

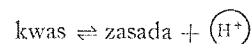
Rozdział III

KWASY I ZASADY

(Przenoszenie protonów)

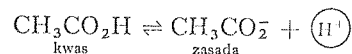
I. DEFINICJE

Kwasy są to substancje zdolne do oddawania protonów*. Zasady są zdolne do wiązania protonów. Definicję kwasów i zasad podaje następująca zależność:

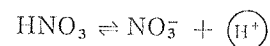
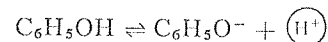


Mówi się również o parze kwas–zasada.

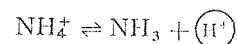
PRZYKŁADY. Kwasowi octowemu odpowiada zasada jon octanowy:



Podobnie ma się rzecz z kwasami tlenowymi i ogólnie z kwasami kompleksowymi:

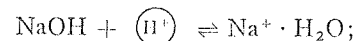


Jon amonowy jest kwasem, któremu odpowiada zasada amoniak:



Liczne substancje organiczne zawierające $\equiv\text{N}$, $=\text{O}$, $=\text{S}$ itd. są zasadami, gdyż mogą wiązać protony.

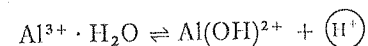
Wodorotlenek sodowy jest zasadą:



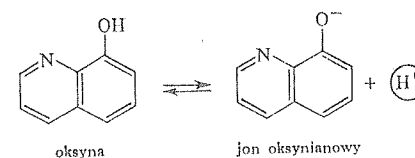
odpowiednim kwasem jest uwodniony kation sodowy.

* Proton, czyli jądro atomu wodorowego, będzie oznaczany przez H^+

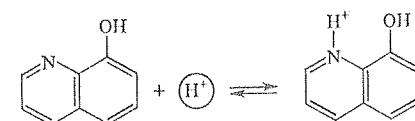
Wiele kationów zachowuje się jak kwasy w obecności wody:



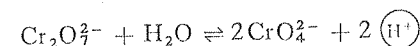
Oksyna (8-hydroksychinolina) jest kwasem wskutek obecności grupy fenolowej:



Jest ona równocześnie zasadą wskutek posiadania atomu azotu mogącego związać proton:



Niektóre substancje zachowują się jako kwasy w obecności wody:

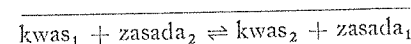
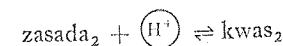
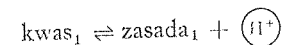


Cząsteczki rozpuszczalnika mogą również grać rolę kwasów lub zasad; tak więc woda zachowuje się jak zasada w reakcji równowagi:



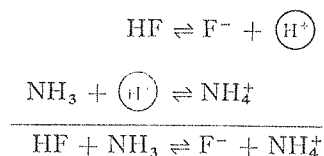
H^+ przedstawia proton; H_3O^+ jest symbolem protonu solwatowanego lub solwatowanego jonu wodorowego; nazywa się go zwykle jonem wodorowym i przedstawia przez H^+ .

Reakcje między kwasami i zasadami. Protony w stanie wolnym praktycznie nie istnieją. Ażeby kwas mógł oddawać protony, musi być obecna zasada zdolna do ich związania. Jeśli kwas 1 reaguje z zasadą 2, mamy dwa układy kwas–zasada:



Ustala się stan równowagi między dwoma układami kwas–zasada.

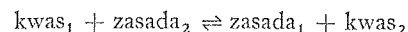
PRZYKŁAD:



Zachodzi wymiana protonów.

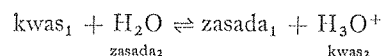
II. PRZEWIDYWANIE REAKCJI

Moc kwasów i zasad. Rozpatrzmy reakcję:



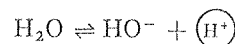
Jeśli równowaga przesunięta jest w prawo, oznacza to, że kwas₁ reaguje z zasadą₂, a nie odwrotnie. Mówi się w takim przypadku, że kwas₁ jest mocniejszy od kwasu₂. Można też powiedzieć równoznacznie, że zasada₂ działa na kwas₁, a nie zasada₁ na kwas₂; zasada₂ jest mocniejsza od zasady₁. Kwasowi mocniejszemu odpowiada nieodmiennie słabsza zasada.

