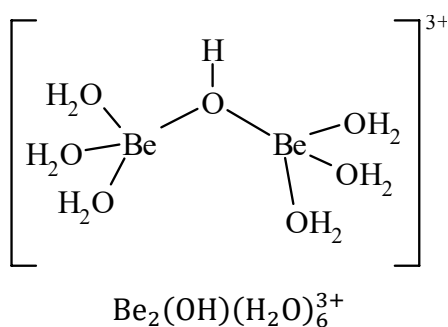
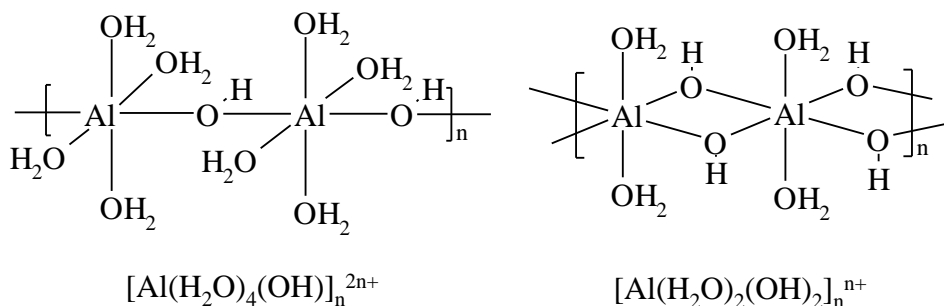
Reakcje hydrolizy soli są to reakcje kwasowo-zasadowe w sensie Brønsteda (reakcje protolizy), w których jako substraty biorą udział woda oraz jony powstałe w wyniku dysocjacji elektrolitycznej tych soli. Procesy hydrolizy soli są ściśle związane ze zjawiskiem hydratacji. Reakcjom hydrolizy ulegają jedynie te jony, które wykazują dostatecznie silne właściwości kwasowe lub zasadowe. W procesach hydrolizy kationy o silnych właściwościach kwasowych, charakteryzujące się małym promieniem jonowym i dużym ładunkiem (np. w  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  itp.) powodują dodatkową polaryzację wiązania O–H w drobinach wody hydratacyjnej przez co osłabiają to wiązanie. Ułatwia to przeniesienie kationów wodorowych do drobin posiadających właściwości zasadowe, np. cząsteczek rozpuszczalnika. Proces ten prowadzi do utworzenia odpowiednich hydroksokationów:



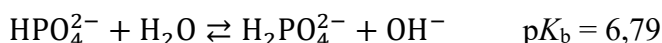
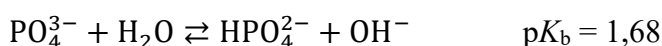
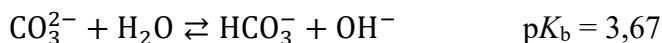
(lub bez uwzględnienia powstawania dimeru  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ )

W wyniku zachodzących reakcji wzrasta stężenie kationów wodorowych i obniża się pH roztworu. Powyższy przykład hydrolizy kationu berylu ilustruje fakt, że reakcje hydrolizy hydratowanych kationów mogą być komplikowane przez zachodzące reakcje kondensacji powstałych hydroksokationów prowadzące do drobin dwu- i więcej centrycznych. Dlatego hydroliza soli zawierających silnie kwasowe kationy zachodzi często poprzez tworzenie złożonych wielkocząsteczkowych polianionów, które wytrącają się z roztworu w postaci bezpostaciowego (amorficznego) osadu. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku wymienionych powyżej soli berylu

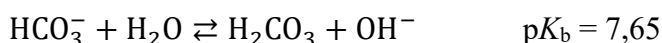
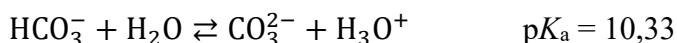
i glinu. Prawdopodobnie agregacja prostych hydroksokationów następuje w wyniku utworzenia mostków wodorotlenkowych z jednoczesnym uwolnieniem drobin wody co ilustruje poniższy schemat.



Obok hydrolizy kationowej często obserwuje się w wodzie występowanie reakcji hydrolizy uwarunkowanej właściwościami zasadowymi drobin – głównie anionów. Najczęściej przytaczanymi przykładami są reakcje jakie zachodzą w roztworach soli słabych kwasów: np.



Przy rozpatrywaniu reakcji hydrolizy anionów wodorosoli (np.  $\text{NaHCO}_3$ ) należy pamiętać o tym, że aniony tych soli wykazują zarówno właściwości kwasowe jak i zasadowe:



Dlatego też przy określaniu odczynu wodnych roztworów tych soli należy porównać właściwości kwasowe i zasadowe wodorooanionów powstałych w wyniku dysocjacji elektrolitycznej tych soli i stwierdzić, które właściwości przeważają. To one decydują o odczynie roztworu wodorosoli. Na przykład w przypadku wodorowęglanu sodu wartość stałej  $K_a$  tego jonu wynosi około  $10^{-10}$ , zaś wartość stałej  $K_b$   $10^{-8}$ . Zatem aniony wodorowęglanowe wykazują mocniejsze właściwości zasadowe niż kwasowe i odczyn wodnego roztworu wodorowęglanu sodu jest zasadowy. pH

roztworów jonów amfiprotycznych, czyli takich, które wykazują zarówno właściwości kwasowe jak i zasadowe, można oszacować przy wysokich stężeniach tego jonu ze wzoru:

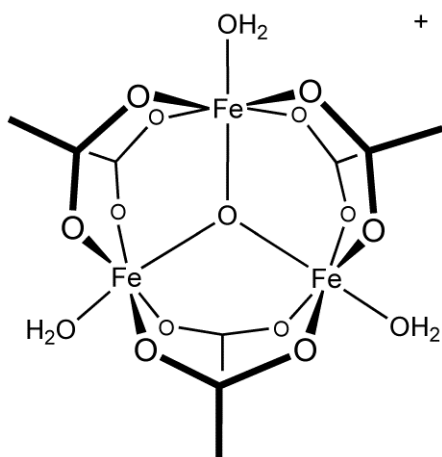
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + (14 - \text{p}K_b))$$

gdzie  $\text{p}K_a$  i  $\text{p}K_b$  oznaczają odpowiednio ujemne logarytmy ze stałej protolizy kwasowej i zasadowej danego jonu amfiprotycznego. W przypadku 0,10 M roztworu wodorowęglanu sodu pH roztworu wynosi ono około 8,3.

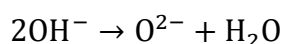
Produkty reakcji hydrolizy mogą nie tylko ulegać reakcjom kondensacji, o których już wspomniano, lecz również reakcjom kompleksowania. Przykładem takiego procesu jest wytrącanie octanowego kompleksu jonów żelaza(III) w wyniku ogrzewania roztworu octanu żelaza(III). Reakcja przebiega według poniższego równania:



Struktura powstającego kationu kompleksowego przedstawiona jest na poniższym rysunku:



Anion tlenkowy w powyższej reakcji powstaje w wyniku reakcji dysproporcjonacji kwasowo-zasadowej anionów wodorotlenkowych:



### 1.1.3.2 Roztwory buforowe.

Roztwór wodny zawierający sprzężony kwas i zasadę, których stężenia są porównywalne i dostatecznie duże, nazywamy *roztworem buforowym*. Układ taki ma zdolność do utrzymywania pH roztworu na określonym poziomie, nieznacznie zmieniającym się (a) pod wpływem dodatku innego kwasu lub zasady oraz (b) pod wpływem rozcieńczenia. Stosunek stężenia kwasu i sprzężonej z nim zasady powinien mieścić się w zakresie od 0,1 do 10, żeby roztwór wykazywał właściwości buforujące pH. Cechy mieszaniny buforowej wykazywać więc będą:

- a) roztwory utworzone z kwasów i ich soli, np.  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ , kwas octowy  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{ocian sodowy } \text{CH}_3\text{COONa}$ , roztwór amoniaku i chlorku amonu,
- b) roztwory soli wieloprotonowych kwasów, np.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sole kwasu cytrynowego.

Równowagę pomiędzy sprzężonym kwasem i zasadą określa stała Brønsteda dysocjacji kwasu:

$$K_a^B = \frac{[\text{A}^-]a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[\text{HA}]} \quad (1.36)$$

W przypadku mieszaniny buforowej, sporządzonej przez zmieszanie roztworu słabego kwasu HA (np.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i roztworu zawierającego sprzężoną z nim zasadę  $\text{A}^-$  (np.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  w postaci soli  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), można z dobrym przybliżeniem przyjąć, że stężenia niezdisocjowanego kwasu  $[\text{HA}] = c_{\text{HA}}$  oraz sprzężonej z nim zasady  $[\text{A}^-] = c_{\text{A}^-}$ . Po podstawieniu do wzoru (1.36) otrzymujemy po przekształceniach:

$$\begin{aligned} a_{\text{H}_3\text{O}^+} &= K_a^B \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a^B - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \end{aligned} \quad (1.37)$$

To uproszczone równanie doskonale opisuje właściwości roztworu buforowego pod warunkiem, że pH nie jest zbyt bliskie 0 lub 14. W równaniu tym można zastąpić stężenia kwasu i sprzężonej z nim zasady liczbami moli tych substancji:

$$\text{pH} = \text{p}K_a^B - \log \frac{n_{\text{HA}}}{n_{\text{A}^-}} \quad (1.38)$$

Zdolność do buforowania mieszaniny buforowej opisuje się za pomocą tzw. **pojemności buforowej**, określającej ilość dodanego mocnego kwasu (zasady), która spowoduje zmianę pH buforu o 1 jednostkę (w przeliczeniu na jednostkę objętości).

