

Dysocjacja kwasów i zasad



Stała równowagi dysocjacji:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}][\text{H}_2\text{O}]}$$

ponieważ stężenie wody w rozcieńczonym roztworze jest stałe to:

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

Dla słabych kwasów $\text{p}K_a > 0$, dla mocnych kwasów $\text{p}K_a < 0$ lub bliskie zeru

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Współzależność stałej i stopnia dysocjacji. Prawo rozcieńczeń Ostwalda

Dla omawianej reakcji dysocjacji, stopień dysocjacji wynosi:

$$\alpha = \frac{c_{zdysoc}}{c_{calk}}$$

czyli:

$$c_{zdysoc} = \alpha c_{calk}$$

a skoro:

$$c_{zdysoc} = [H_3O^+] = [X^-]$$

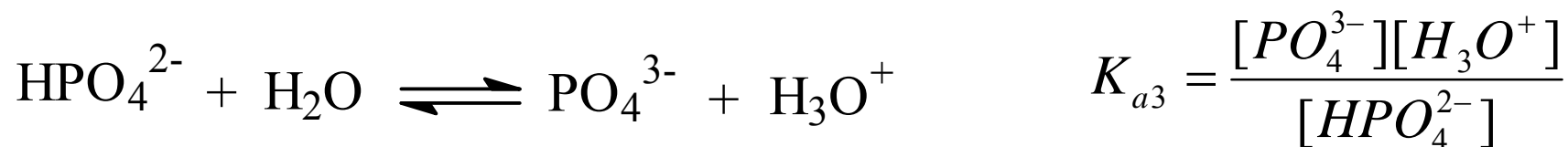
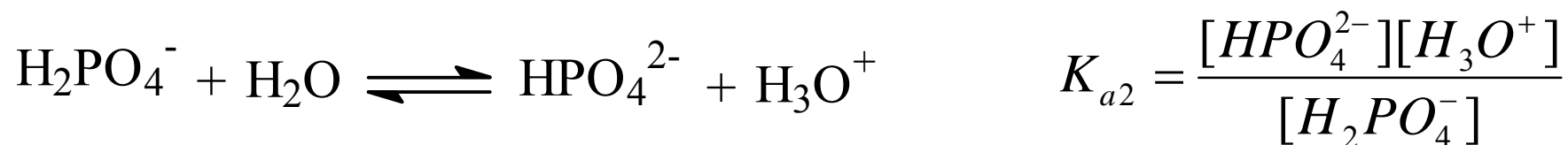
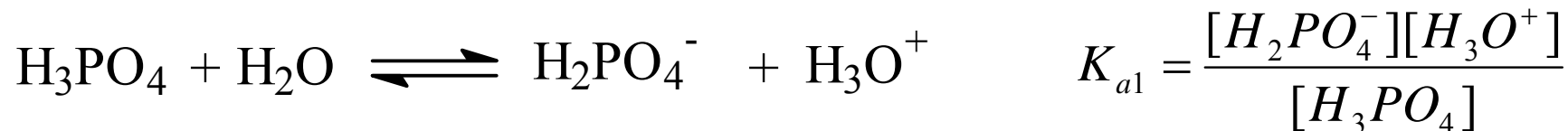
to:

$$K_a = \frac{\alpha c_{calk} \cdot \alpha c_{calk}}{c_{calk} - \alpha c_{calk}} = \frac{\alpha^2 c_{calk}}{1 - \alpha}$$

Dla słabych elektrolitów, gdzie $\alpha \ll 1$, otrzymujemy:

$$K_a = \alpha^2 c_{calk} \quad \text{czyli} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{calk}}}$$

Dysocjacja kwasów wieloprotonowych



Każda reakcja dysocjacji wielostopniowej ma swoją stałą równowagi i do każdej z osobna stosuje się prawo rozcieńczeń Ostwalda

Dysocjacja słabych zasad



Analogicznie jak dla kwasów, wzór na stałą dysocjacji, przy stałym stężeniu wody:

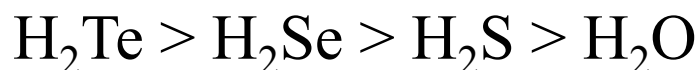
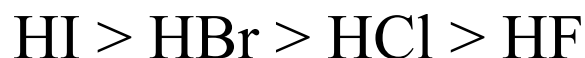
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Im większa stała dysocjacji, a jednocześnie niższa wartość pK_b , tym mocniejsza zasada.

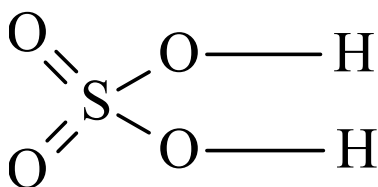
$$pK_b = -\log K_b$$

Czynniki decydujące o mocy kwasu

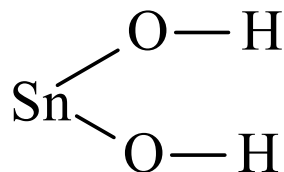
1. Kwasy beztlenowe – o mocy kwasów decyduje wielkość jonu po oderwaniu protonu, a drugim rzędzie elektroujemność.



