



Kwas – jedno pojęcie, wiele znaczeń, czyli otoczenie ma wpływ

dr Paweł Urbaniak

Radomsko 19-02-2011

Czym są kwasy i zasady?



- Arrhenius (lata 80-te XIX w.): kwas to substancja, która dysocjuje z odszczepieniem jonu wodorowego:



- Zasada to substancja która dysocjuje z odszczepieniem jonu wodorotlenowego (hydroksylowego):



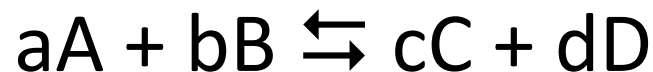
Moc kwasów

- Dysocjacja, współczynnik dysocjacji: stosunek stężenia cząsteczek, które uległy dysocjacji do stężenia cząsteczek wprowadzonych do roztworu:

$$\alpha = \frac{c_{zdys}}{c_{cał}} = \frac{\frac{n_{zdys}}{V}}{\frac{n_{cał}}{V}} = \frac{n_{zdys}}{n_{cał}}$$

Moc kwasów

- Stała dysocjacji: dla reakcji równowagowych (odwracalnych) to stosunek iloczynu stężeń produktów reakcji dysocjacji do iloczynu stężeń substratów po osiągnięciu równowagi chemicznej



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Stała a stopień

- Istnieje ścisły związek pomiędzy stałą a stopniem dysocjacji:

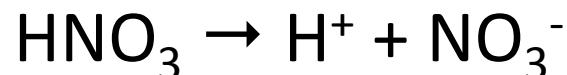
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c_{cał}}}$$

- Im bardziej rozcieńczony roztwór elektrolitu tym w większym stopniu zdysocjowany!

Moc kwasów

- Kwasy mocne, słabe i „takie sobie”

– Kwasy mocne: HNO_3 , HBr , HClO_4 .



– Kwasy słabe: HCN , CH_3COOH , HNO_2 .



– Kwasy pośredniej mocy.



Kwasy wieloprotonowe

- Kwasy wieloprotonowe mocne H_2SO_4 :



- Kwasy wieloprotonowe słabe (i te średnie)



Kryterium mocy kwasów

- Kwasy mocne to takie, które są zdysocjowane całkowicie (100%).
 - Kryterium stopnia dysocjacji – mało wygodne – stopień dysocjacji zależy od dużej ilości czynników (głównie: stężenie)
- Dogodniejsze kryterium: stała dysocjacji.
 - Im większa wartość stałej dysocjacji tym silniejszy kwas.
- Moc kwasów jest ograniczana przez rozpuszczalnik (wodę).

pH - Odczyn roztworu

- Skala logarytmiczna: logarytm przy podstawie a z liczby b to taka liczba c , że $a^c=b$,
 - $\log_{10}100 = 2$, bo $10^2=100$,
 - $\log_{10}0,01 = -2$, bo $10^{-2}=1/10^2=0,01$
 - $\log_{10}0,002896=-2,54$
- Definicja pH: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$
- Dla mocnych kwasów jednoprotonowych:
$$\text{pH} = -\log c_{\text{kw}}$$

pH- odczyn roztworu

- Iloczyn jonowy wody: woda jest słabym elektrolitem: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K_w = K_a \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = [H^+] \cdot [OH^-]$$

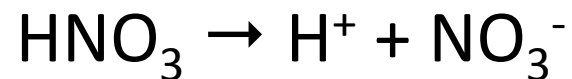
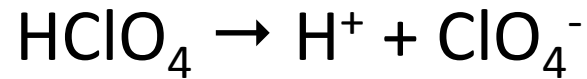
$$K_w = 10^{-14}$$

pH – odczyn roztworu

- W „czystej wodzie” $[H^+] = [OH^-]$
- Stąd $K_w = [H^+]^2$
- Stąd dla czystej wody $[H^+] = 10^{-7}$
- Tym samym $pH = 7$
- Dla roztworów kwasów: $pH < 7$, dla zasad: $pH > 7$
- Iloczyn stężeń jonów $[H^+]$ oraz $[OH^-]$ jest wartością stałą. Większa wartość $[H^+]$ oznacza odpowiednio mniejszą $[OH^-]$.

Jak obliczyć pH?

- Dla mocnych kwasów:



- $\text{pH} = -\log c_{\text{Kw}}$

Jak obliczyć pH?

- Dla słabych kwasów:



- Wzór wyprowadza się na podstawie równania na stałą dysocjacji:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{kw} - [\text{H}^+]}$$

Jak obliczyć pH?

- Dalsze postępowanie zależy od mocy kwasu.
- Dla kwasów słabych: $[H^+] \ll c_{kw}$ czyli $c_{kw}/K_a > 400$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{kw}}$$

$$[H^+]^2 = K_a \cdot c_{kw}$$

$$pH = -\log \sqrt{K_a \cdot c_{kw}}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_a - \frac{1}{2} \log c_{kw}$$

Jak obliczyć pH?