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial n}{\partial \text{pH}} \approx \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}} \quad (1.39)$$

Pojemność buforowa wyrażana jest w jednostkach  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Należy jednak pamiętać, że nie jest ona tożsama ze stężeniem molowym, ponieważ wielkość ta mówi w dużym uproszczeniu o tym, ile moli mocnego kwasu lub mocnej zasady ( $n$ ) należy dodać do  $1 \text{ dm}^3$  roztworu buforowego ( $V$ ), aby zmienić jego pH o jedną jednostkę. Pojemność buforowa jest zależna przede wszystkim od stopnia rozcieńczenia buforu i od stosunku  $c_{\text{Ac}}/c_{\text{Bas}}$ . Dla typowych mieszanin (pH w granicach 3–11) można ją oszacować wzorem:

$$\beta = \ln 10 \frac{(c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-})K_a[\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} \quad (1.40)$$

Szczególnym przypadkiem są roztwory buforowe sporządzone z równych (molowo) ilości kwasu i zasady. Wówczas  $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$  i w konsekwencji  $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ . Pojemność buforowa takiej mieszaniny jest największa i wynosi w przybliżeniu  $1,15c_{\text{HA}}$ .

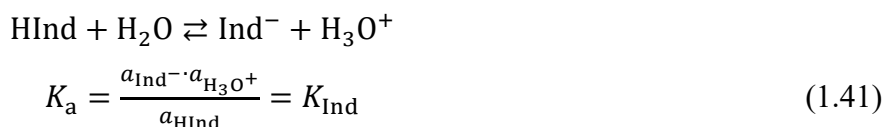
### 1.1.3.3 Metody pomiaru pH roztworów

Pomiar aktywności (stężenia) jonów wodorowych jest realizowany najczęściej dwiema metodami:

- poprzez wykorzystanie odpowiednio dobranych wskaźników barwnych, takich jak oranż metylowy, lakmus, fenoloftaleina itp.,
- pomiar siły elektromotorycznej odpowiednich ogniw czułych na stężenie jonów wodorowych.

Substancje stosowane jako wskaźniki (indykatory) charakteryzują się zmianą zabarwienia przy zmianie stężenia jonów wodorowych. Na przykład błękit bromotymolowy w roztworach o pH mniejszym niż 6 wykazuje barwę żółtą, w roztworach o pH większym od 7,6 - barwę niebieską, a w przedziale wartości pH od 6 do 7,6 - barwę zieloną powstałą z wymieszania formy żółtej i niebieskiej. Stosowane są również wskaźniki jednobarwne, jak np. fenoloftaleina, która poniżej pH 8 jest bezbarwna, zaś powyżej pH 10 ma zabarwienie różowe.

Wskaźniki można uważać za słabe kwasy HInd, ulegające pod wpływem wody reakcji dysocjacji, której odpowiada określona stała równowagi  $K_a$ .



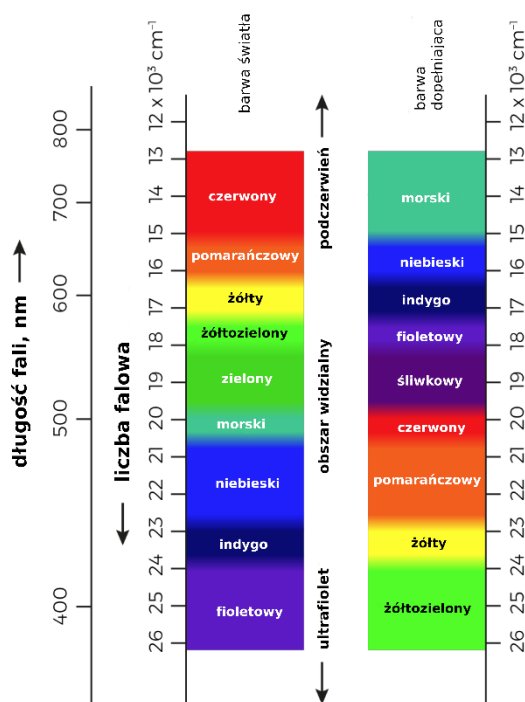
Jony  $\text{Ind}^-$  mogą być protonowane przez kwasy obecne w roztworach wodnych. Stosunek aktywności, a więc i stężenie  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia (aktywności) jonów wodorowych w roztworze. Jeżeli drobinę HInd i  $\text{Ind}^-$  mają różne zabarwienie, to kolor roztworu zależy od barwy drobin będących w nadmiarze. W poniższej tabeli zamieszczono zestawienie wybranych wskaźników z podaniem zakresu pH zmiany zabarwienia, wartości  $\text{p}K_{\text{Ind}}$  oraz barwy dwóch form.

Tabela 1.2 Zakresy zmiany barwy,  $\text{p}K_{\text{Ind}}$  oraz barwy formy sprotonowanej i deprotonowanej popularnych wskaźników kwasowo-zasadowych.

wskaźnik	zakres pH zmiany barwy	$\text{p}K_{\text{Ind}}$	barwy odpowiednio formy sprotonowanej i deprotonowanej
błękit tymolowy (1. zakres)	1,2 – 2,8	1,7	czerwona – żółta
błękit bromofenolowy	2,8 – 4,6	4,0	żółta – niebieska

oranż metylowy	3,1 – 4,4	3,7	czerwono-pomarańczowa – żółta
czerwień metylowa	4,2 – 6,3	5,1	czerwona – żółta
lakmus	5,0 – 8,0	-	czerwona – niebieska
błękit bromotymolowy	6,0 – 7,6	7,0	żółta – niebieska
błękit tymolowy (2. zakres)	8,0 – 9,6	8,9	żółta – niebieska
fenoloftaleina	8,3 – 10,0	9,6	bezbarwna – różowa
zółcień alizarynowa	10,0 – 12,0	11,2	żółta – fioletowa

Promieniowanie elektromagnetyczne, które dociera na Ziemię ze Słońca, jest promieniowaniem polichromatycznym tzn. składa się z promieniowania o różnej energii i co za tym idzie o różnej długości fal. Ludzkie oko umożliwia detekcję promieniowania elektromagnetycznego o długościach fal z zakresu 400–800 nm, zwanego zakresem światła widzialnego. Promieniowanie polichromatyczne składające się z porównywalnej ilości promieniowania o każdej długości fali



z zakresu widzialnego odbierane jest przez ludzkie oko jako światło o barwie białej. Jeśli do oka dociera światło monochromatyczne lub polichromatyczne z węższego zakresu niż cały zakres widzialny, to jest ono postrzegane jako światło barwne. Zależność barwy światła od długości fali przedstawiona została na rysunku. W przypadku wskaźników mamy do czynienia z absorpcją światła przez drobiny  $\text{HInd}$  i  $\text{Ind}^-$ , a ludzkie oko spostrzega barwę dopełniającą (komplementarną) do barwy zaabsorbowanej przez drobiny wskaźnika. Przykładowo, forma kwasowa błękitu bromotymolowego  $\text{HInd}$  wykazuje maksimum absorpcji światła przy długości fali ok. 430 nm. Pochłanianie jest więc promieniowanie o kolorze niebieskim i indygo,

a obserwowana barwa roztworu jest żółta. W roztworach zasadowych dominuje forma zasadowa  $\text{Ind}^-$ , która wykazuje maksimum absorpcji przy około 620 nm. Dlatego w roztworach zasadowych błękit bromotymolowy pochłania światło pomarańczowe i obserwowana barwa roztworu jest niebieska. Przy wartościach pH, w którym współistnieją obie formy, roztwór wykazuje barwę zieloną, będącą złożeniem barwy niebieskiej i żółtej.



Stosuje się rozmaite sposoby określania pH przy użyciu wskaźników. Orientacyjny, bardzo przybliżony sposób polega na wykorzystaniu pasków bibuły nasyconych roztworami jednego wskaźnika lub mieszaniny wskaźników (papierki uniwersalne), które po zwilżeniu badanym roztworem zmieniają barwę. Dokładniejszy sposób określenia pH polega na kolorymetrycznym porównaniu barwy wskaźnika w badanym roztworze z zabarwieniem wskaźnika w innym roztworze (najczęściej buforowym) o znanym pH.

Czasami stosuje się pomiar spektrofotometryczny, a więc z wykorzystaniem promieniowania monochromatycznego. Podstawą spektrofotometrii jest prawo Lamberta-Beera, które wiąże absorbancję  $A$  roztworu ze stężeniami (nie zaś aktywnościami) obecnych substancji. Pierwotne natężenie  $I_0$  promieniowania monochromatycznego o długości fali  $\lambda$  maleje do  $I$  po przejściu przez warstwę roztworu o grubości  $\delta$  proporcjonalnie do stężenia  $[X]$  i molowego współczynnika absorpcji substancji  $\varepsilon_\lambda$ .

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \delta \sum_i \varepsilon_i(\lambda) [X_i] \quad (1.42)$$

Jeżeli HInd i Ind<sup>-</sup> są jedynymi substancjami, które absorbują promieniowanie o użytej długości fali to na podstawie pomiaru można dość dokładnie określić stosunek stężeń [Ind<sup>-</sup>]/[HInd] a w konsekwencji pH.

Pomiar pH za pomocą pehametru polega na określeniu siły elektromotorycznej  $E$  ogniwa zbudowanego z dwóch półogniw (elektrod), z których jedno jest elektrodą wskaźnikową o potencjale zależnym od aktywności jonów wodorowych, a drugie - elektrodą odniesienia o stałym potencjale. Najczęściej jako elektrodę odniesienia stosuje się półogniwo kalomelowe lub chlorosrebrowe. Najwygodniejszą elektrodą wskaźnikową jest elektroda szklana. Czasami bywają jednak stosowane elektrody wodorowe, chinhydrynowe i antymonowe.