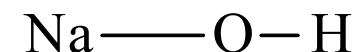
2. Kwasy tlenowe – moc kwasów zależy od łatwości oderwania protonu od grupy O-H. Im bardziej elektroujemny atom centralny oraz wyższy jego stopień utlenienia, tym silniejszy kwas.



kwas



związek
amfoteryczny



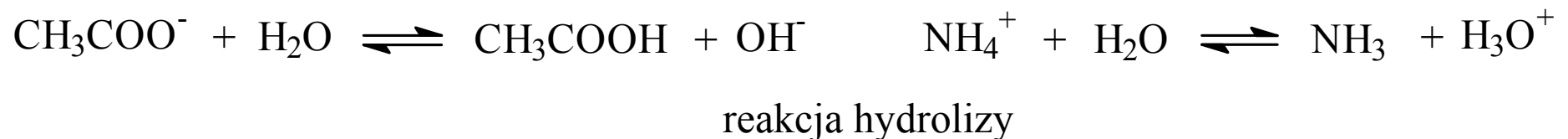
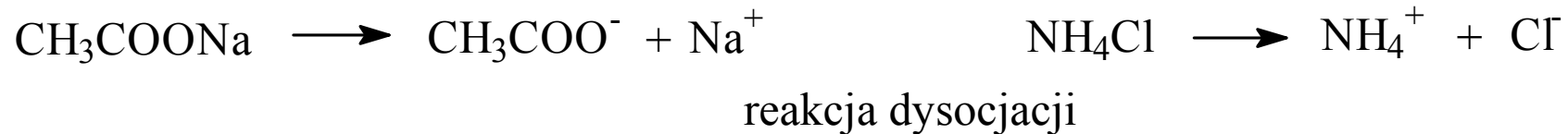
zasada

Dysocjacja i hydroliza soli

Sole ze względu na jonowy charakter wiązania, w roztworach wodnych ulegają całkowitej dysocjacji.

Sole słabych kwasów lub zasad ulegają hydrolizie.

Hydroliza – proces rozkładu jakiejś substancji pod wpływem wody.



Stałe hydrolizy:

Wykład 4

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

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

Zależność pomiędzy stałą hydrolizy a stałą dysocjacji

Mnożąc licznik i mianownik wyrażenia na stałą hydrolizy przez stężenie jonów hydroniowych otrzymujemy:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H_3O^+]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]}$$

Co przy uwzględnieniu, że stała dysocjacji kwasu i iloczyn jonowy wody wynoszą:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Daje:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$



W przypadku soli słabych zasad, sytuacja jest analogiczna:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Natomiast dla soli słabych kwasów i słabych zasad, dla których hydrolizie ulegają zarówno aniony jak i kationy, stała hydrolizy wynosi:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Z powyższych równań wynika, że w każdym przypadku suma ujemnych logarytmów ze stałych dysocjacji i hydrolizy, jest równa logarytmowi iloczynu jonowego wody:

$$pK_h + pK_a = 14; \quad pK_h + pK_b = 14; \quad pK_h + pK_a + pK_b = 14$$

Roztwory buforowe

Roztwór buforowy to roztwór słabego kwasu lub zasady wraz solą tego kwasu lub zasady.

Dla buforu octanowego (kwas octowy z octanem sodu), kwas octowy dysocjuje wg równania:



wartość stałej dysocjacji wynosi:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Ponieważ sól jest całkowicie zdysocjowana, w roztworze jest nadmiar jonów octanowych. Powoduje to, zgodnie z regułą przekory przesunięcie równowagi dysocjacji kwasu w lewo.

Można zatem przyjąć, że stężenie jonów octanowych w roztworze, będzie równe stężeniu soli, a stężenie niezdisocjowanego kwasu – stężeniu kwasu. Zatem:

$$K_a = \frac{[sol][H_3O^+]}{[kwas]}$$

a więc:

$$[H_3O^+] = \frac{[kwas]}{[sol]} K_a$$

czyli:

$$pH = \log \frac{[sol]}{[kwas]} + pK_a$$

Wpływ roztworu buforowego na zmianę pH

1 litr czystej wody (pH = 7)

1 litr roztworu buforowego (1M CH₃COOH
i 1M CH₃COONa (pH = 4,7569)

dodajemy 1 ml kwasu solnego o stężeniu 1 mol/l, czyli 0,001 mola H₃O⁺

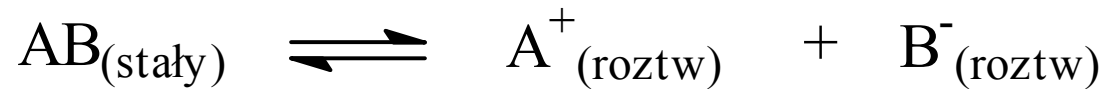
więc stężenie jonów hydroniowych
wyniesie 10⁻³, a więc pH = 3

0,001 mola H₃O⁺ zareaguje z 0,001 mola
jonów CH₃COO⁻, więc stężenie soli
zmaleje do 0,999 mol/l, a stężenie kwasu
wzrośnie do 1,001 mol/l, stąd pH wyniesie
4,7561, więc zmiana pH jest praktycznie
do zaniedbania.