- Dla kwasów średniej mocy:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{kw} - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot c_{kw} = 0$$

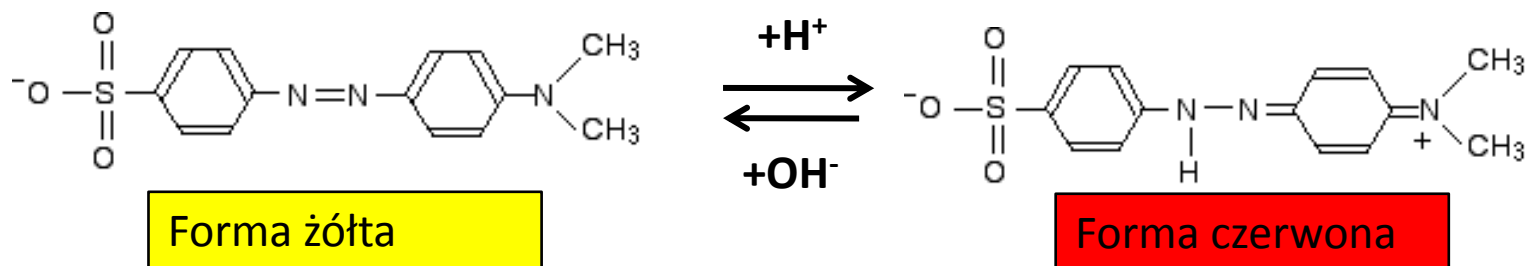
- Stężenie jonów H^+ otrzyma się po rozwiązaniu równania kwadratowego (jeden z pierwiastków tego równania nie posiada sensu fizycznego)

Jak zmierzyć pH?

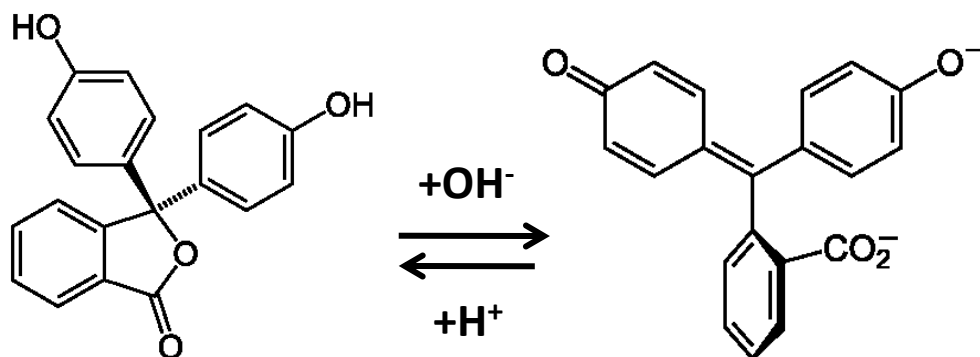
- Wskaźniki – to słabe kwasy/zasady, które przy określonej wartości pH odszczepiają/przyłączają jony wodorowe, co powoduje zmianę ich struktury, a tym samym zmianę barwy.

Jak zmierzyć pH?

- Oranz metylowy



- Fenoloftaleina



Forma bezbarwna

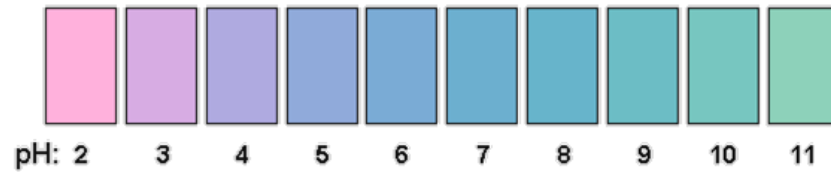
Forma malinowa

Jak zmierzyć pH?