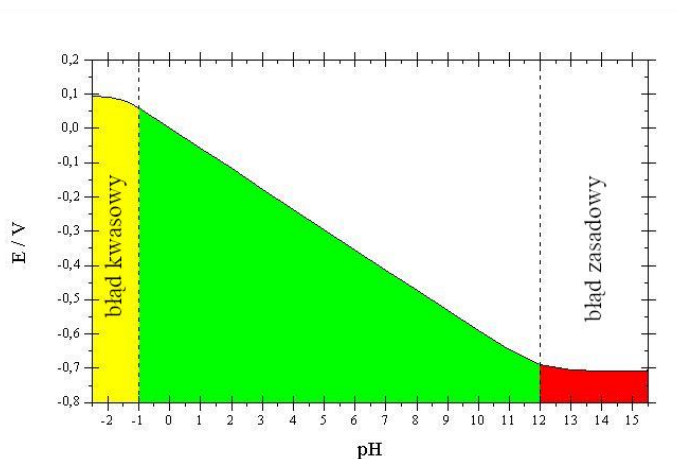
W celu określenia pH roztworu porównuje się siłę elektromotoryczną  $E_x$  ogniwa w badanym roztworze z siłą elektromotoryczną  $E_{wzorzec}$  analogicznego ogniwa zawierającego bufor wzorcowy:

$$pH_x = pH_{wzorzec} + \frac{F}{RT \ln 10} (E_{wzorzec} - E_x) \quad (1.43)$$

gdzie:  $R$  - stała gazowa,  $F$  - stała Faradaya,  $T$  - temperatura wyrażona w K.

Ponieważ wartość  $pH_{wzorzec}$  została ustalona przez konwencję międzynarodową, opartą na pewnych ściśle określonych założeniach, otrzymana wartość pH nieznanego roztworu odpowiada tym samym założeniom. Precyzja pomiaru zależy więc od prawidłowego wycechowania przyrządu na dwa roztwory buforowe, obejmujące zakres mierzonych wartości pH.

Należy pamiętać, że liniowa zależność potencjału elektrody wskaźnikowej od pH  $E = a \cdot pH + b$ , w oparciu o którą wyprowadzono równanie (1.43) występuje tylko w ograniczonym zakresie pH. Kształt zależności tej w pełnym zakresie pH przedstawiony został na wykresie obok. Przy niskich wartościach pH występuje błąd kwasowy



spowodowany nieliniowością zależności potencjału elektrody od aktywności jonów wodorowych oraz wysokim stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji kwasów obecnych w roztworze. Aniony te podobnie jak kationy  $H_3O^+$  ulegają adsorpcji na powierzchni elektrody i zmieniają jej potencjał. W przypadku roztworów o wysokim pH występuje błąd zasadowy. Z warunku elektroobojętności roztworu wynika, że w roztworach takich zawierających aniony  $OH^-$  o wysokim stężeniu występują również w wysokim stężeniu kationy. W roztworach wodnych są to z reguły kationy  $Na^+$  i  $K^+$ , które także ulegają adsorpcji na powierzchni elektrody szklanej i zmieniają istotnie jej potencjał, ponieważ aktywność jonów  $H_3O^+$  jest w roztworach zasadowych o  $pH > 12$  bardzo niska.

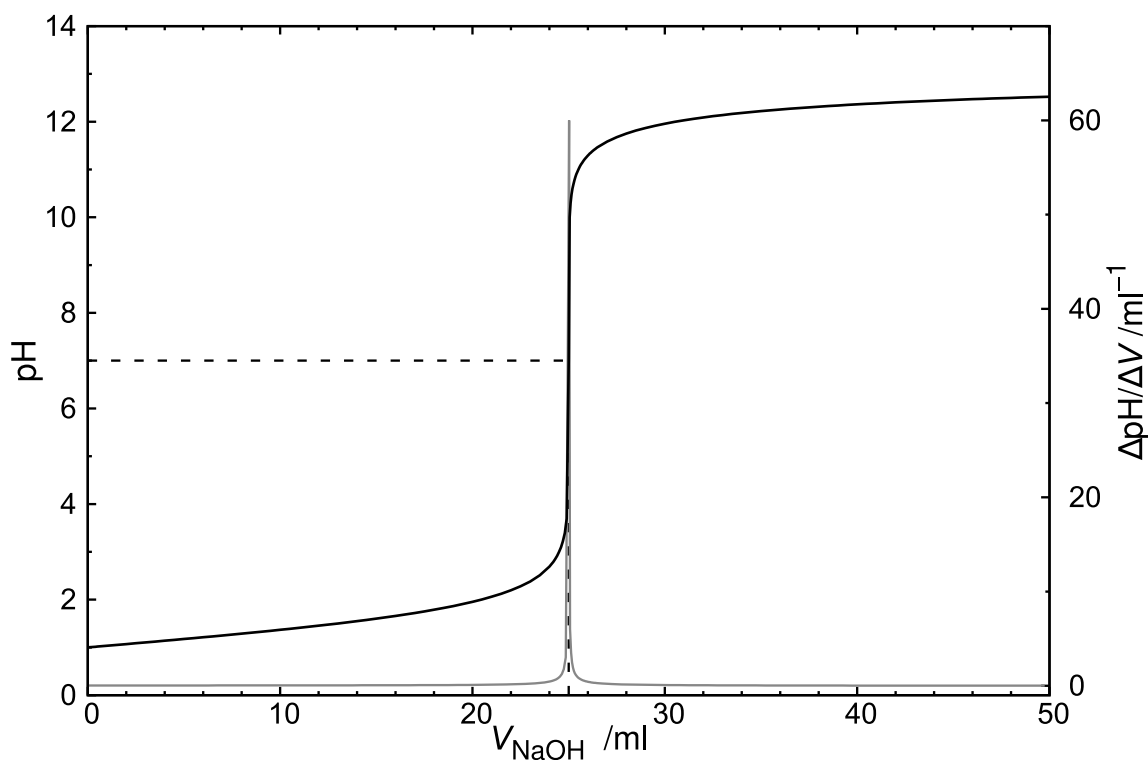
#### 1.1.3.4 Reakcje zobojętniania w roztworach wodnych

Stężenia jonów  $H_3O^+$  oraz  $OH^-$  obserwowane w roztworach kwasów oraz zasad są zgodnie z równaniami (1.27) i (1.29) zależne przede wszystkim od dwóch wielkości – stężenia rozpuszczonego kwasu  $C_{HA}$  (zasady  $C_B$ ) oraz stałych równowagi reakcji kwasowo-zasadowej z wodą ( $K_a$ ,  $K_b$ ) i w mniejszym stopniu od siły jonowej roztworu. W rozcieńczonych roztworach mocnych kwasów i mocnych zasad, dla których stopień dysocjacji jest bliski 1 można z zupełnie dobrym przybliżeniem przyjąć, że  $[H_3O^+] \approx C_{HA}$  i odpowiednio  $[OH^-] \approx C_B$ . Czyli

$$pH = -\log c_{HA} \quad i \quad pOH = -\log c_B \quad (1.44)$$

Dodawanie do roztworu mocnego kwasu roztworu mocnej zasady (i odwrotnie) powoduje, że zachodzi reakcja zobojętniania  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$  prowadząca do stopniowej zmiany pH. Na rysunku 1.2 przedstawiono przebieg zmian pH w funkcji objętości dodanej zasady na przykładzie roztworu mocnego kwasu  $HCl_{(aq)}$  o stężeniu  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  w ilości  $25,0 \text{ cm}^3$ , do którego dodawano porcjami  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztwór  $NaOH$ . Wartości pH mierzono potencjometrycznie stosując

elektrodę szklaną. Zaprezentowana na rysunku 1.21.2 za pomocą czarnej linii zależność nosi nazwę krzywej miareczkowania. Roztwór wyjściowy kwasu wykazuje  $\text{pH} \approx 1$ . Na krzywej można zaobserwować charakterystyczny gwałtowny wzrost  $\text{pH}$  roztworu w pobliżu punktu przegięcia krzywej dla  $V_{\text{NaOH}} = 25,0 \text{ cm}^3$ . Punkt ten odpowiada wprowadzeniu stechiometrycznej ilości zasady, a więc całkowitemu zobojętnieniu kwasu i nazywa się punktem równoważnikowym miareczkowania. Powstały w wyniku reakcji obojętny roztwór soli ( $\text{NaCl}$ ) ma odczyn obojętny tj.  $\text{pH} = \text{pOH}$  i w temperaturze  $25^\circ\text{C}$   $\text{pH}=7$ . Wprowadzanie nadmiaru zasady powoduje gwałtowny wzrost stężenia jonów  $\text{OH}^-$  i odpowiedni wzrost  $\text{pH}$ , a po dodaniu dalszych porcji asymptotyczny wzrost do  $\text{pH} \approx 13$ , która to wartość wynika z wartości  $\text{pH}$  użytej zasady. Przebieg krzywej miareczkowania mocnej zasady za pomocą mocnego kwasem będzie identyczny, jeśli zamiast wartości  $\text{pH}$  na osi rzędnych umieścimy wartości  $\text{pOH}$  (pamiętając o związku  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$ ).