Analogicznie sytuacja wyglądałaby przy dodaniu zasady.

Iloczyn rozpuszczalności

Proces rozpuszczania trudno rozpuszczalnej soli można przedstawić:



Po zastosowaniu prawa działania mas otrzymujemy równanie:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

A ponieważ stężenie nierozpuszczonej soli można przyjąć jako stałe:

$$K = [A^+][B^-]$$

Jest iloczyn rozpuszczalności substancji AB. Gdy iloczyn stężeń jonów A^+ i B^- w roztworze, przekroczy wartość iloczynu rozpuszczalności, to wytrąci się osad AB.

Aktywność i współczynnik aktywności

Dla bardziej stężonych roztworów zamiast stężeń używa się aktywności (stężenie pomnożone przez współczynnik aktywności):

$$a_i = \frac{c_i}{c^0} f_i$$

Dla roztworów niezbyt stężonych współczynniki f są mniejsze od 1, dla bardzo stężonych – większe od 1. Wraz z rozcieńczaniem dążą do jedności. Dla reakcji dysocjacji:



Prawo działania mas wygląda następująco:

$$K_c = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \cdot \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}}$$

Wyznaczenie przybliżonej wartości współczynnika aktywności:

Moc jonowa roztworu (I) – jest to połowa sumy iloczynów stężeń wszystkich jonów w roztworze, pomnożonych przez kwadrat ich ładunków (z):

$$I = \frac{1}{2} \sum cz^2$$

Wówczas współczynnik aktywności spełnia zależność:

$$\log f = -0,509 \cdot z^2 \sqrt{I}$$

Równanie to jest prawdziwe dla roztworów o mocy jonowej mniejszej niż 0,01 mol/l

Kinetyka i mechanizm reakcji chemicznych

Kinetyka chemiczna – dział chemii fizycznej zajmujący się badaniem szybkości reakcji chemicznych i jej zależnością od temperatury, stężeń reagentów, katalizatorów itp.

Szybkość reakcji chemicznej – stosunek zmiany liczby moli reagentów do czasu w którym ta zmiana nastąpiła.

Dla reakcji rozpadu amoniaku na azot i wodór:



Szybkość tej reakcji w zależności od rozpatrywanego reagentu wynosi:

$$u = -\frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \qquad u = \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} \qquad u = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt}$$


Zmiana postępu reakcji ($d\xi$) – stosunek zmiany liczby moli reagenta (dn_i) do jego współczynnika stechiometrycznego (ν_i). Postęp reakcji jest stały dla zmiany reagentów w ilościach stechiometrycznych:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Zatem szybkość reakcji można przedstawić jako zmianę postępu reakcji w czasie.

$$J = \frac{d\xi}{dt}$$

Szybkość reakcji nie jest zależna od tego, którego reagenta stężenie było mierzone trakcie badań kinetycznych.



Dla reakcji zachodzących w stałej objętości szybkość reakcji zależy od stężeń substratów. Najczęściej stosuje się do nich empiryczne równanie:

$$r = kc_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \dots$$

Stężenia: c_A , c_B , c_C to stężenia substratów A, B, C, podniesione do potęgi α , β , γ . Wykładniki potęg stanowią rząd reakcji w stosunku do reagentów A, B, C. Ich suma daje ogólny rząd reakcji.

Najczęściej spotykane są reakcje 1-go, 2-go i 3-go rzędu. Możliwe są reakcje rzędu 0-go, a także rzędów ułamkowych.

Współczynnik k – stała szybkości reakcji, liczbowo jest równy szybkości reakcji, gdy stężenia reagentów są równe 1.

Reakcja I-go rzędu

Reakcją I-go rzędu jest np. reakcja rozkładu tlenku azotu (V) w fazie gazowej:



Równanie kinetyczne dla tej reakcji:

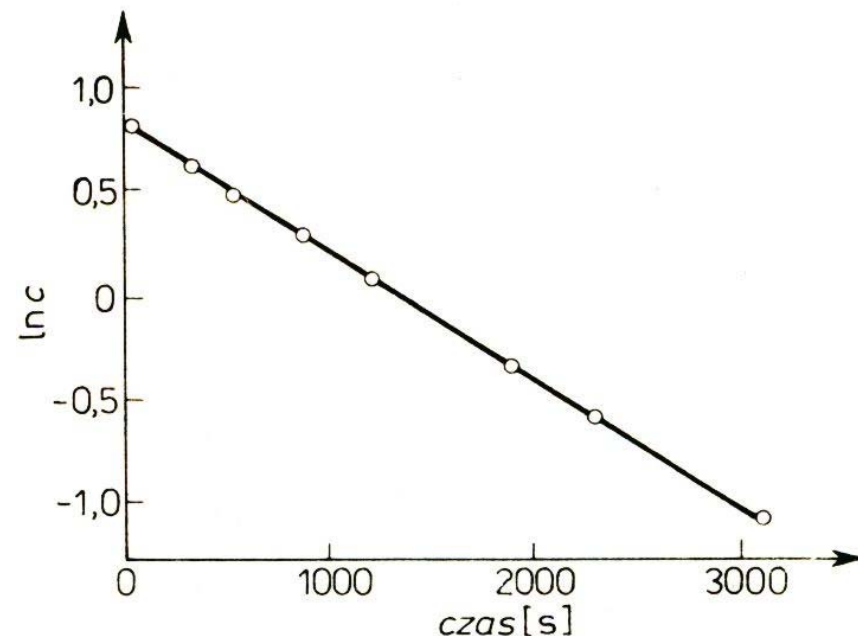
$$r = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$$