- Zestawienie najpopularniejszych wskaźników pH

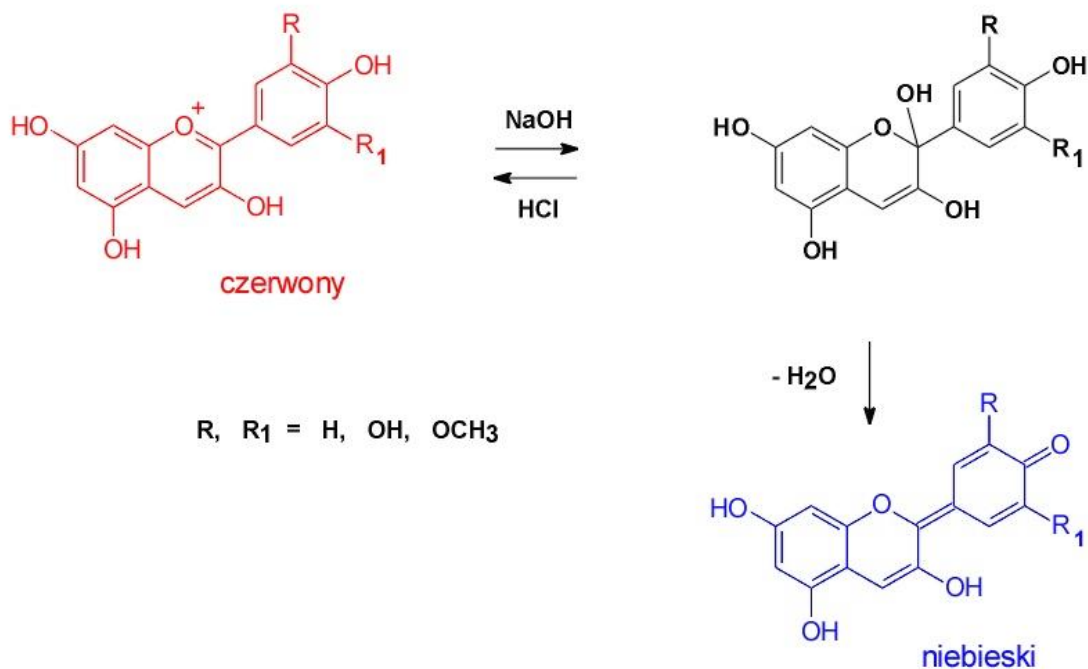
Kwas pikrynowy 0,1-1,0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fiolet krystaliczny 0,1-1,8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Zieleń malachitowa 0,2-1,8 11,3-13,0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Błękit tymolowy 1,2-2,8 8,0-9,6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2,4-Dinitrofenol 2,0-4,7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Błękit bromokrezolowy 3,0-4,6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Czerwień Kongo 3,0-5,0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Oranż metylowy 3,2-4,4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Zieleń bromokrezolowa 3,8-5,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Czerwień metylowa 4,5-6,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Błękit bromotymolowy 6,0-7,6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Lakmus 4,5-8,3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Czerwień Krezolowa 7,1-8,8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fenoloftaleina 8,2-10,0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Wskaźnik z soku z czerwonej kapusty



Naturalne wskaźniki pH

- Barwniki większości kwiatów i warzyw są najczęściej antocyjanami będącymi pochodnymi flawonu:



- Podobne właściwości wykazują barwniki wielu kwiatów: róży, maków polnych, tulipanów. Większość z nich przyjmuje zabarwienie czerwone w środowisku kwasowym, a zielone lub niebieskie w środowisku zasadowym.

Czy pH może być ujemne?

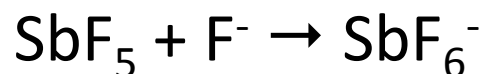
- Roztwór mocnego kwasu HI o stężeniu 10 mol/dm^3 .
Po podstawieniu do wzoru $\text{pH} = -1$.
- W tym zakresie nie jest możliwy pomiar elektrometryczny. Stosuje się odpowiednie indykatory, które zmieniają barwę dopiero np. w stężonym kwasie siarkowym.
- Hammett zastosował w tym celu serie aromatycznych związków azotu. Parametr wyznaczony za pomocą opisanej metody nazwany został funkcją kwasowości Hammetta i oznaczony H^0 .
- W rozcieńczonych roztworach wodnych $H^0 = \text{pH}$.

Jeszcze kwaśniejsze! Superkwasy

- Superkwasy – układy kwaśniejsze od 100% kwasu chlorowego(VII)
- Jak zwiększyć ilość w układzie jonów H^+ ?
Trzeba związać aniony (reszty kwasowej) - wtedy układ będzie się starał przywrócić zachwianą równowagę i wytwarzał dodatkowe wolne jony wodorowe.
- Należy do roztworu kwasu dodać substancję trwale wiążącą aniony reszty kwasowej:

Superkwasy

- Mieszanina HF oraz SbF_5 , który reaguje z jonami F^- w myśl reakcji:

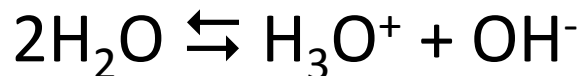


posiada H^0 równe -22.

- Inna mieszanina: $\text{HSO}_3\text{F} + \text{SbF}_5$ (stos. molowy 1:9)
 $H^0 = -26,2$ (dla porównania $18,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ma $H^0 = -11,9$).

Czy definicja Arrheniusa nas zadowala?

- Teoria Franklina (rozpuszczalnikowa – 1905r.):
rozpuszczalniki, które ulegają autodysocjacji.



