

ZAJĘCIA NR 1

I. Reakcje chemiczne

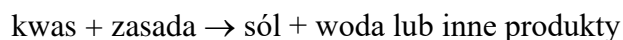
Reakcja chemiczna to przemiana, w czasie której z jednej substancji powstają inne, o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych. Ze względu na ilość substratów (substancje, które ulegają reakcji) i produktów (substancje powstające w wyniku reakcji) można wyróżnić następujące reakcje:

- reakcje syntezy: $A + B \rightarrow AB$
- reakcje analizy (rozkładu): $AB \rightarrow A + B$
- reakcje wymiany pojedynczej: $AB + C \rightarrow AC + B$
- reakcje wymiany podwójnej: $AB + CD \rightarrow AC + BD$

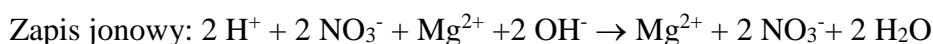
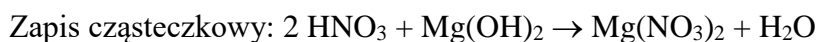
Reakcjami najczęściej spotykanymi w analizie jakościowej są reakcje wymiany, których efekty możemy zaobserwować lub zmierzyć. Należą do nich m.in. reakcje zobojętniania, strącania, redoks czy kompleksowania.

a. Reakcje zobojętniania

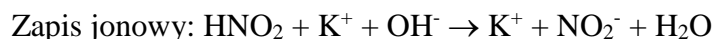
Reakcja zachodząca między mocnym kwasem i mocną zasadą nazywana jest reakcją zobojętniania (neutralizacji):



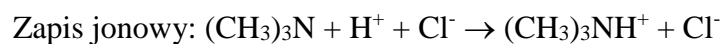
Istotą reakcji zobojętniania jest przeniesienie protonu z mocnego kwasu na mocną zasadę, np. reakcja między kwasem azotowym(V) i wodorotlenkiem magnezu:



Koncepcja przeniesienia protonu umożliwia zrozumienie reakcji zobojętniania z udziałem słabych kwasów i zasad. W roztworach słabych kwasów i zasad dominuje ich niezjonizowana forma, np. CH_3COOH , NH_3 . Zatem reakcja zobojętniania słabego kwasu azotowego(III) z mocną zasadą – wodorotlenkiem potasu przebiega w następujący sposób:

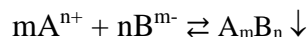


Podobnie zachodzi reakcja zobojętniania słabej zasady trietyloaminy z mocnym kwasem solnym:

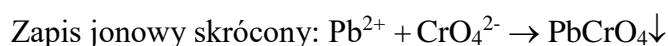
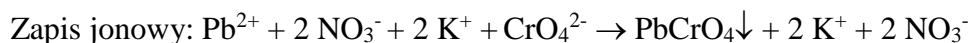
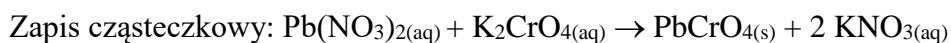


b. Reakcje strącania

Reakcje strącania zachodzi po zmieszaniu roztworów dwóch mocnych elektrolitów i prowadzi do powstawania osadów soli **trudno rozpuszczalnych** w wodzie:



Na przykład:



Odpowiedzi na pytanie czy dana sól jest bardzo dobrze czy trudno rozpuszczalna w wodzie można szukać korzystając z Tablicy rozpuszczalności.

Reakcje strącania są ściśle powiązane z pojęciem iloczynu rozpuszczalności, który opisuje ogólny wzór: $K_{so} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$. Zatem iloczyn rozpuszczalności określa się jako iloczyn stężeń molowych jonów danej substancji w roztworze nasyconym pozostającym w równowadze z osadem. W wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności uwzględnia się ilości jonów w cząsteczce związku trudnorozpuszczalnego. Dla omawianego przykładu $PbCrO_4$ wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności jest następujące: $K_{so} = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$.

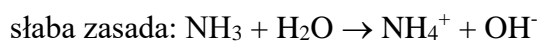
Iloczyn rozpuszczalności (K_{so}), jako iloczyn stężeń molowych jonów w nasyconym roztworze elektrolitu, jest wartością stałą i charakterystyczną dla danej substancji (elektrolitu) w określonej temperaturze i dla danego rozpuszczalnika. Jeżeli iloczyn stężeń molowych jonów w danym roztworze, liczony według powyższego wzoru, jest mniejszy od wartości granicznej (iloczynu rozpuszczalności, K_{so}), to wówczas cała sól pozostaje rozpuszczona w roztworze (nie wytrąca się osad). Jeżeli iloczyn stężeń jonów jest równy wartości granicznej to mówi się, że roztwór jest nasycony (może, ale nie musi pojawiać się osad). Przekroczenie wartości granicznej iloczynu powoduje strącanie osadu na skutek spontanicznej krystalizacji. **Każde zmętnienie roztworu to początek procesu wytrącania osadu.**

c. **Reakcje redoks** zostaną omówione w materiałach do Zajęć nr 2.