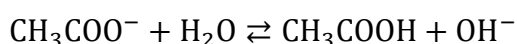


Rysunek 1.2 Krzywa miareczkowania  $25,0 \text{ cm}^3$  kwasu solnego o stężeniu  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  za pomocą roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Kolorem czarnym i szarym zaznaczono odpowiednio zmiany  $\text{pH}$  oraz pochodnej  $\text{pH}$  względem objętości w funkcji objętości dodanej zasady.

Dla roztworów słabych kwasów i słabych zasad, gdzie stopień dysocjacji  $\alpha$  jest określony w przybliżeniu równaniem (1.32)  $\text{pH}$  początkowe na krzywej miareczkowania można oszacować korzystając z zależności:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log c_{\text{HA}}) \quad \text{i} \quad \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log c_{\text{B}}) \quad (1.45)$$

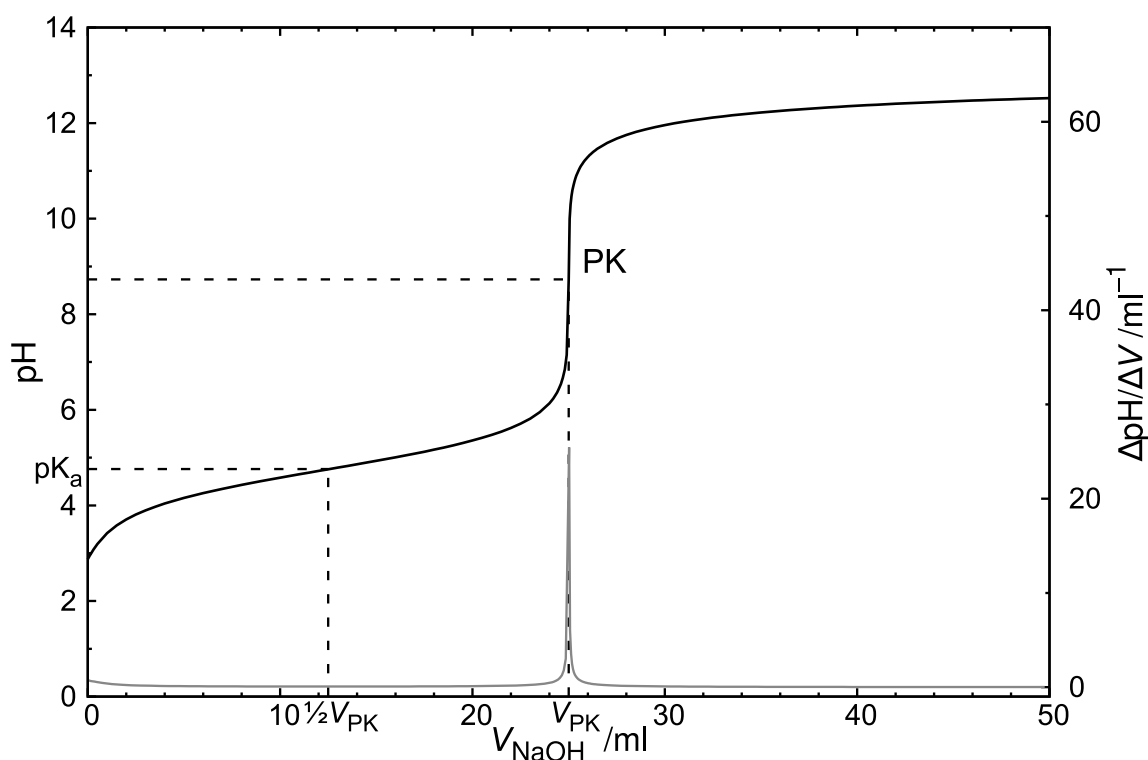
Należy jednak pamiętać, aby przedstawione powyżej wzory stosować z dużą ostrożnością i tylko do szacunkowych obliczeń. Na rysunku 1.3 przedstawiono przebieg zmian pH w funkcji objętości dodanej zasady przy miareczkowaniu słabego kwasu na przykładzie roztworu kwasu octowego  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  ( $\text{pK}_a = 4,76$ ) o stężeniu  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  użytego w ilości  $25,0 \text{ cm}^3$ , do którego dodawano porcjami  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztwór NaOH. W tym przypadku po dodaniu stechiometrycznej ilości zasady ( $25,0 \text{ cm}^3$ ) obserwowana wartość pH punktu równoważnikowego znacznie przekracza wartość 7, charakterystyczną dla roztworów obojętnych w temperaturze pokojowej. Wynika to z faktu, że skład roztworu w tym punkcie odpowiada roztworowi octanu sodu  $\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})}$  i o pH roztworu decyduje obecność zasadowych drobin  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  pozostających w równowadze z kwasem:



Roztwór będzie więc w punkcie równoważnikowym wykazywał pH równe:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \quad (1.46)$$

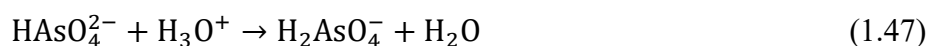
Dodanie zasady w ilości mniejszej od stechiometrycznej (np. w ilości ok.  $10 \text{ cm}^3$ ) prowadzi do powstania roztworów częściowo zobojętnionych (patrz rysunek 1.3), których skład odpowiada mieszaninie soli ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) i kwasu ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a więc mieszaninie buforowej (bufor octanowy). Przebieg zmienności krzywej w tym obszarze ilustruje zachowanie się pH roztworu buforowego pod wpływem dodawania zasady. Niewielkie nachylenie krzywej wskazuje na właściwości buforowe takiej mieszaniny. Przy objętości roztworu NaOH równej połowie objętości odpowiadającej punktowi końcowemu pH roztworu równe jest wartości  $\text{pK}_a$  kwasu octowego. Wynika to z faktu, że przy tej objętości połowa kwasu została zobojętniona i występuje w roztworze w postaci anionów octanowych, a druga połowa nie uległa reakcji zobojętnienia. Liczba moli anionów octanowych i cząsteczek kwasu octowego są sobie równe i zgodnie z równaniem (1.38)  $\text{pH}=\text{pK}_a$ . W pobliżu punktu równoważnikowego nachylenie krzywej gwałtownie wzrasta, co wyraźnie widać na wykresie pochodnej  $\Delta\text{pH}/\Delta V$ .



Rysunek 1.3 Krzywa miareczkowania 25,0 cm<sup>3</sup> kwasu octowego o stężeniu 0,10 mol·dm<sup>-3</sup> za pomocą roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>. Kolorem czarnym i szarym zaznaczono odpowiednio zmiany pH oraz pochodnej pH względem objętości w funkcji objętości dodanej zasady.

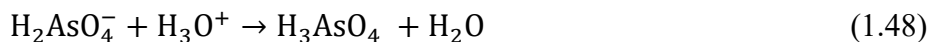
Reakcje zobojętniania zachodzące w roztworach wodnych służą bardzo często do oznaczania ilości substancji o charakterze kwasowym i zasadowym. Metody te opierają się na przebiegu krzywej miareczkowania i polegają ogólnie na wyznaczeniu objętości kwasu o znanym stężeniu niezbędnej do zobojętnienia roztworu zasady o nieznanym stężeniu i odwrotnie. Produktem reakcji jest wówczas, oprócz wody, odpowiednia sól. Miareczkowe oznaczanie kwasów i zasad zwane jest alkacymetrią i dzieli się na alkalimetrię (oznaczanie kwasów za pomocą zasad) i acydymetrię (oznaczanie zasad za pomocą kwasów).

Miareczkowanie można także zastosować do wyznaczenia stałych dysocjacji lub stałych protolizy (hydrolizy) kwasów i zasad Brønsteda. Na rysunku 1.4 przedstawiona jest krzywa miareczkowania wodorooarsenianu(V) sodu za pomocą kwasu solnego i jej pochodna. Na początku miareczkowania tzn. przed osiągnięciem punktu końcowego PK1 w roztworze zachodzi reakcja:

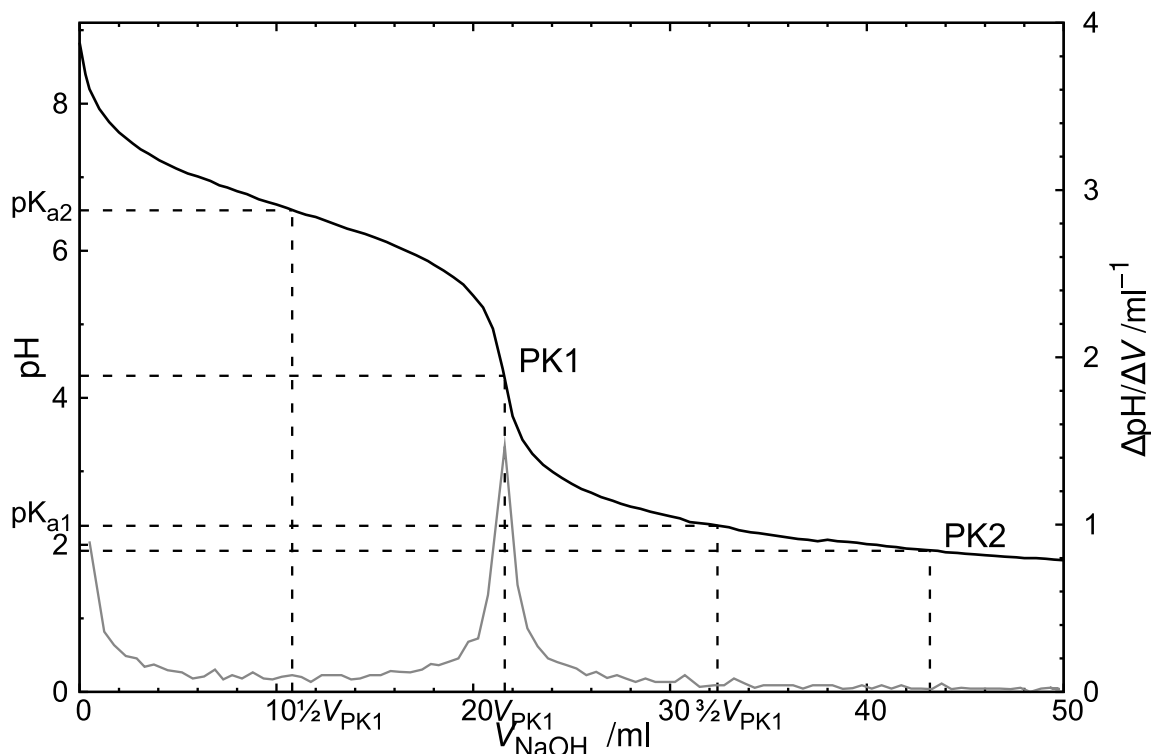


Wtedy też w roztworze powstaje roztwór buforowy, ponieważ współistnieją w nim jony wodorooarsenianowe(V) i diwodorooarsenianowe(V) będące sprzężoną parą kwas i zasada Brønsteda. Przy objętości równej połowie objętości punktu końcowego PK1 pH roztworu równe jest ujemnemu