- Kwas to substancja, która podwyższa stężenie formy kationowej rozpuszczalnika
- Zasada to substancja, która podwyższa stężenie formy anionowej

Teoria rozpuszczalnikowa

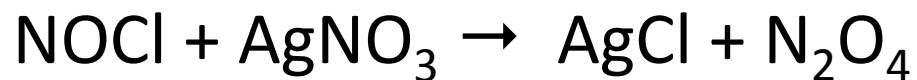
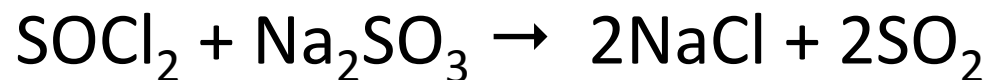
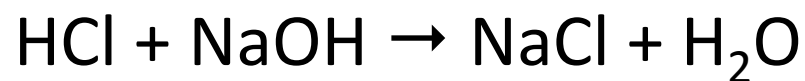
- Chlorek amonu NH_4Cl wprowadzony do ciekłego amoniaku jest kwasem, bo zwiększa stężenie jonów NH_4^+ .



- Pełni on w ciekłym amoniaku analogiczną rolę jak HCl w wodzie!
- Siarczan(IV) sodu wprowadzony do ciekłego SO_2 jest zasadą bo zwiększa stężenie jonów SO_3^{2-} .
 - Pełni on analogiczną rolę w ciekłym SO_2 jak NaOH w wodzie!

Teoria rozpuszczalnikowa

- Równania: kwas + zasada \rightarrow sól + rozpuszczalnik



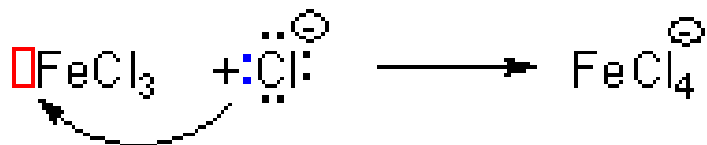
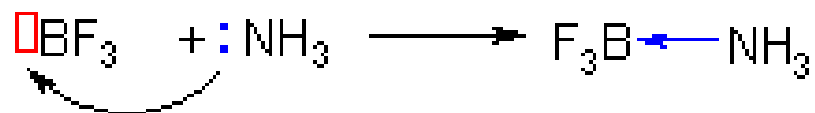
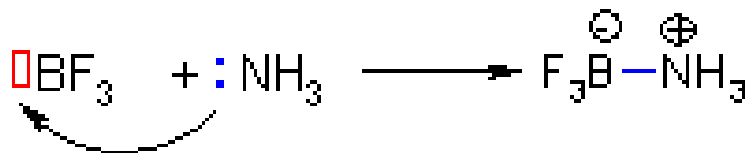
Teoria rozpuszczalnikowa

- Teoria rozpuszczalnikowa:
 - Objęła wiele nowych rozpuszczalników, nie ograniczając się do wody
 - Dała nowe, bardziej ogólne pojęcie kwasów i zasad
 - Wprowadziła pojęcie kwasów dla cząsteczek nie zawierających wodoru (kwasy aprotonowe)

A może pojęcia kwasu nie wiązać z rozpuszczalnikiem?

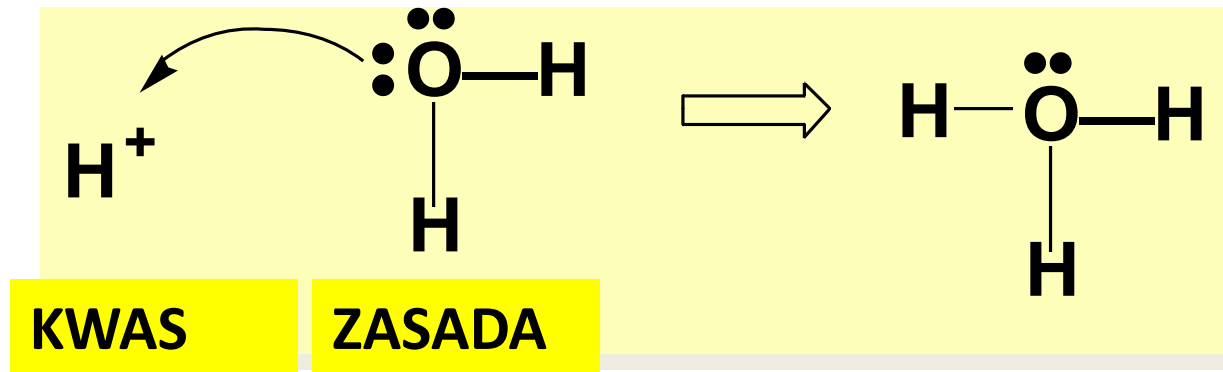


- Teoria Lewisa (1923, 1938): kwas to substancja będąca akceptorem pary elektronowej: Fe^{3+} , BF_3
- Zasada to substancja będąca donorem pary elektronowej: NH_3 , PCl_3 .