I. Słabe kwasy i zasady

W przypadku mocnych kwasów i zasad przyjmuje się, że ulegają odpowiednio deprotonowaniu lub protonowaniu całkowicie. W roztworze wodnym słaby kwas nie jest całkowicie zdeprotonowany i **częściowo** reaguje z wodą z utworzeniem jonów oksoniowych (hydroniowych, H_3O^+), a słaba zasada nie jest całkowicie sprotonowana i tylko **częściowo**

reaguje z wodą, dając jony wodorotlenkowe. Kwas octowy (CH_3COOH) jest słabym kwasem, a amoniak (NH_3) słabą zasadą i reagują z wodą w następujący sposób:



Aby stwierdzić, czy mamy do czynienia z mocnym, czy słabym kwasem posługujemy się tablicami ze stałymi dysocjacji kwasów i zasad:

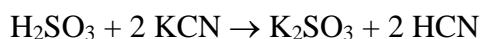
Kwas	K_a	$\text{p}K_a$	Kwas	K_a	$\text{p}K_a$
Trichlorooctowy, CCl_3COOH	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,52	Mrówkowy, HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Benzenosulfonowy, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70	Benzoowy, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Jodowy(V), HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77	Octowy, CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Siarkowy(IV), H_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,81	Węglowy, H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
Chlorowy (III), HClO_2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00	Chlorowy(I), HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Fosforowy, H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12	Bromowy(I), HBrO	$2,0 \cdot 10^{-9}$	8,69
Chlorooctowy, CH_2ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85	Borowy, $\text{H}_3\text{BO}_3^\dagger$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
Mlekowy, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	3,08	Cyjanowodorowy, HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Azotowy(III), HNO_2	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37	Fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
Fluorowodorowy, HF	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,45	Jodowy(I), HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64

Zasada	K_b	$\text{p}K_b$	Zasada	K_b	$\text{p}K_b$
Mocznik, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	13,90	Amoniak, NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37	Trietyloamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Pirydyna, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	8,75	Metyloamina, CH_3NH_2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	3,44
Hydroksyloamina, NH_2OH	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,97	Dimetyloamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Nikotyna, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	5,98	Etyloamina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Morfina, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	5,79	Trietyloamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,99
Hydrazyna, NH_2NH_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77			

Im wyższa wartość $\text{p}K_a$ dla kwasów, tym słabszy kwas, a także im wyższa wartość $\text{p}K_b$ dla zasady, tym słabsza zasada.

Niecałkowite deprotonowanie CH_3COOH wyjaśnia, dlaczego roztwory HCl i CH_3COOH o takim samym stężeniu reagują z tym samym metalem z różną szybkością.

Istotną konsekwencją różnic w mocy kwasów i zasad jest reguła mówiąca o tym, że mocniejszy kwas wypiera słabszy z roztworu jego soli. Poniższy przykład obrazuje tę regułę:



II. Reakcje hydrolizy soli

Rozpuszczaniu niektórych soli w wodzie towarzyszy reakcja jonów tej soli z jonami wody, nazywana reakcją hydrolizy. Sole zawierające jony słabych kwasów i słabych zasad ulegają hydrolizie kationowej lub/i anionowej według poniższych schematów:



Jednym z wielu przykładów soli ulegających takiej reakcji jest azotan(III) sodu. Azotan(III) sodu w wodzie całkowicie dysocjuje:



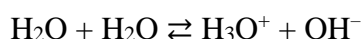
Powstające jony azotanowe(III) pochodzą od słabego kwasu azotowego(III), a zatem ulegają reakcji hydrolizy anionowej: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$

Wytworzony nadmiar jonów wodorotlenkowych powoduje zasadowy odczyn roztworu.

Sole wywodzące się od mocnych kwasów i mocnych zasad (np. Na_2SO_4) nie hydrolizują.

III. Skala pH. Indykatory

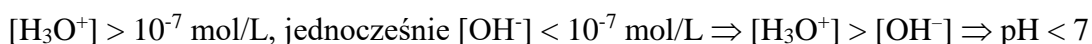
Absolutnie czysta woda jest w minimalnym stopniu zdysocjowana na jony wodorowe i wodorotlenowe:



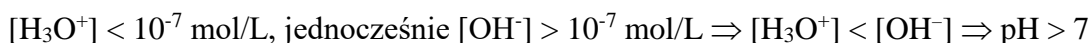
W przypadku czystej wody stężenia jonów hydroniowych (oksoniowych) i wodorotlenowych są sobie równe i w temperaturze 298 K wynoszą $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, a $\text{pH} = -\log[10^{-7}] = 7$.

Kwasowy lub zasadowy odczyn roztworów wodnych wynika z wzajemnej zależności pomiędzy stężeniem molowym jonów wodorowych i wodorotlenowych w roztworze:

- roztwór kwaśny:



- roztwór zasadowy:



Więszemu stężeniu jonów H_3O^+ odpowiada mniejsza wartość pH. Na przykład, jeżeli stężenie H_3O^+ wynosi $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $\text{pH} = 7,0$, ale jeżeli stężenie zostanie zwiększone do $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, pH zmniejsza się do 6,0. Jak pokazuje ten przykład, zmiana wartości pH o jednostkę oznacza, że stężenie molowe jonów H_3O^+ zmienia się o rząd wielkości (dziesięciokrotnie).

Wartość pH większości roztworów używanych w chemii zmienia się od 0 do 14, ale wartości poza tym zakresem są również możliwe.

Roztwory różnych kwasów o tym samym stężeniu mogą różnić się wartością pH . Na przykład pH roztworu $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ o stężeniu 0,10 mol/L jest bliskie 3, a roztworu $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ o stężeniu 0,10 mol/L jest bliskie 1 (porównanie słabego i mocnego kwasu). To oznacza, że stężenie jonów H_3O^+ w roztworze $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ o stężeniu 0,10 mol/L jest mniejsze niż w roztworze $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ o stężeniu 0,10 mol/L. Podobnie stwierdzono, że stężenie jonów OH^- jest mniejsze w roztworze $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ o stężeniu 0,10 mol/L niż w roztworze $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ o stężeniu 0,10 mol/L (porównanie słabej i mocnej zasady).

Kwasowość lub zasadowość roztworów wodnych ma istotne znaczenie dla przebiegu reakcji chemicznych, takich jak strącanie i rozpuszczanie osadów, kierunek i szybkość reakcji redoks czy też licznych procesów biochemicznych. Odpowiedni odczyn roztworu wodnego, w którym reakcja zachodzi, uzyskuje się poprzez dodanie odpowiedniego kwasu, zasady lub roztworu buforowego. Jednym ze sposobów określenia odczynu roztworu jest zastosowanie wskaźników pH (**indykatorów**), które mają właściwość zmiany barwy w zależności od pH roztworu. Wskaźniki pH są związkami organicznymi o charakterze słabych kwasów lub słabych zasad. W wodzie tworzą układ kwas – zasada, w którym **formy niezdysocjowana** (HInd, IndOH) i **zdysocjowana** (Ind⁻, Ind⁺) różnią się barwą:



Na stosunek ilościowy form niezdysocjowanej i zdysocjowanej danego indykatora, a w konsekwencji barwę roztworu, wpływa stężenie jonów H⁺ (właściwie H₃O⁺) lub OH⁻ w badanym roztworze. W przypadku wskaźnika kwasowego wzrost stężenia jonów wodorowych przesuwa równowagę reakcji w lewą stronę, zmniejszając stężenie jonów Ind⁻ (reguła przekory-zakłócenie stanu równowagi układu). Z kolei, zmniejszenie stężenia jonów H⁺, spowodowane dodatkiem zasady (jonów OH⁻, które wiążą jony H⁺, tworząc wodę) przesuwa równowagę w prawo, doprowadzając do prawie całkowitej dysocjacji cząsteczek HInd. Ponieważ barwa niezdysocjowanych cząsteczek jest inna niż jonów Ind⁻, w wielu przypadkach łatwo można na tej podstawie stwierdzić, czy środowisko jest kwaśne czy zasadowe.

Zmiana barwy wskaźnika zachodzi stopniowo w określonym przedziale pH, który nazywa się zakresem wskaźnikowym (patrz Tabela I. poniżej). Przy skrajnych wartościach zakresu roztwór ma barwę formy HInd lub Ind⁻ w przypadku wskaźnika kwasowego oraz barwę formy IndOH lub Ind⁺ dla wskaźnika zasadowego. Jeżeli stosunek form zdysocjowanej i niezdysocjowanej wynosi 1:1, wówczas roztwór ma barwę pośrednią.

Tabela I. Wybrane wskaźniki pH i ich zakres wskaźnikowy

Wskaźnik	Zakres pH zmiany barwy	Barwa postaci kwasowej	Barwa postaci zasadowej
Błękit tymolowy	1,2-2,8	Czerwona	Żółta
	8,0-9,6	Żółta	Niebieska
Oranż metylowy	3,2-4,4	Czerwona	Żółta
Fenolftaleina	8,2-10,0	Bezbarwna	malinowa

Przykład wskaźnika kwasowego - oranżu metylowego pozwoli zobrazować powyższą zależność. Wskaźnik ten w roztworze o pH niższym niż 3,2 ma barwę czerwoną. W takich warunkach istnieje praktycznie tylko niezdysocjowana forma oranżu metylowego (HInd). Natomiast roztwór o pH wyższym niż 4,4 przybiera barwę żółtą, ponieważ obecna jest w nich wówczas praktycznie jedynie jego forma zdysocjowana (Ind⁻). W zakresie wskaźnikowym roztwory zawierające oranż metylowy mają barwę pomarańczową o różnych jej odcieniach. Wskaźniki stosuje się w postaci roztworów wodnych i alkoholowych lub jako papierki wskaźnikowe.