czyli:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1c$$

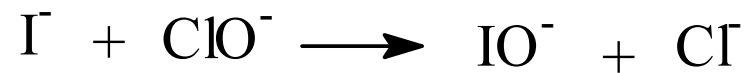
co po zcałkowaniu daje:

$$\ln c_0 - \ln c = k_1t$$



Reakcja II-go rzędu

Reakcją II-go rzędu jest np. reakcja jonów jodkowych z jonami pochlorynowymi:

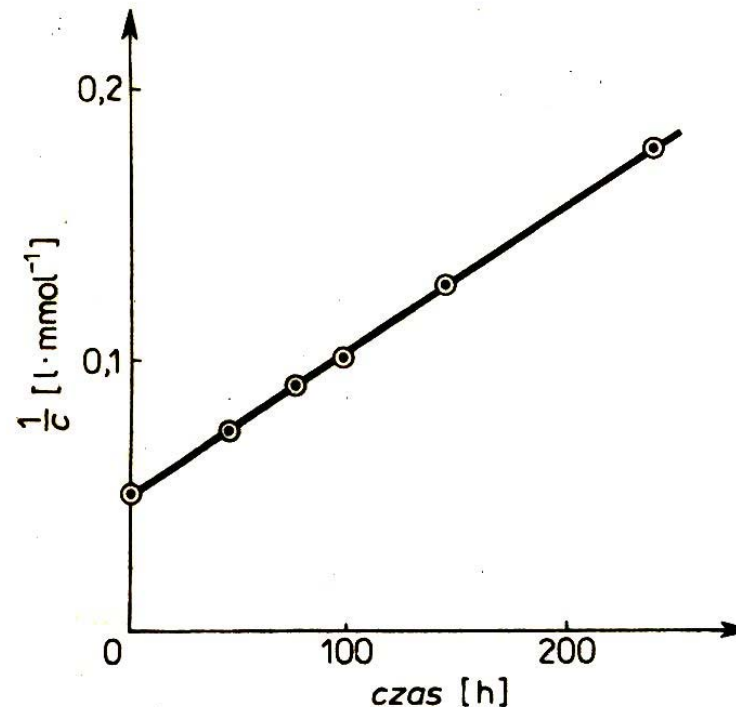


Przy założeniu, że stężenia jonów I^- i ClO^- są równe i wynoszą c , to równanie kinetyczne wygląda:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$$

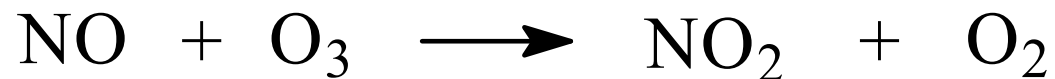
a po zcałkowaniu:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t$$



Proste reakcje dwucząsteczkowe i trójcząsteczkowe

Prostą reakcją dwucząsteczkową jest reakcja tlenku azotu z ozonem:

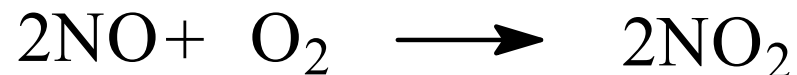


Szybkość dla tej reakcji wyraża się wzorem:

$$r = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Jest to reakcja II-go rzędu.

Reakcją trójcząsteczkową jest reakcja tlenku azotu z tlenem:

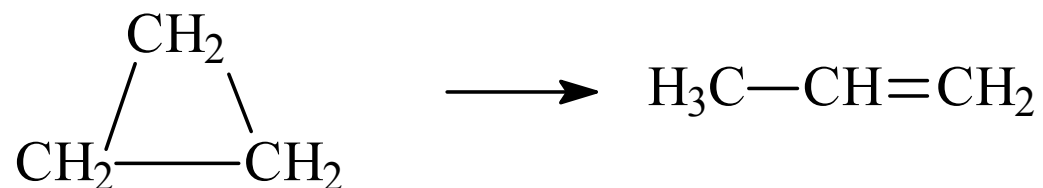


Jest to reakcja III-go rzędu, a wzór na szybkość reakcji wyraża się:

$$r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Proste reakcje jednocząsteczkowe

Energia aktywacji dla tych reakcji jest dostarczana w skutek zderzeń z innymi cząsteczkami, ale sama reakcja zachodzi z opóźnieniem.