logarytmowi drugiej stałej dysocjacji kwasu arsenowego(V)  $pK_{a2}$ . Wartość wyznaczona z krzywej miareczkowania wynosi 6,6 i jest bardzo dobrze zgodna z wartością literaturową (6,76). Po osiągnięciu punktu PK1 w roztworze zaczyna zachodzić reakcja:



która zajdzie stechiometrycznie w drugim punkcie końcowym miareczkowania PK2. Jak widać na przedstawionym rysunku na krzywej miareczkowania nie widać charakterystycznego skoku.



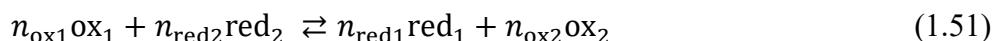
Rysunek 1.4 Krzywa miareczkowania 20,0 cm<sup>3</sup> roztworu Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> o stężeniu ok. 0,11 mol·dm<sup>-3</sup> za pomocą roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>. Kolorem czarnym i szarym zaznaczono odpowiednio zmiany pH oraz pochodnej pH względem objętości w funkcji objętości dodanej zasady.

Niemniej jednak ze stechiometrii reakcji (1.47) i (1.48) wynika, że  $V_{PK2} = 2V_{PK1}$ . Pozwala to na wyznaczenie  $pK_{a1}$  kwasu arsenowego(V) pomimo, że nie jest widoczny drugi skok na krzywej miareczkowania. Bowiem w miareczkowanym roztworze stężenie jonów diwodoroarsenianowych(V) będzie równe stężeniu cząsteczek kwasu arsenowego(V) przy objętości dodanego HCl równej  $1,5V_{PK1}$ . pH roztworu miareczkowanego wynosi wtedy 2,3, więc  $pK_{a1}$  kwasu H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> wynosi 2,3 (wartość literaturowa wynosi 2,26). Otrzymane doświadczalnie wartości pozwalają m. in. na porównanie właściwości zasadowych jonów wodoro- i diwodoroarsenianowych(V). Te pierwsze mają silniejsze właściwości zasadowe niż drugie, ponieważ

$pK_{\text{bHAsO}_4^{2-}} = 14 - pK_{\text{aH}_2\text{AsO}_4^-} = 14 - 6,6 = 8,4$  a  $pK_{\text{bH}_2\text{AsO}_4^-} = 14 - pK_{\text{aH}_3\text{AsO}_4} = 14 - 2,3 = 11,7$ .

#### 1.1.4 Równowagi utleniania-redukcji.

Reakcje utleniania i redukcji polegają na wymianie ładunku – elektronów między dwiema sprzężonymi parami *reduktor-utleniacz*  $\text{red}_1\text{-ox}_1$  i  $\text{red}_2\text{-ox}_2$ . Reakcje takie można porównać z reakcjami kwasowo-zasadowymi omawianymi wcześniej, z tą jednak różnicą, że w reakcjach kwasowo-zasadowych sprzężone pary  $\text{ac}_1\text{-bas}_1$  i  $\text{ac}_2\text{-bas}_2$  wymieniają między sobą ładunek w postaci protonów lub prostych anionów. Etapy reakcji *redox* można prześledzić analizując tzw. **reakcje półwkowe**, czyli inaczej przekształcenia w obszarze sprzężonych reagentów  $\text{red-ox}$ :



gdzie  $z$  oznacza liczbę elektronów wymienioną między formą zredukowaną a formą utlenioną, a  $n_i$  współczynniki stechiometryczne reakcji.

Postać zredukowana (*red*) powstaje przez przyłączenie elektronów, postać utleniona (*ox*) – przez oddanie elektronów.

Dla każdej reakcji półwkowej *redox* można zbudować odpowiednią elektrodę (półogniwo), na której będą zachodziły procesy utleniania i redukcji. Na przykład dla reakcji  $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^0$  będzie to blaszka cynowa zanurzona w roztworze soli cyny(II) (np.  $\text{SnCl}_2$ ), a dla reakcji  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  można się posłużyć drutem platynowym, który będzie zanurzony w roztworze zawierającym mieszkankę soli jonów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  (np.  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeCl}_2$ ). Platyna jest metalem szlachetnym i w tym przypadku pozostanie w sensie chemicznym obojętna natomiast spełni doskonale rolę przewodnika elektrycznego przenoszącego elektrony niezbędne do zachodzenia reakcji *redox*. Tak zbudowaną elektrodę przedstawia się za pomocą schematu określającego skład i właściwości kolejnych elementów składowych rozdzielonych pionową kreską oznaczających granicę faz. Dla przytoczonych powyżej przykładów schemat będzie wyglądał następująco:  $\text{Sn}_{(s)} \mid \text{Sn}^{2+}_{(aq)}$  oraz  $\text{Pt}_{(s)} \mid \text{Fe}^{3+}; \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ . W zależności od powinowactwa reagentów *redox* do elektronów, między elektrodą a roztworem ustali się pewna, niemierzalna różnica potencjałów, której wartość będzie można wyznaczyć jedynie względem drugiego półogniwa (elektrody odniesienia). Aby pomiar był możliwy należy wyrównać potencjały elektryczne roztworów łącząc je za pomocą klucza elektrolitycznego, który pozwala na przenoszenie jonów (nośników ładunku) nie dopuszczając do mieszania się roztworów. W ten sposób mierząc

różnicę potencjałów pomiędzy dwoma elektrodami można wyznaczyć (względny) potencjał reakcji *redox*. Mierzony jest zatem potencjał ogniwa,  $E_{ro}$ , którego wartość jest określana wzorem Nernsta:

$$E_{ro} = E_{ro}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red1}^{n_{red1}} a_{ox2}^{n_{ox2}}}{a_{ox1}^{n_{ox1}} a_{red2}^{n_{red2}}} = E_{ro}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (1.52)$$

gdzie  $z$  – liczba elektronów wymienionych w reakcji,

$F$  – stała Faradaya wynosząca 96494 C/mol,

$E_{ro}^{\ominus}$  – standardowy potencjał reakcji ogniwa (dla  $a_i = 1$ ) i

$Q$  – iloraz reakcji *redox*, określający stosunek aktywności molowych reagentów.

Po podstawieniu stałych i zamianie logarytmów naturalnych na dziesiętne wzór Nernsta dla temperatury 25°C przyjmie następującą postać:

$$E_{ro} = E_{ro}^{\ominus} - \frac{0,0591 \text{ V}}{z} \log Q \quad (1.53)$$

Aby móc porównać potencjały *redox* dla rozmaitych reakcji elektrodowych przyjęto umownie stosować reakcję zachodzącą na standardowej elektrodzie wodorowej jako reakcję odniesienia (o potencjale standardowym równym zero). W reakcji tej solwatowany kation oksoniowy (w stanie standardowym  $a_{H_3O^+} = 1$ ) redukuje się do gazowego wodoru (w stanie standardowym  $a_{H_2} = 1$ ):



Standardową elektrodę wodorową (półogniwo wodorowe)  $Pt(s) | H_{2(g)} | H_3O^+_{(aq)}$  wykonuje się z platyny pokrytej czernią platynową, zanurzonej w roztworze kwasu o aktywności jonów wodorowych  $a_{H_3O^+} = 1$  i omywanej gazowym wodorem pod ciśnieniem 1 bar (100 kPa).

Odnosząc potencjał reakcji elektrodowej względem elektrody wodorowej definiuje się **potencjał reakcji elektrodowej** (reakcji *redox*)

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}^{n_{red}}}{a_{ox}^{n_{ox}}} \quad (1.55)$$

gdzie  $E^{\ominus}$  – **standardowy potencjał (redukcji) danej reakcji elektrodowej**.

Standardowy potencjał dowolnej reakcji elektrodowej wyznaczany jest poprzez pomiar różnicy potencjałów ogniwa (jego siły elektromotorycznej SEM), skonstruowanego w ten sposób, że standardowa elektroda wodorowa jest lewym półogniwem, a badana prawym (konwencja zgodna z zaleceniami IUPAC).