W roztworze wodnym kwasy reagują z wodą, którą można traktować jako zasadę:



W ten sposób można porównywać moc różnych układów kwasowo-zasadowych z układem $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

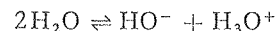
a) Stała pary kwas–zasada. *Roztwory wodne.* Woda może grać rolę kwasu:



lub zasady:

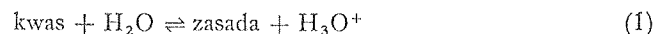


mamy więc:



To odróżnia w roztworach wodnych zjawiska wymiany protonów od zjawiska wymiany elektronów.

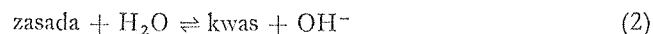
HYDROLIZA. Jeśli wprowadzić kwas do wody, może on oddać protony wodzie, która je wiąże. Mamy stan równowagi:



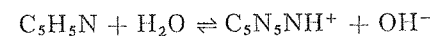
na przykład:



Po wprowadzeniu do wody zasady może ona z wiązać protony, gdyż woda może je oddać:



na przykład pirydyna:



Takie działanie wody nazywa się hydrolizą. Może ona zachodzić zarówno z kwasami, jak i zasadami. Mówiąc dokładniej, równowaga ta zależy od rodzaju pary kwas–zasada.

Stosując prawo działania mas do równowagi (1), mamy:

$$\frac{[\text{zasada}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{kwas}][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

Stężenie wody jest bardzo duże (1000/18) i praktycznie stałe w roztworach rozcieńczonych. Możemy więc napisać:

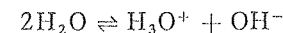
$$\frac{[\text{zasada}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{kwas}]} = K_a$$

Zdefiniowana w ten sposób stała K_a nosi nazwę stałej kwasowej pary kwas–zasada (lub stałej dysocjacji kwasowej). Wygodniej posługiwać się wielkością $\text{p}K_a = -\log K_a$, nazywaną wykładnikiem mocy kwasu.

Wychodząc z równowagi (2), można też zdefiniować stałą zasadową (lub stałą dysocjacji zasadowej):

$$\frac{[\text{kwas}][\text{OH}^-]}{[\text{zasada}]} = K_b$$

Oba stany równowagi (1) i (2) nie są jednak od siebie niezależne; są związane z sobą wzorem:



Widzimy stąd, że

$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Dla uproszczenia używać będziemy wyłącznie stałej K_a .

Kwas jest tym mocniejszy, im bardziej równowaga (1) jest przesunięta w prawo, więc im stała K_a jest większa (lub im $\text{p}K_a$ jest mniejsze).

Zasada jest tym mocniejsza, im energiczniej wiąże protony, czyli im bardziej równowaga jest przesunięta w lewo.

Stała K_a dobrze określa moc pary kwas–zasada. Im kwas mocniejszy, tym zasada słabsza.

Tak na przykład kwas cyjanowodorowy HCN jest kwasem słabym ($\text{p}K_a = 9,3$), CN^- jest zasadą dość mocną.

Jon amonowy NH_4^+ jest kwasem mniej więcej tej samej mocy: $\text{p}K_a = 9,2$. Odpowiednia zasada NH_3 ma prawie tę samą moc co CN^- .

Kwas fluorowodorowy HF, $\text{p}K_a = 3,2$, jest mocniejszy. F^- jest zasadą bardzo słabą.

b) Wykładnik wodorowy pH. Mówi się, że roztwór jest tym bardziej kwaśny, im więcej woda z wiązała protonów, czyli im większe jest stężenie $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Mamy równowagę:



Możemy zastosować prawo działania mas:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

Wartość K jest określona dla danej temperatury. Stężenie części zdysocjowanej pozostaje zawsze bardzo małe w stosunku do ogólnej liczby cząsteczek wody w roztworze rozcieńczonym. Możemy więc uważać $[\text{H}_2\text{O}]^2$ za mniej więcej stałe.

Mamy w ten sposób:

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

Wartość stałej $K_{\text{H}_2\text{O}}$ jest bardzo mała. Wynosi ona $10^{-13,98}$ w temp. 25°C , $10^{-14,2}$ w temp. 18°C .

W temperaturze pokojowej mamy więc mniej więcej:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

W czystej wodzie, zgodnie z wzorem (1), znajduje się tyle samo jonów H_3O^+ co jonów HO^- , mamy więc

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}$$

Mówimy, że środowisko jest kwaśne, gdy zawiera nadmiar jonów H_3O^+ , $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$. Jest ono obojętne, gdy $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$. Jest zasadowe lub alkaliczne, gdy $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$.