Reakcja izomeryzacji cyklopropanu w propen

Szybkość tej reakcji zależy od stężenia tylko jednej substancji, jest to więc reakcja I-go rzędu:

$$r = k[\text{cyklopropan}]$$

Szybkość reakcji odwracalnych

Dla reakcji odwracalnych wypadkowa szybkość reakcji zależy od szybkości reakcji w obu kierunkach:



Szybkości reakcji tworzenia (r_+) i rozpadu (r_-) jodowodoru:

$$r_+ = k_+[\text{I}_2][\text{H}_2]$$

$$r_- = k_-[\text{HI}]^2$$

Czyli: $r = r_+ - r_- = k_+[\text{I}_2][\text{H}_2] - k_-[\text{HI}]^2$

A więc dla stanu równowagi, kiedy $r = 0$,

stosunek stałych szybkości reakcji

konkurencyjnych daje stałą równowagi:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{k_+}{k_-} = K$$

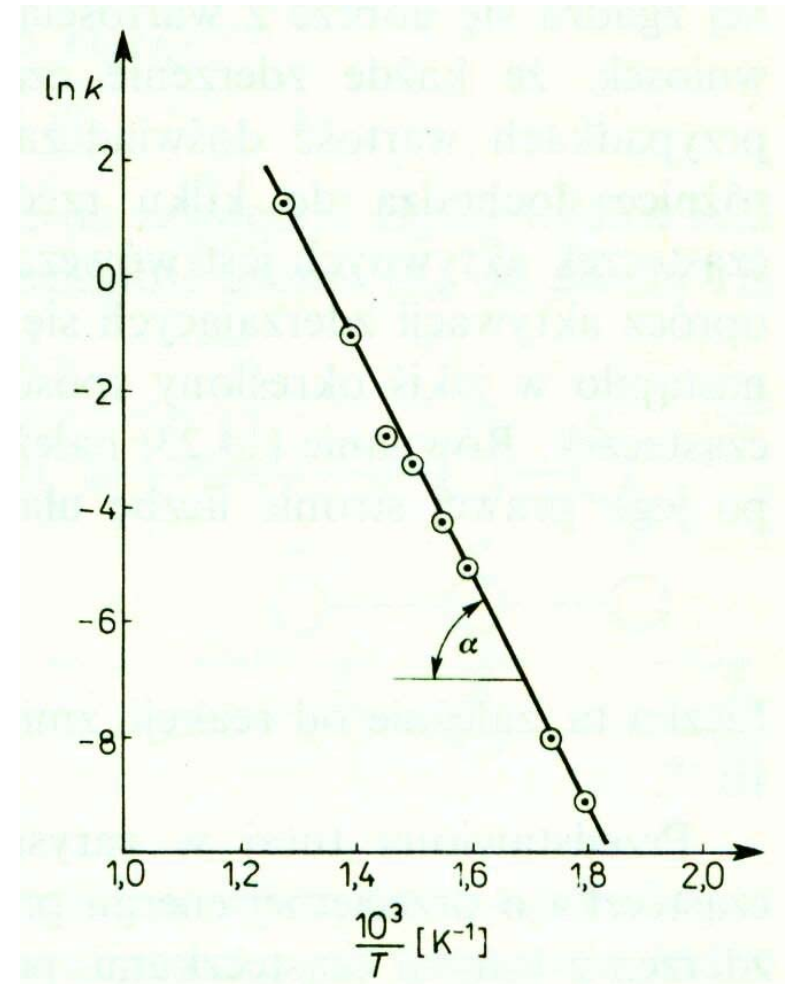
Zależność szybkości reakcji od temperatury

Zgodnie z regułą van't Hoffa wzrost temperatury o 10 stopni zwiększa szybkość reakcji 2-4 krotnie.

Ze wzrostem temperatury rośnie stała szybkości reakcji – Równanie Arrheniusa:

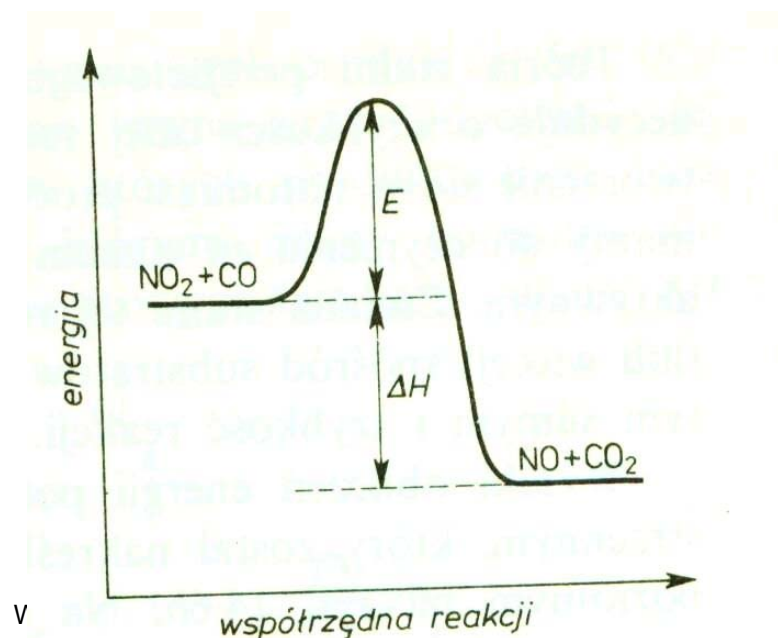
$$\ln k = B - \frac{A}{T}$$

$$A = -\text{tg } \alpha$$

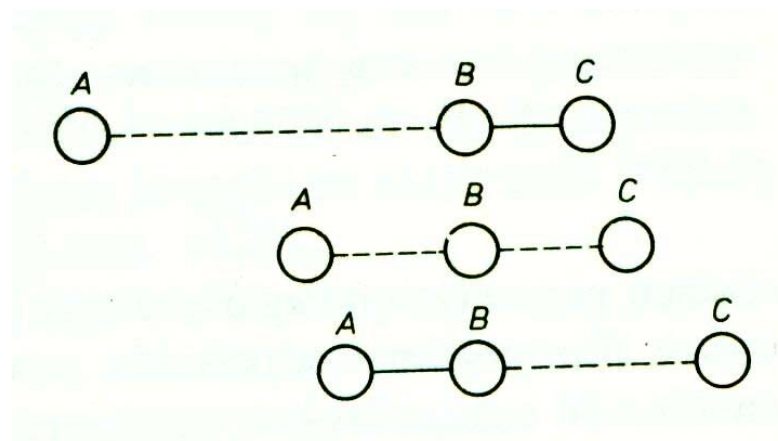


Mechanizm reakcji chemicznych. Teoria zderzeń i teoria stanu przejściowego

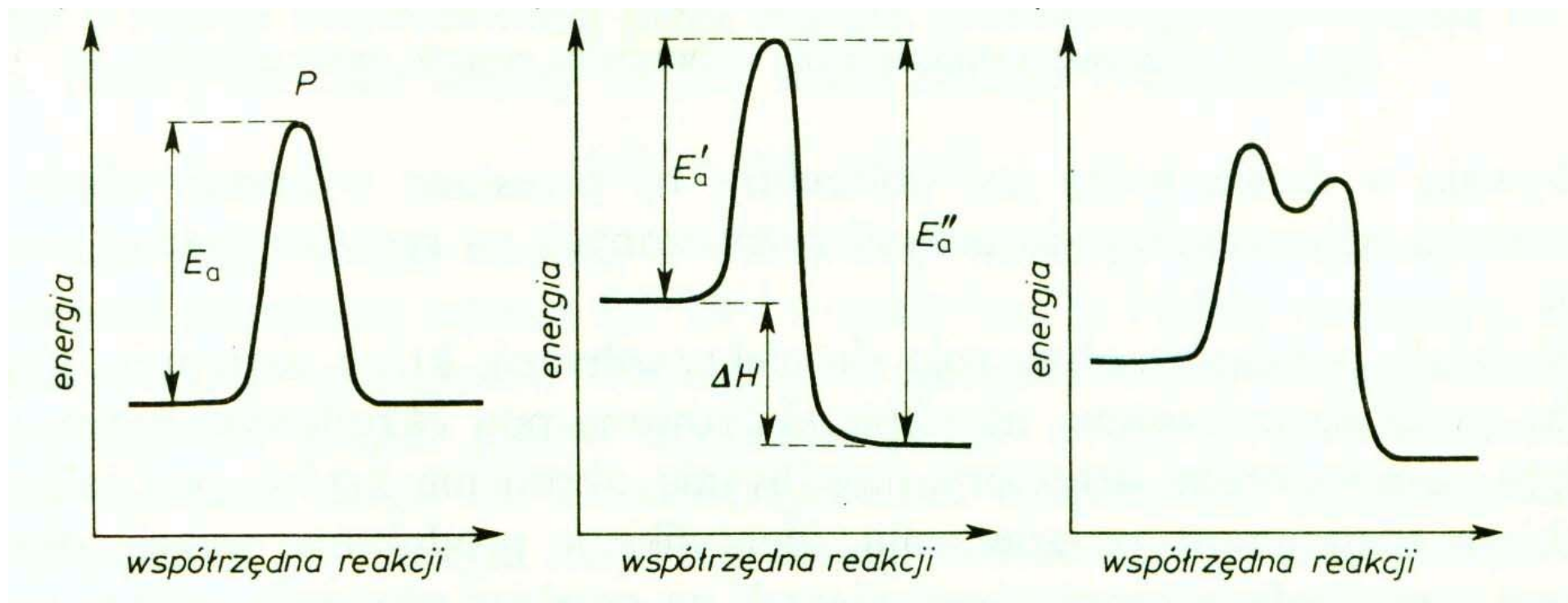
W teorii zderzeń cząstka substratu przed reakcją zyskuje na wskutek szeregu zderzeń energię, zwaną energią aktywacji, a po reakcji ewentualny nadmiar energii jest oddawany innym cząstkom



W teorii stanu przejściowego cząsteczki substratów po zderzeniu tworzą niestrawne kompleksy aktywne o maksymalnej energii potencjalnej, które ulegają rozpadowi na produkty lub z powrotem na substraty.