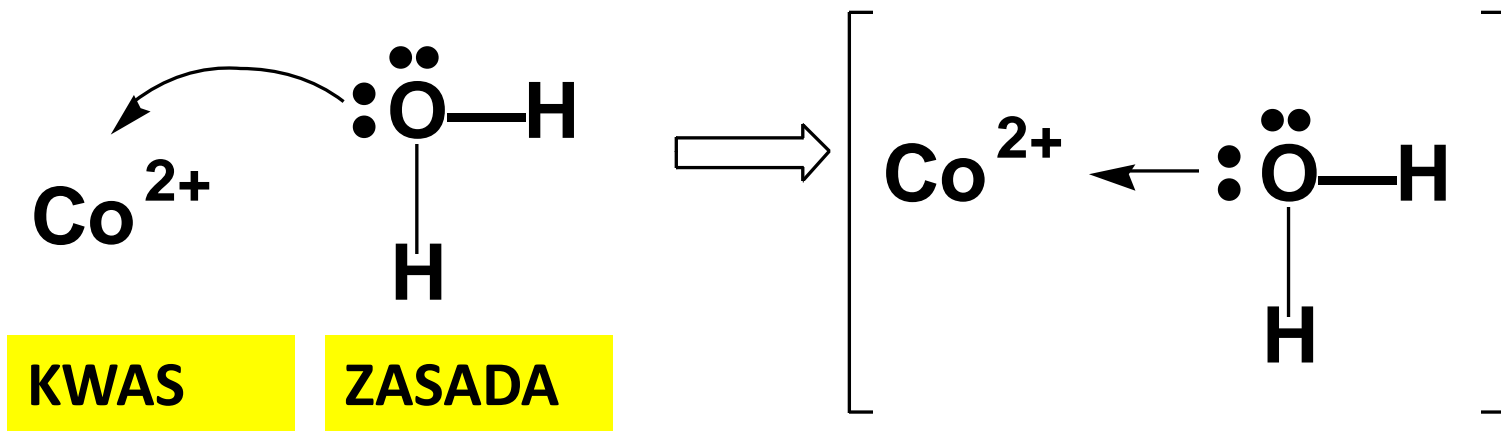
Teoria Lewisa

- Kwas i zasada Lewisa uwspólniają parę elektronową.
 - Przykład - tworzenie jonu hydroniowego

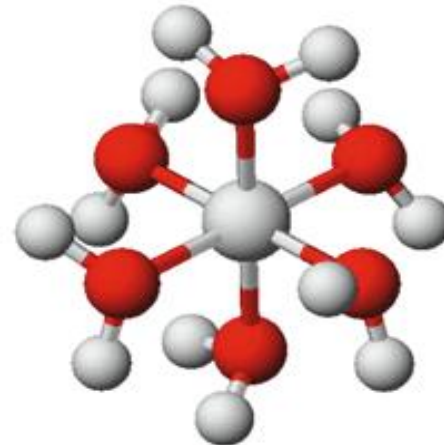


Teoria Lewisa

- Inny przykład – jony metali i woda



- W ten sposób powstają związki kompleksowe



A jednak rozpuszczalnik!



- Teoria Bronsteda-Lowry'ego (1923)
- Kwas to substancja będąca donorem protonu
- Zasada to substancja będąca akceptorem protonu
- Kwas w wyniku oddania protonu zamienia się w zasadę. Taką parę kwas-zasada nazywa się parą sprzężoną.

Teoria Bronsteda



Teoria Bronsteda

- Proton w stanie wolnym nie istnieje, a więc muszą w układzie występować minimum dwie pary sprzężone
- NaOH jest zasadą w wodzie bo dysocjuje na OH^- , a ten jon ma zdolność do przyłączania protonu.
Zasadą jest OH^- , a nie cała cząsteczka.
- Substancja może być kwasem lub zasadą w zależności od środowiska.

Następstwa

	Kwas	Zasada	
	mocny		słaba
	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	
	HI	I ⁻	
	HBr	Br ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	<u>H₃O⁺</u>	<u>H₂O</u>	
	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	HF	F ⁻	
	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	H ₂ O	OH ⁻	
słaby	NH ₃	NH ₂ ⁻	mocna

Wpływ rozpuszczalnika

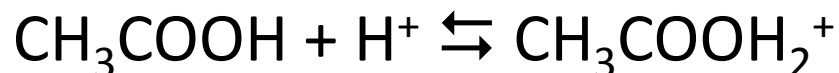
- Moc kwasu zależy od środowiska. Przykład CH_3COOH
 - W wodzie jest słabym kwasem



- W ciekłym amoniaku mocnym kwasem



- W bezwodnym H_2SO_4 jest zasadą



- Im silniejsze zdolności przyłączania protonu ma rozpuszczalnik, tym silniej występują właściwości kwasowe rozpuszczonych w nim kwasów, a tym słabiej właściwości zasadowe rozpuszczonych zasad

Wpływ rozpuszczalnika

- Zmiana mocy HNO_3
 - HNO_3 w etanolu jest kwasem średniej mocy
 - HNO_3 w ciekłym HF zachowuje się jak zasada, gdyż staje się protonobiorcą.
- Wyrównujące działanie rozpuszczalnika.
- W danym rozpuszczalniku najmocniejszym kwasem jest forma kationowa tego rozpuszczalnika. Wszystkie mocniejsze kwasy są w tym rozpuszczalniku całkowicie zdysocjowane i posiadają jednakową moc.