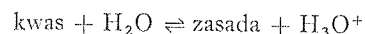
Dla określenia kwasowości roztworów okazało się wygodniej posługiwać się zamiast aktywnością jonów H_3O^+ , wielkością pH, zdefiniowaną przez zależność:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

pH czystej wody jest więc równe 7. W środowisku kwaśnym $\text{pH} < 7$, aż do -1 . W środowisku zasadowym $\text{pH} > 7$, aż do 15.

Jeśli ograniczyć się do roztworów niezbyt stężonych, można powiedzieć, że pH przyjmuje wartości od 0 do 14.

W reakcji równowagi:



im kwas mocniejszy, tym roztwór bardziej kwaśny. Mamy:

$$\frac{[\text{zasada}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{kwas}]} = K_a \quad \text{lub} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{zasada}]}{[\text{kwas}]}$$

Przewidywanie reakcji. Weźmy roztwór pary kwas₁-zasada₁. Mamy:

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{zasada}_1]}{[\text{kwas}_1]}$$

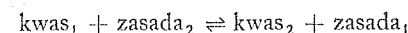
Dla pary kwas₂-zasada₂ mamy:

$$\text{pH}_2 = \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{zasada}_2]}{[\text{kwas}_2]}$$

Po zmieszaniu roztworów stosunki

$$\frac{[\text{zasada}_1]}{[\text{kwas}_1]} \quad \text{i} \quad \frac{[\text{zasada}_2]}{[\text{kwas}_2]}$$

ulegą zmianie na skutek wymiany protonów:



aż do ustalenia po osiągnięciu równowagi jednej wspólnej wartości $[\text{H}_3\text{O}^+]$ czy też pH.

Jeśli roztwór 1 jest bardziej kwaśny niż 2, tj. $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$, wówczas kwas₁ będzie

reagował z zasada₂, stosunek $\frac{[\text{zasada}_1]}{[\text{kwas}_1]}$ wzrośnie, $\frac{[\text{zasada}_2]}{[\text{kwas}_2]}$ zmaleje, aż $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$.

Wówczas wymiana protonów ustanie.

Wartość stałej równowagi dana jest przez równanie:

$$K = \frac{[\text{zasada}_1][\text{kwas}_2]}{[\text{kwas}_1][\text{zasada}_2]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Z zależności:

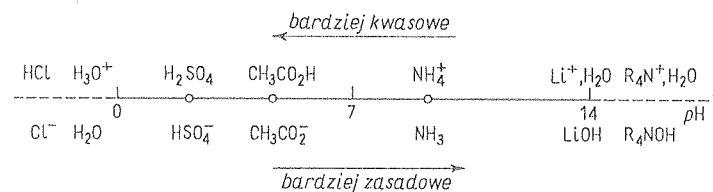
$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{zasada}_1]}{[\text{kwas}_1]} = \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{zasada}_2]}{[\text{kwas}_2]}$$

wynika:

$$\text{p}K = \text{p}K_1 - \text{p}K_2$$

Równowaga jest tym bardziej przesunięta w prawo, im większa jest różnica $\text{p}K_1 - \text{p}K_2$.

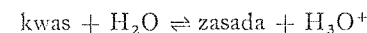
Skala pH. Na skali pH można przedstawić każdą parę kwas-zasada za pomocą wartości odpowiedniej stałej $\text{p}K_a$; odpowiada ona wartości pH, gdy $[\text{kwas}] = [\text{zasada}]$.



Rys. 5

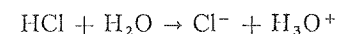
Każdy kwas może reagować z każdą zasadą położoną na prawo na rys. 5. Stałą równowagi $\text{p}K$ znajduje się jako odległość na skali pomiędzy punktami reprezentującymi odpowiednie pary kwas-zasada.

Mocne kwasy, mocne zasady, ograniczenia wartości pH. Niektóre kwasy są bardzo mocne, mocniejsze niż H_3O^+ . Oddają one swe protony cząsteczkom wody z utworzeniem H_3O^+ praktycznie ilościowo. Ponieważ zaś litr rozcieńczonego roztworu zawiera 55 moli H_2O , kwasy te znikają całkowicie. Równowaga



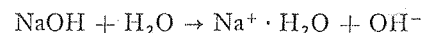
jest całkowicie przesunięta w prawo.

Kwasy mocniejsze od H_3O^+ , które nie mogą istnieć w roztworze wodnym: HCl , HNO_3 , HClO_4 , kwas *p*-tolenosulfonowy nazywa się kwasami mocnymi.



Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- są jonami obojętnymi z punktu widzenia kwasowości. One nie są zdolne do przyłączania protonów, a więc do reagowania z jonami wody.