Mechanizmy reakcji chemicznych



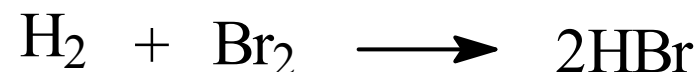
Mechanizm reakcji bez efektów energetycznych – np. wymiana atomów pomiędzy cząsteczkami

Mechanizm reakcji egzotermicznej – po dostarczeniu energii aktywacji, układ oddaje nadmiar energii, równy zmianie entalpii ΔH

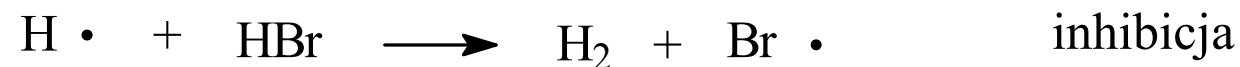
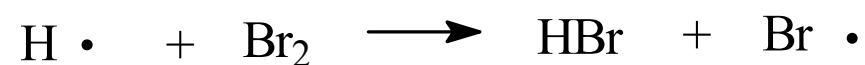
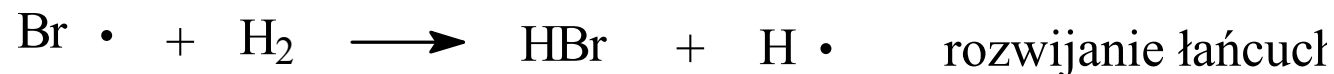
Mechanizm reakcji z quasi-trwałym produktem pośrednim, zajmującym lokalne minimum energetyczne.

Reakcje łańcuchowe

W reakcji łańcuchowej syntezy bromowodoru o sumarycznym równaniu:



Zachodzą następujące przemiany chemiczne:

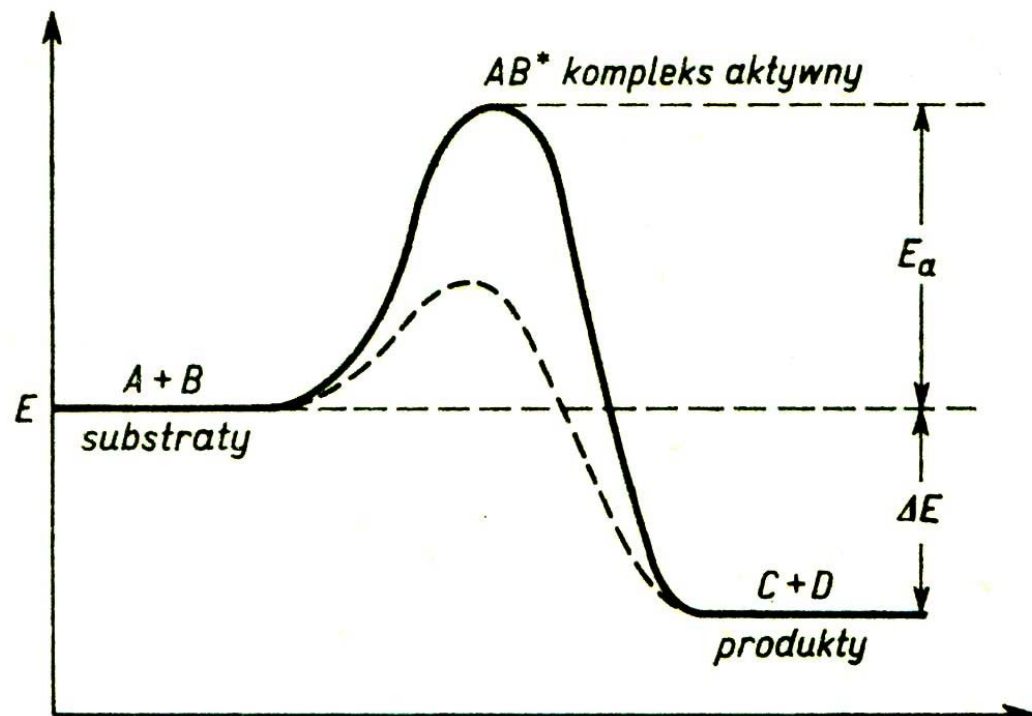


Reakcje katalityczne

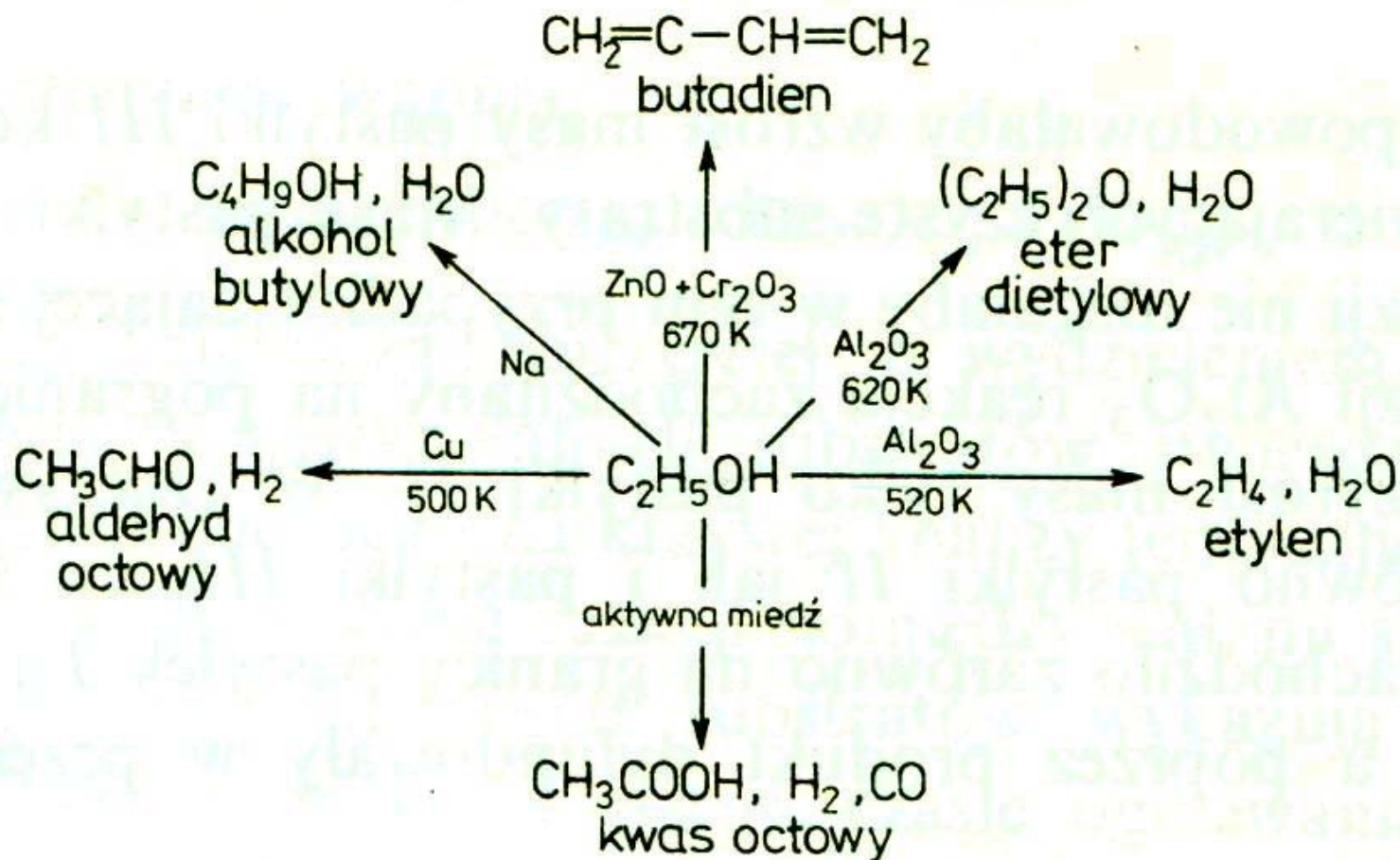
Katalizator – substancja, która przyspiesza reakcję chemiczną, a po jej zakończeniu pozostaje w niezmiennym stanie.

Zjawisko przyspieszania reakcji chemicznych przez katalizatory nazywamy katalizą.

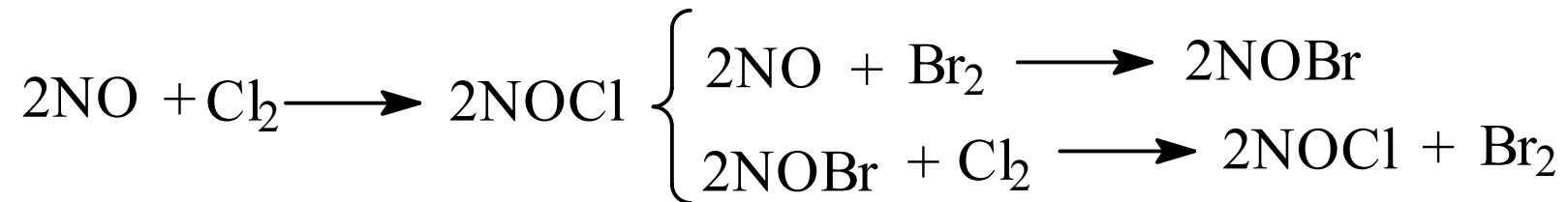
Katalizatory nie mają wpływu na położenie równowagi końcowej, zmieniają tylko szybkość reakcji, czyli powodują obniżenie energii aktywacji.



Selektywność katalizatorów - zdolność do przyspieszania tylko niektórych procesów możliwych w danym środowisku.



Kataliza homogeniczna – katalizator jest składnikiem danej fazy.
np. synteza chlorku nitrozyłu katalizowana bromem:



W pierwszym etapie tworzy się niestabilny bromek nitrozyłu, który reaguje z chlorem z utworzeniem chlorku nitrozyłu i odtworzeniem bromu.

Kataliza heterogeniczna - katalizator stanowi inną fazę, a kataliza zachodzi na jego powierzchni w centrach aktywnych. Taką katalizę nazywa się również katalizą kontaktową.