Rozszerzenie pojęcia kwasu.



- Może je wykorzystać do przewidywania biegu reakcji? – Teoria Pearsona (1963)
- Ogólna definicja kwasu-zasady jest zgodna z definicją Lewisa, ale została ona rozszerzona o pojęcie twardości/miękkości.

	ZASADY	KWASY
MIĘKKIE	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , Br^- , R_3P , CN^- , alkeny, areny, H^- , R^-	Ag^+ , Hg^{2+} , RS^+ , I^+ , Br^+ , I_2 , Br_2
TWARDE	H_2O , OH^- , F^- , $RCOO^-$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2	H^+ , Al^{3+} , BF_3 , $AlCl_3$, AlR_3 , SO_3 , RCO^+ , CO_2

Twarde i miękkie kwasy i zasady HSAB

- Twarde kwasy to jony metali grup głównych oraz przejściowych o małych promieniach, wysokich ładunkach i małej polaryzowalności: Li^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3}
- Twarde zasady zawierają pierwiastki grup głównych o małych promieniach, dużej elektroujemności i małej polaryzowalności F^- , R-O^- , NH_3 , Cl^-
- Miękkie kwasy posiadają duże promienie, niewielkie ładunki i są łatwo polaryzowalne: Cu^+ , Ag^+ , Pb^{+2}
- Miękkie zasady posiadają duże promienie, małą elektroujemność i dużą polaryzowalność: I^- , SR_2 , AsR_3 , $\text{R-N}\equiv\text{C}$

Zastosowanie teorii HSAB

- Twarde kwasy preferują łączenie się z twardymi zasadami, zaś miękkie kwasy z miękkimi zasadami.
- Preferencje w tworzeniu wiązań wynikają z większej trwałości połączeń w przypadku kiedy zarówno kwas jak i zasada są tego samego typu (twardy-twarda, miękki-miękka).
- Wtedy pomiędzy kwasem a zasadą dominują oddziaływania tego samego typu. Powstające połączenie ma mniejszą energię wewnętrzną – jest korzystniejsze energetycznie.

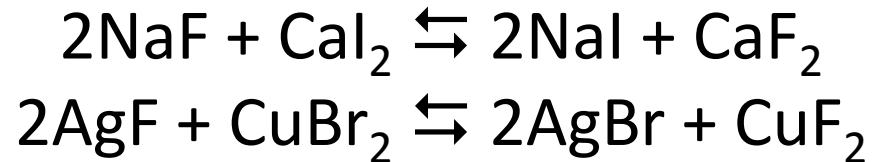
Przykład zastosowania teorii HSAB

Przewidywanie kierunku przesunięcia równowagi chemicznej:



Kation	Typ	Wyjaśnienie
Nb ⁵⁺	twardy	Mała polaryzowalność, duża elektroujemność, duży ładunek
Hg ²⁺	miękki	Duża polaryzowalność, mała elektroujemność, mały ładunek
Anion	Typ	Wyjaśnienie
S ²⁻	miękki	Duża polaryzowalność, większy rozmiar
O ²⁻	twardy	Mała polaryzowalność, mniejszy rozmiar

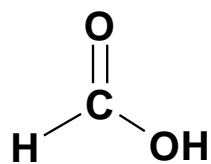
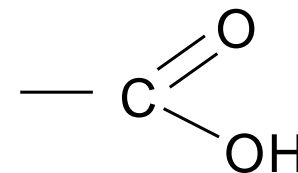
Jak wykorzystujemy Teorię Pearsona?



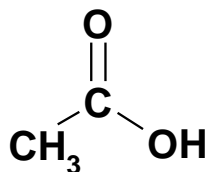
- Ta teoria tłumaczy przyczynę występowania w przyrodzie:
 - wapnia i magnezu w postaci węglanów
 - miedzi, rtęci czy kadm w postaci siarczków.
- Obecnie teoria HSAB Pearsona zyskała nowy impuls do dalszego rozwoju. Badania doprowadziły do stworzenia parametrów ilościowych twardości/miękkości substancji.