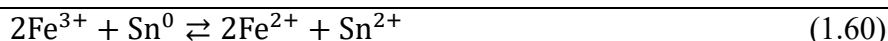
Potencjał reakcji ogniwa *redox* ma ścisły związek z omawianym wcześniej potencjałem termodynamicznym a dokładnie ze zmianą entalpii swobodnej  $\Delta G$  reakcji utleniania i redukcji zachodzącej w ogniwie:

$$E_{ro} = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta G^\ominus}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln Q = E_{ro}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (1.56)$$

Zależność przedstawiona w równaniu (1.56) pozwala na przewidywanie kierunku reakcji *redox* w oparciu o znajomość standardowych potencjałów reakcji elektrodowych (Tabela 1.3). Reakcja *redox* będzie zachodzić, jeżeli pomiędzy reagującymi układami istnieje różnica potencjałów, która w trakcie reakcji będzie malała i w stanie równowagi osiągnie wartość zerową, czyli potencjały dwóch reakcji połówkowych będą identyczne. Inaczej mówiąc reakcje *redox* zachodzą w kierunku prowadzącym do wyrównania potencjałów elektrodowych, czyli do  $E_{ro} = 0$ . Z równania (1.56) wynika, że wówczas w stanie równowagi chemicznej stała równowagi reakcji  $K_{ro} = Q$ , czyli:

$$\ln K_{ro} = \frac{zF}{RT} E_{ro}^\ominus \quad (1.57)$$

Reakcje *redox* prowadzi się oczywiście często bez budowania ogniwa, w najprostszym przypadku przez zmieszanie w roztworze substancji o właściwościach utleniających z reduktorem. Stałą równowagi wyznacza się korzystając z wartości potencjałów standardowych. Aby reakcja:



zachodziła od lewej strony na prawo, to potencjał układu  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$  musi być wyższy od potencjału  $\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}^0$ . Zgodnie z relacją Nernsta (równanie 1.55) w czasie reakcji potencjał  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$  będzie malał dzięki wzrostowi stężenia formy zredukowanej  $\text{Fe}^{2+}$  i zmniejszaniu się stężenia formy utlenionej  $\text{Fe}^{3+}$ , zaś potencjał układu  $\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}^0$  będzie wzrastał. Tylko przy takim kierunku reakcji różnica potencjałów obu układów będzie malała. Ostatecznie różnica potencjałów osiągnie wartość zerową, a iloraz stężeń substratów i produktów (przy założeniu, że współczynniki aktywności będą równe 1 i  $a_{\text{Sn}}=1$ ) będzie w stanie równowagi określany przez relację:

$$\ln \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{2F}{RT} (E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus - E_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}^0}^\ominus) \quad (1.61)$$

Tabela 1.3 Potencjały standardowe redukcji w roztworach wodnych w temperaturze 25°C (298 K), w odniesieniu do standardowej elektrody wodorowej.

Reakcja połówkowa	$E^\ominus / \text{V}$
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045

$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,864
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,711
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,370
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,328
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,700
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,182
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,932
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,658
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,613
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,441
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,404
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,234
$\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{EDTA}^{4-}$	-0,216
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,141
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,000
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,010
$\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,338
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,586
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,852
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,915
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+0,963

$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	+1,195
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	+1,333
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,358
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	+1,531
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{s})} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,725
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,866

Ze znajomości wartości potencjałów standardowych wynika szereg praktycznych wniosków:

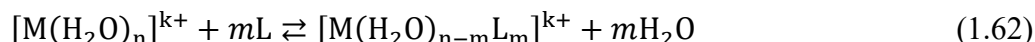
- gdy potencjał standardowy układu *redox* jest niski to postać zredukowana tego układu jest silnym reduktorem;
- gdy potencjał standardowy układu *redox* jest wysoki to postać utleniona tego układu jest silnym utleniaczem;
- drobin o niższej wartości potencjału standardowego są reduktorami w stosunku do drobin o wyższym potencjale, tzn. redukują je z postaci utlenionej do zredukowanej, same przechodząc przy tym w postać utlenioną;
- metale o potencjale standardowym niższym od zera wypierają wodór z kwaśnych roztworów (jony oksoniowe ulegają redukcji);
- metale o potencjale standardowym wyższym od zera rozpuszczają się tylko w roztworach kwasów utleniających, czyli zawierających drobin, które mogą ulec redukcji, np. drobina  $\text{NO}_3^-$  może ulec redukcji do  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  lub  $\text{NO}$  w zależności od warunków prowadzenia reakcji i stężenia jonów oksoniowych;
- im większa różnica pomiędzy wartościami potencjałów standardowych dwóch wybranych układów, tym łatwiej drobina z układu o niższym potencjale ulega utlenieniu, a ta z układu o wyższym potencjale – redukcji,

### 1.1.5 Równowagi kompleksowania

Pod pojęciem związku kompleksowego rozumie się zwykle związek o mniej lub bardziej złożonym składzie chemicznym, utworzony w wyniku przyłączenia do centrum koordynacji pewnej liczby drobin naładowanych bądź obojętnych elektrycznie zwanych ligandami. Wyróżnikiem związków kompleksowych jest to, że z reguły zarówno centrum koordynacji jak i ligandy mogą występować w

roztworze wodnym w postaci izolowanej hydratowanej. Obserwuje się tworzenie trwałych kompleksów zarówno jedno- jak i wielordzeniowych.

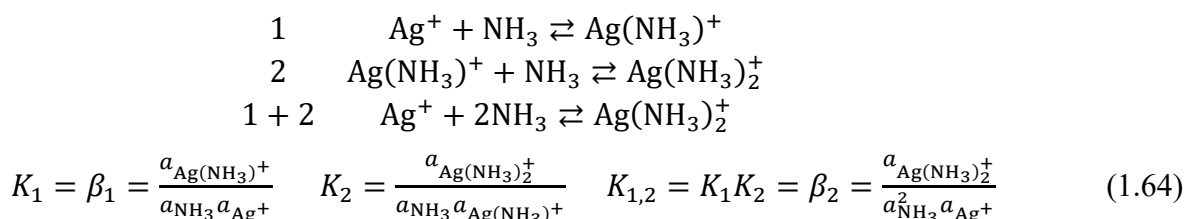
Reakcje kompleksowania polegają na przyłączeniu lub wymianie ligandów w sferze koordynacyjnej centrum koordynacji. W przypadku reakcji zachodzących w roztworach wodnych, kompleksowanie sprowadza się do wymiany drobin wody w hydratowanych kationach (akwakompleksach) na drobiny ligandów. Na przykład, dla elektrycznie obojętnego ligandu L:



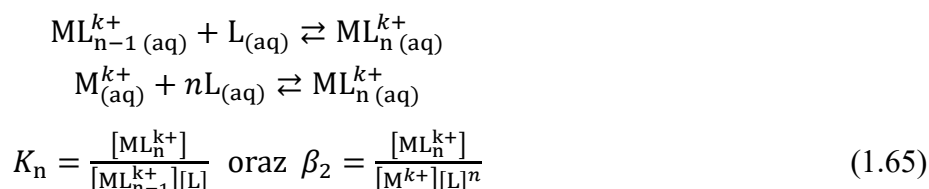
Pomijając fakt, że dany kation metalu występuje w roztworze w postaci akwakompleksu reakcję kompleksowania można przedstawić równaniem:



Reakcje tworzenia kompleksów przebiegają zwykle wieloetapowo, podobnie jak to ma miejsce przy reakcjach dysocjacji kwasów wieloprotonowych. Z każdym etapem reakcji jest związana odpowiednia stała równowagi reakcji. Dla przykładu powstawanie jonu diaminasrebra(I) jest reakcją dwustopniową:

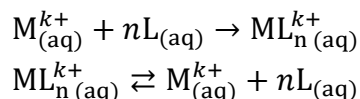


a stałe równowagi  $K_1$  i  $K_2$  zwane **stopniowymi stałymi trwałości** wynoszą:  $pK_1 = -3,24$ ,  $pK_2 = -3,81$ . Często wartość pierwszej stałej ( $K_1$ ), związanej z etapem wiązania pierwszego ligandu, jest największa. Stałe  $\beta_1$  i  $\beta_2$  odpowiadające stałym równowagi dla reakcji powstawania kompleksów z akwajonów metalu i ligandów zwane są **sumarycznymi stałymi trwałości** kompleksu. Odpowiednie stałe trwałości dla aminakompleksów srebra wynoszą  $\log\beta_1 = 3,24$  i  $\log\beta_2 = 7,05$ . Przyjmując, że współczynniki aktywności drobin w roztworze są równe 1, powyższe równania oraz stałe równowagi można zapisać w uproszczonej postaci ogólnej:



Wówczas łatwo wykazać, że:  $K_n = \beta_n / \beta_{n-1}$  oraz  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$

Przy wykonywaniu obliczeń czasami wygodnie jest założyć, że reakcja tworzenia związku kompleksowego jest nieodwracalna i natychmiast po niej zachodzi reakcja **dysocjacji wtórnej**. Efekt końcowy jest taki sam, ale cały proces jest w sposób sztuczny rozbity na dwa etapy:



Z reakcją dysocjacji wtórnej związana jest **stała nietrwałości** będąca odwrotnością sumarycznej stałej trwałości. Oczywiście reakcję dysocjacji wtórnej można zapisać także etapowo.