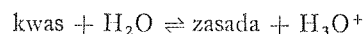
Podobnie mocne zasady reagują ilościowo z wodą rozpuszczaną jako kwas:



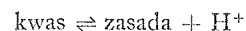
R_4N^+ , R_4M^+ , Na^+ , K^+ itd., odpowiadające mocnym zasadom, nie mają charakteru kwasowego i nie zmieniają pH roztworów.

Oznaczenia uproszczone. Działanie wody na proton (hydratację) przedstawiliśmy za pomocą symbolu H_3O^+ . Dla uproszczenia pisowni, podobnie jak robiliśmy to poprzednio dla innych jonów, będziemy pisali H^+ i będziemy nazywali uwodniony proton jonem wodorowym, jak to się powszechnie przyjęło.

Zamiast równania równowagi:



będziemy pisali:



Wzór na stałą kwasową przyjmie postać:

$$\frac{[\text{zasada}][\text{H}^+]}{[\text{kwas}]} = K_a$$

Roztwory normalne. Roztworem normalnym kwasu nazywa się roztwór kwasu zdolny do odszczepienia — w przypadku całkowitej dysocjacji — jednego gramojonu wodoru w litrze. Tak więc roztwór normalny kwasu chlorowodorowego zawiera jedną gramocząsteczkę w litrze. Roztwór normalny kwasu fosforowego zawiera 1/3 mola w litrze, gdyż przez całkowitą dysocjację cząsteczka jego mogłaby odszczepić trzy jony wodorowe.

W analogiczny sposób określa się roztwory normalne zasad. Roztwór normalny wodorotlenku sodowego zawiera jedną gramocząsteczkę NaOH w litrze.

Będziemy oznaczali przez N normalność roztworu, przez M — stężenie wyrażone w molach na litr. W ten sposób roztwór 1 M kwasu siarkowego zawiera jedną gramocząsteczkę w litrze. Jest on dwunormalny, 2 N .

Dysocjacja soli. Doświadczenie wykazuje, że w roztworze duża liczba soli, (w szczególności sole litowców i wapniowców, jak również nadchlorany i azotany) zachowują się na ogół jak kompleksy bardzo nietrwałe. Są one praktycznie całkowicie zdysocjowane.

Na przykład fluorek sodowy jest całkowicie zdysocjowany:



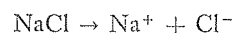
F^- jest zasadą; Na^+ jest jonem obojętnym z punktu widzenia kwasowości (kwasem bardzo słabym).

W analogiczny sposób chlorek amonowy NH_4Cl daje:



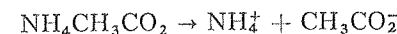
NH_4^+ jest kwasem, Cl^- jest jonem obojętnym (zasadą bardzo słabą).

Dla chlorku sodowego mamy:



Roztwór jest obojętny.

Dla octanu amonowego mamy:



NH_4^+ jest kwasem, CH_3CO_2^- zasadą.

Własności soli niecałkowicie zdysocjowanych będą omówione w rozdziale o kompleksach.

III. STOSUNKI ILOŚCIOWE pH ROZTWORÓW KWASÓW, ZASAD I SOLI

WZÓR OGÓLNY DLA MIESZANINY KWASU I ODPOWIEDNIEJ ZASADY

Mamy:

$$\frac{[\text{zasada}][\text{H}^+]}{[\text{kwas}]} = K_a$$

1. Weźmy kwas o wzorze HA , na przykład kwas fluorowodorowy, który wprowadzamy do roztworu w stężeniu całkowitym c , oraz odpowiednią sól, NaF , której stężenie wynosi c' . Mamy:



Mamy więc w roztworze F^- i HF , zasadę i odpowiedni kwas.

Obliczmy pH takiego roztworu. Dysponujemy następującymi zależnościami:

$$\frac{[\text{F}^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]} = K_a$$

$$[\text{Na}^+] = c'; \quad [\text{HF}] + [\text{F}^-] = c + c'; \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Zanotujmy, że roztwór jest elektrycznie obojętny (zależność elektroobojętności):

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-]$$

Mamy więc pięć równań i pięć niewiadomych; znajdujemy z nich:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c' + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

2. Weźmy kwas będący kationem, na przykład NH_4^+ . Mieszając NH_4Cl w stężeniu c z NH_3 w stężeniu c' mamy:

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K'_a$$

$$[\text{Cl}^-] = c \quad [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c + c'; \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

i

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Stąd:

$$[\text{H}^+] = K'_a \frac{c - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c' + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$