Problemy - ciekawostki

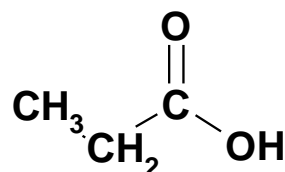
- Kwasy karboksylowe - dysocjują te atomy H, które powiązane są z tlenem



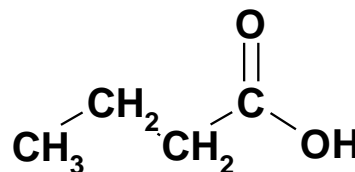
mrówkowy



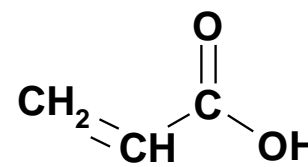
octowy



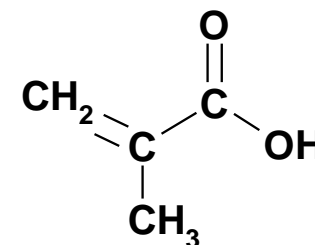
propionowy



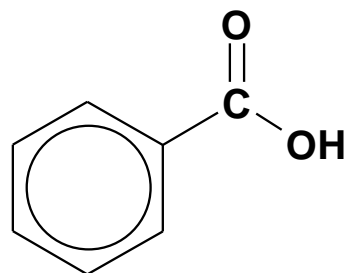
masłowy



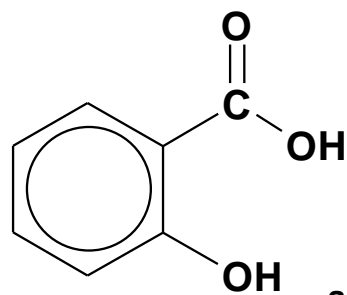
akrylowy



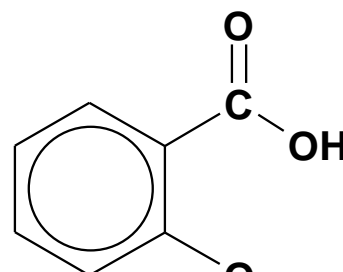
metakrylowy



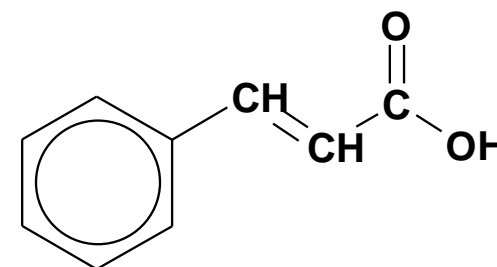
benzoesowy



salicylowy



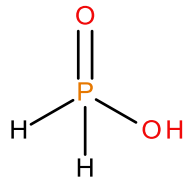
acetylosalicylowy



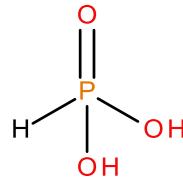
cynamonowy

Problemy - ciekawostki

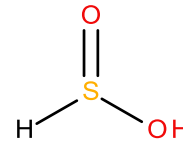
- Istnieją też kwasy nieorganiczne, w których nie wszystkie atomy wodoru mają właściwości kwasowe:



Kwas dihydrido-
dioksofosforowy
(fosfinowy)



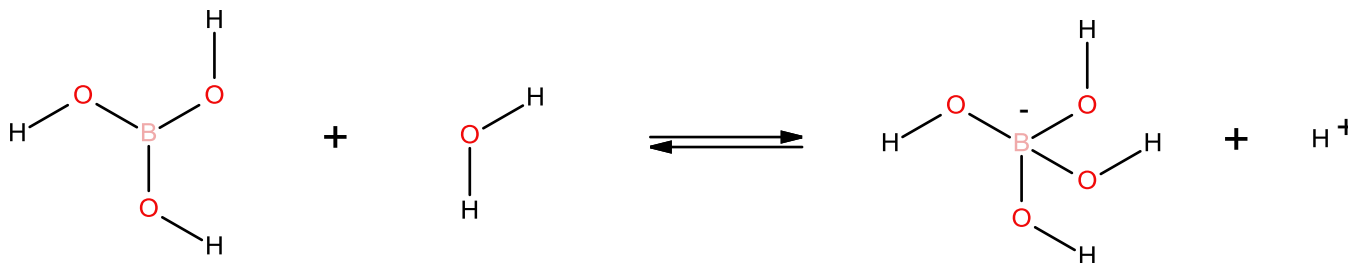
Kwas hydriotriokso-
fosforowy (fosfonowy)



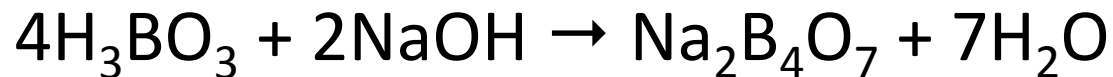
Kwas dioksosiarkowy
(sulfoksylowy)

Problemy - ciekawostki

- Kwas borowy (borny) H_3BO_3 jest kwasem - w jego roztworze pojawia się nadmiar jonów H^+ . Ale on nie ulega dysocjacji!