Wieloetapowość reakcji kompleksowania powoduje, że w roztworach wodnych mamy prawie zawsze równowagową mieszaninę kompleksów o różnej liczbie skoordynowanych ligandów. Stosunki ilościowe pomiędzy poszczególnymi formami są oczywiście zależne od stężenia czynnika kompleksującego i metalu. Aby obliczyć stężenia poszczególnych kompleksów znając stałe trwałości  $\beta_n$  można skorzystać z równania bilansowego na stężenie całkowite jonów metalu i cząsteczek ligandu. Stężenie całkowite drobin zawierających centrum koordynacji wynosi:

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] + \sum_{i=1}^n \beta_i [M][L]^i \quad (1.66)$$

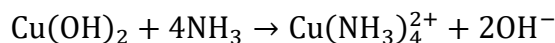
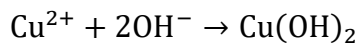
Podobnie, stężenie całkowite ligandu dane jest zależnością:

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] = [L] + \sum_{i=1}^n i \cdot \beta_i [M][L]^i \quad (1.67)$$

Sytuacja niekiedy ulega komplikacji, gdy jeden ze związków kompleksowych jest trudno rozpuszczalny w wodzie np.  $ML_p$ . Wtedy przy pewnym zakresie stężeń kationów metalu i ligandu z roztworu będzie wytrącał się osad związku  $ML_p$ , który będzie ulegał roztworzeniu po dodaniu nadmiaru liganda L. Jest to sytuacja typowa dla amfoterycznych wodorotlenków metali np. dodawanie do roztworów soli glinu wodorotlenku sodu powoduje początkowo powstawanie hydroksokompleksów  $Al(OH)_{(aq)}^{2+}$  i  $Al(OH)_{2(aq)}^+$ . Następnie z roztworu zaczyna wytrącać się osad wodorotlenku glinu  $Al(OH)_3(s)$ . Przy dodawaniu kolejnych porcji roztworu wodorotlenku sodu (tzw. nadmiaru NaOH) zaczynają powstawać jony kompleksowe o większej zawartości jonów wodorotlenkowych:  $Al(OH)_4^-(aq)$  i osad zaczyna się roztwarzać. Po dodaniu odpowiednio dużej ilości wodorotlenku sodu możliwe jest całkowite roztworzenie osadu wodorotlenku glinu.

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku dodawania roztworów amoniaku do roztworów soli metali tworzących aminakompleksy. Roztwory amoniaku ze względu na jego właściwości zasadowe wykazują zasadowy odczyn i zawierają w związku z tym pewną ilość jonów  $OH^-$ . Z tego powodu w miarę dodawania  $NH_3(aq)$  do roztworu soli metalu np.  $CuSO_4$  początkowo następuje wytrącanie osadu wodorotlenku miedzi(II) i dopiero w następnej kolejności wodorotlenek ten ulega

roztworzeniu. Nie powstają jednak hydroksokompleksy miedzi(II), lecz aminakompleksy, gdyż stężenie amoniaku w roztworze jest wielokrotnie większe niż stężenie jonów wodorotlenkowych. Procesy te opisują następujące równania reakcji:



Dla bardzo nielicznej grupy jonów metali, z których najważniejsze są  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ , równowaga między uwodnionym jonem metalu, ligandem i kompleksem ze względów kinetycznych ustala się bardzo powoli (po wielu godzinach a nawet dniach), niezależnie od termodynamicznej trwałości kompleksu. Kompleksy takie nazywane są biernymi. Większość kompleksów jest jednak labilna tzn. tworzy się w czasie potrzebnym na zmieszanie dwóch roztworów, a równowaga osiągnana jest po upływie ułamków sekund.

#### 1.1.5.1 Rozkładanie związków kompleksowych

Reakcje tworzenia związków kompleksowych (1.63) są odwracalne a położenie stanu równowagi tych reakcji jest silnie przesunięte w stronę produktu. Z tego powodu możliwe jest otrzymywanie tych związków w prosty sposób poprzez zmieszanie roztworu zawierającego centrum koordynacji i ligandy. Niemniej jednak ze względu na odwracalność reakcji tworzenia związków kompleksowych możliwe jest ich rozłożenie. W tym celu należy przeprowadzić jakieś reakcje, w wyniku których związaniu ulegną kationy metalu (centrum koordynacji) lub ligandy. W ten sposób zmniejszone zostaną stężenia substratów reakcji (1.63) i zgodnie z regułą przekory układ będzie dążył do nowego stanu równowagi, w którym zmniejszeniu ulegnie stężenie związku kompleksowego. Jeżeli związanie zostanie dostatecznie duża ilość kationów metalu lub ligandów, dojdzie do całkowitego rozkładu związku kompleksowego. Wiązanie centrum koordynacji i ligandów może odbywać się na drodze reakcji kwasowo-zasadowych w myśl definicji Brønsteda (np. reakcja amoniaku z kwasem prowadząca do jonów amonowych), na drodze reakcji *redox* (np. redukcja jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w rodankowym kompleksie do jonów  $\text{Fe}^{2+}$  objawiająca się odbarwieniem roztworu), czy też poprzez strącenie osadu (np. wytrącenie osadu jodku srebra z roztworu zawierającego amoniakalne kompleksy srebra). Inną możliwością jest rozkład związków kompleksowych przez rozcieńczanie roztworu. W jego wyniku mianownik w wyrażeniu na stałą trwałości (1.65) maleje w większym stopniu niż licznik. Ponieważ stała kompleksowania nie może zmieniać swojej wartości stężeniu związku kompleksowego musi zmaleć bardziej niż by to wynikało z samego rozcieńczania i przy dużych rozcieńczeniach można całkowicie rozłożyć jony kompleksowe. Warto jeszcze wspomnieć o możliwości rozkładu związku

kompleksowego na drodze reakcji kompleksowania poprzez związanie centrum koordynacji lub ligandów w postaci bardziej trwałego kompleksu. *De facto* wszystkie reakcje kompleksowania w roztworach wodnych będą w ten sposób, ponieważ kationy metali występują w nich w postaci akwakompleksów.

#### 1.1.5.2 Trwałość związków kompleksowych i efekt chelatowy

Trwałość związków kompleksowych może być szacowana przez porównanie wartości stałych trwałości. Należy pamiętać, że w przypadku niewielkich różnic między stałymi trwałości kompleksów o różnej liczbie koordynacyjnej to który kompleks jest trwalszy może zależeć od stężeń jonów występujących w danym roztworze. Jeśli natomiast różnice między stałymi trwałości są duże tzn. wynoszą kilka rzędów wielkości, można stwierdzić z dużą dozą prawdopodobieństwa, który kompleks jest bardziej trwały porównując wartości stałych trwałości.

Trwałość związków kompleksowych zależy od wielu czynników, jeden z nich, o którym należy pamiętać, jest tzw. efekt chelatowy. Polega on na tym, że ligandy, które zawierają kilka centrów zasadowych Lewisa, mogących tworzyć wiązania chemiczne z centrum koordynacji – tzw. ligandy wielokleszczowe – tworzą trwalsze związki kompleksowe niż kilka ligandów jednokleszczowych zawierających te same centra zasadowe. Kompleksy z ligandami wielokleszczowymi zwane są kompleksami chelatowymi lub chelatami. Przykładowo etylenodiamina o wzorze  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (oznaczana **en**) tworzy trwalsze jony kompleksowe z jonami  $\text{Cd}^{2+}$  niż metyloamina  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Stałe trwałości tych kompleksów umieszczono w tabeli 1.4. Szczegółowe badania pozwoliły stwierdzić, że efekt chelatowy spowodowany jest czynnikiem entropowym (porównaj równanie 1.15 i tabelę 1.4). Entalpie tworzenia obu kompleksów są porównywalne ze względu na to, że w obu reakcjach powstają takie same wiązania ligandów z centrum koordynacji, natomiast różnice pojawiają się w czynniku entropowym. W celu przeanalizowania wpływu czynnika entropowego na równowagę reakcji kompleksowania konieczne jest uwzględnienie faktu, że kationy metali występują w roztworach wodnych w postaci akwakompleksów. W reakcji tworzenia kompleksu metyloaminą liczba drobin w roztworze nie zmienia się, a w przypadku reakcji z etylenodiaminą z trzech drobin powstaje pięć. Innymi słowy w przypadku drugiej reakcji następuje zwiększenie entropii na skutek istotnego zwiększenia liczby stanów, jakie może przyjmować układ. W przypadku pierwszej reakcji zmiana entropii wykazuje przeciwny znak i nie jest korzystna dla zachodzenia reakcji tworzeniu związku kompleksowego.

Na efekt chelatowy można patrzeć jeszcze z innego punktu widzenia. W powyższym przykładzie prawdopodobieństwo przyłączenia pierwszej cząsteczki  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  oraz przyłączenia pierwszej cząsteczki **en** do jonu  $\text{Cd}^{2+}$  jest takie samo. Natomiast przyłączenie kolejnej cząsteczki  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  jest zdecydowanie niższe niż przyłączenie drugiego atomu azotu w już skompleksowanej cząsteczce **en**, ze względu na jego bliskość do centrum koordynacji.

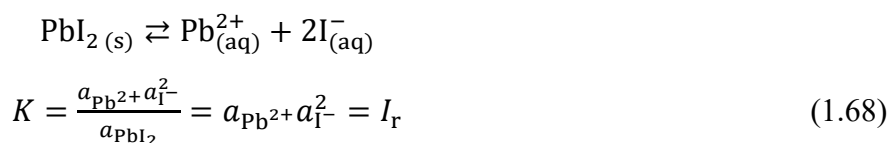
Tabela 1.4 Stałe trwałości i standardowe funkcje termodynamiczne tworzenia związków kompleksowych jonów  $\text{Cd}^{2+}$  w  $25^\circ\text{C}$ . Skróty **en** i **ma** oznaczają odpowiednio etylenodiaminę i metyloaminę

	$\log \beta_n$	$\Delta G^\ominus$	$\Delta H^\ominus$	$T\Delta S^\ominus$
		/kJ · mol <sup>-1</sup>		
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{ma} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ma})_4^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	6,55	-37,41	-57,32	-19,91
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	10,62	-60,67	-56,48	+4,19

### 1.1.6 Równowaga roztwór – sól trudno rozpuszczalna.

Spośród równowag heterofazowych, jakie mogą się ustalać z udziałem roztworów wodnych, do najważniejszych należą równowagi pomiędzy osadem trudno rozpuszczalnej soli a roztworem nasyconym. Roztwór nasycony jest to roztwór pozostający w stanie równowagi z osadem (nadmiarem substancji, który nie uległ rozpuszczeniu w rozpuszczalniku). Rozpuszczalność jakiejś substancji natomiast to maksymalna ilość tej substancji, jaką można rozpuścić w określonej ilości rozpuszczalnika w danej temperaturze.