- W rezultacie:

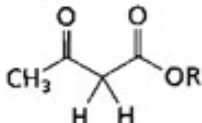
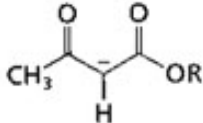
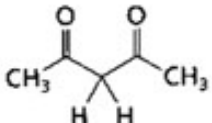
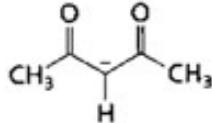
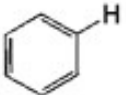



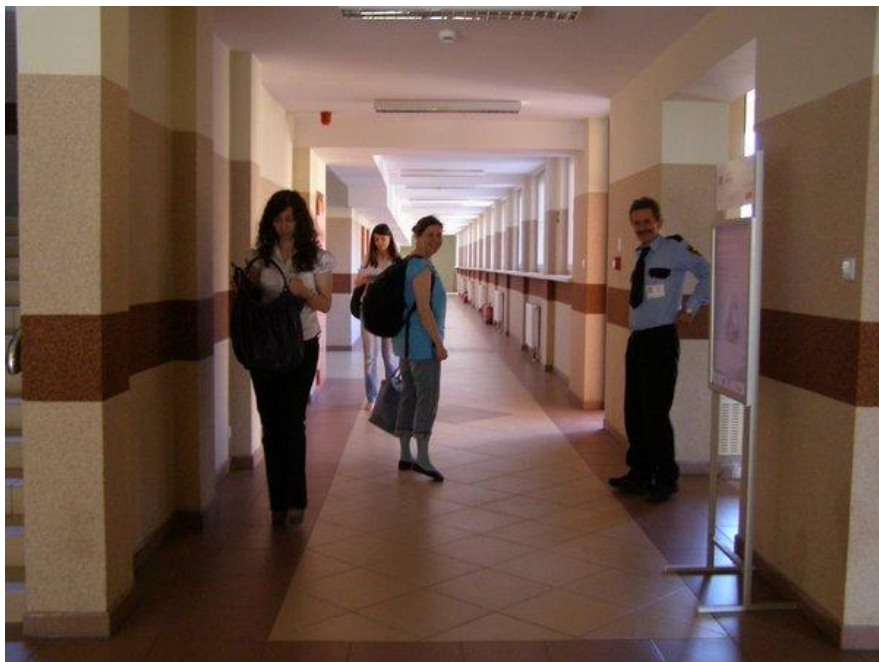
WNIOSEK

- Istnieje kilka teorii kwasowo-zasadowych. Tym samym pojęcie kwasu jest definiowane na kilka sposobów.
- Teorie te wzajemnie się uzupełniają.
- To czy substancja jest kwasem zależy od środowiska w którym się znajduje. Zmiana rozpuszczalnika, dodatek innych elektrolitów modyfikuje zarówno moc kwasu a nawet samą kwasowość cząsteczki.

Wartości pKa wybranych kwasów

- Podano wzór kwasu, wzór sprzężonej zasady oraz wartość pKa
- W wodzie najmocniejszym kwasem jest H_3O^+ , zaś zasadą OH^- . Np. nie istnieją w wodzie aniony C_2H^- , ani niezdisocjowane cząsteczki HCl .

HClO_4	ClO_4^-	-10	HCN	CN^-	9.2
HI	I^-	-10	NH_4^+	NH_3	9.2
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{C}-\text{H}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-10	ArOH	ArO^-	10
H_2SO_4	HSO_4^-	-10	$\text{R}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{R}-\bar{\text{C}}\text{H}-\text{NO}_2$	10
HBr	Br^-	-9	RNH_3^+	RNH_2	11
HCl	Cl^-	-7	RSH	RS^-	11
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{C}-\text{R}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	-7			11
ArSO_3H	ArSO_3^-	-6.5	CH_3OH	CH_3O^-	15.2
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\text{C}-\text{OR}'$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	-6	H_2O	HO^-	15.7
$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{O}^+}}-\text{R}'$	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	-3.5	RCH_2OH	RCH_2O^-	16
$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{O}^+}}-\text{H}$	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	-2	$\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$	$\text{R}_2\text{CH}-\text{O}^-$	17
H_3O^+	H_2O	-1.7	$\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$	$\text{R}_3\text{C}-\text{O}^-$	17
HNO_3	NO_3^-	-1.4	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}^-$	17
HSO_4^-	SO_4^{2-}	2	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2^-$	20
HF	F^-	3.1	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2^-$	24
ArNH_3^+	ArNH_2	4	$\text{R}-\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{R}-\bar{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$	25
RCOOH	RCOO^-	5	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$	25
H_2CO_3	HCO_3^-	6.4	H_2	H^-	35
H_2S	HS^-	7	NH_3	NH_2^-	38
ArSH	ArS^-	7	$\text{Ph}-\text{CH}_3$	$\text{Ph}-\text{CH}_2^-$	40
		9			43
			$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	44
			CH_4	CH_3^-	48



Dziękuję za uwagę!

pawelurb@chemia.uni.lodz.pl