Stan równowagi między fazą stałą a fazą ciekłą dla przykładowego związku  $\text{PbI}_2$  możemy opisać za pomocą stałej równowagi  $I_r$  zwanej iloczynem rozpuszczalności:



Jest to iloczyn aktywności jonów obecnych w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnej substancji. Będąca w równowadze z roztworem czysta faza stała znajduje się w swoim stanie standardowym, stąd w wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności jej aktywność  $a_{\text{PbI}_2}$  wynosi 1 i jest pominięta.

Ogólnie, dla związku o składzie stechiometrycznym  $\text{A}_m\text{B}_n$  wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności przyjmuje postać:

$$I_{\text{A}_m\text{B}_n} = a_{\text{A}^{n+}}^m \cdot a_{\text{B}^{m-}}^n = [\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n \cdot \gamma_{\text{A}^{n+}}^m \cdot \gamma_{\text{B}^{m-}}^n \cong [\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n \quad (1.69)$$



Jeżeli współczynniki aktywności są stałe i równe w przybliżeniu 1, co ma miejsce w roztworach rozcieńczonych, w równaniu (1.69) aktywności można z powodzeniem zastąpić stężeniami.

Warunkiem wytrącenia się osadu trudno rozpuszczalnej substancji z roztworu jest przekroczenie iloczynu rozpuszczalności. Oznacza to, że iloczyn utworzony ze stężeń molowych jonów podniesionych do odpowiednich potęg (iloraz reakcji  $Q$ ), musi być większy od iloczynu rozpuszczalności. Wprowadzenie do roztworu nadmiaru jednego rodzaju jonów trudno rozpuszczalnej soli powoduje w większości wypadków obniżenie stężenia przeciwjonów, co jest często wykorzystywane celem ilościowego usunięcia jonów z roztworu. Niezależnie jednak od wartości  $I_r$  oraz stosowanego nadmiaru odczynników, w roztworze nad osadem pozostanie zawsze określone, równowagowe stężenie jonów tworzących osad.

Znając iloczyn rozpuszczalności  $I_r$  można obliczyć rozpuszczalność  $S$  związku. Dla soli o składzie  $A_mB_n$  otrzymujemy:

$$S(A_mB_n) = \sqrt[m+n]{\frac{I_{A_mB_n}}{m^m \cdot n^n}} \quad (1.70)$$

Należy pamiętać, iż wzór (1.70) może być zastosowany tylko wtedy, gdy w roztworze znajdują się stechiometryczne ilości kationów i anionów trudno rozpuszczalnej soli  $A_mB_n$ , co jest sytuacją niezwykle rzadką w praktyce laboratoryjnej. Z reguły mamy do czynienia z wytrącaniem osadu soli trudno rozpuszczalnej na skutek dodawania do roztworu zawierającego jeden rodzaj jonów soli trudno rozpuszczalnej drugiego roztworu zawierającego odpowiednie przeciwjony. Załóżmy, że w roztworze 1 znajdują się kationy  $A^{n+}$  o stężeniu początkowym  $c_1$  i dodajemy do niego stężony roztwór 2 zawierający aniony  $B^{m-}$  do momentu, gdy osiągną one stężenie  $c_2$ , które jest wielokrotnie większe od początkowego stężenia  $c_1$ . Wskutek takiego postępowania z roztworu 1 wytrąca się sól  $A_mB_n$  i pozostaje w nim jedynie niewielka ilość kationów  $A^{n+}$ . Ponieważ roztwór ten pozostaje w równowadze z osadem soli stężenie kationów  $A^{n+}$  można oszacować w oparciu o iloczyn rozpuszczalności:

$$[A^{n+}] \cong \sqrt[m]{\frac{I_{A_mB_n}}{c_2^m}} \quad (1.71)$$

Łatwo rozpuszczalne sole, przy odpowiednio wysokich stężeniach, również tworzą roztwory nasycone, pozostające w równowadze z fazą stałą. Jednak do opisu tych układów nie stosuje się iloczynu rozpuszczalności ze względu na dużą siłę jonową takich roztworów, co powoduje, że współczynniki aktywności znacznie odbiegają od jedności. Operuje się wówczas rozpuszczalnością oraz wykresami fazowymi.

### 1.1.6.1 Określanie kolejności strącania osadów

Niekiedy w praktyce laboratoryjnej konieczne jest określenie kolejności wytrącania osadów. Z reguły w roztworze znajdują się dwa lub więcej rodzajów jonów tworzących z tym samym przeciwjonem trudno rozpuszczalne sole. Przykładowo, w roztworze obok kationów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  znajdują się aniony  $\text{Cl}^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}$ , które tworzą trudnorozpuszczalny osad z jonami  $\text{Ag}^+$ . W celu określenia kolejności wytrącania osadów  $\text{AgCl}$  i  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  nie można porównać iloczynów rozpuszczalności tych soli, gdyż mają one różną stechiometrię. Należy natomiast obliczyć, przy jakim stężeniu jonów srebra(I) przekroczony zostanie iloczyn rozpuszczalności chlorku srebra i chromianu srebra:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = \frac{I_{\text{AgCl}}}{c_{\text{Cl}^-}} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt{\frac{I_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{c_{\text{CrO}_4^{2-}}}}$$

Jako pierwsza wytrąci się ta sól, której iloczyn rozpuszczalności zostanie przekroczony przy niższym stężeniu jonów  $\text{Ag}^+$ . Jeśli stężenia jonów chlorkowych i chromianowych(VI) były równe i wynosiły  $0,002 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , to do wytrącenia chlorku ( $pI_{\text{AgCl}} = 9,96$ ) i chromianu(VI) srebra ( $pI_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 11,70$ ) potrzebne jest odpowiednio około  $5,5\cdot 10^{-8}$  i  $3,2\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  jonów  $\text{Ag}^+$ . Zatem jako pierwszy wytrąci się chlorek srebra, pomimo że chromian(VI) srebra ma niższy iloczyn rozpuszczalności.

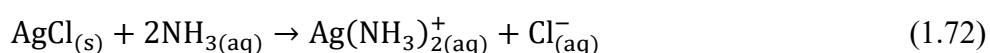
### 1.1.6.2 Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadów

Rozpuszczalność danej soli zależy od temperatury oraz od obecności w roztworze innych substancji. Dla większości substancji stałych rozpuszczalność w wodzie rośnie w miarę wzrostu temperatury, ale znanych jest szereg wyjątków od tej reguły. W przypadku gazów ich rozpuszczalność rośnie wraz ze spadkiem temperatury.

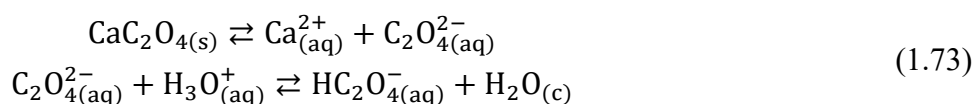
Gdy w roztworze nasyconym pewnej soli trudno rozpuszczalnej innej soli zostanie rozpuszczony jakiś elektrolit, następuje zwiększenie siły jonowej roztworu. Przy niezbyt wysokich wartościach siły jonowej dochodzi do obniżenia współczynników aktywności jonów (równania (1.23) i (1.24)). Ponieważ iloczyn rozpuszczalności jest w danej temperaturze wielkością stałą, dochodzi do zwiększenia stężeń jonów substancji trudno rozpuszczalnej w roztworze nasyconym i w konsekwencji do wzrostu jej rozpuszczalności – równanie (1.69). Efekt ten zwany jest efektem solnym. Jeżeli natomiast do roztworu nasyconego pewnej soli dodana zostanie inna sól o wspólnym jonie z solą trudno rozpuszczalną, nastąpi zmniejszenie jej rozpuszczalności zgodnie z regułą

przekory i z równaniem (2.57). Efekt ten zwany jest efektem wspólnego jonu i jest on o wiele większy niż efekt solny.

Ponadto na rozpuszczalność soli wpływają wszystkie reakcje, którym mogą ulegać jony pochodzące z dysocjacji tej soli, takie jak reakcje kwasowo-zasadowe, *redox* czy też kompleksowania. Przykładowo, wprowadzenie do roztworu czynników silnie kompleksujących kationy tworzące trudno rozpuszczalną sól często powoduje na tyle duże obniżenie stężenia kationów w roztworze (w wyniku tworzenia związku kompleksowego), że wcześniej wytrącony osad może ulec rozpuszczeniu. Przykładem niech będzie roztwarzanie osadu chlorku srebra ( $I_r = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ) pod wpływem kompleksotwórczego działania amoniaku:



Innym przykładem może być zwiększanie rozpuszczalności szczawianu wapnia poprzez zakwaszanie roztworu nasyconego:



W przypadku dodania wystarczającej ilości kwasu może dojść do roztworzenia osadu szczawianu wapnia wg równania:

