3. Hydroliza. Równowagi w kwasach wieloprotonowych. Roztwory buforowe.

Hydroliza

Hydroliza polega na reakcji poszczególnych jonów z wodą. W tym przypadku możemy obserwować właściwości kwasowo-zasadowe wody. Hydrolizie ulegają tylko i wyłącznie jony pochodzące od słabych kwasów i słabych zasad.

Rozważmy następujące przykłady soli.
Jakie będzie pH roztworów tych soli?:

a) $AlCl_3$ $\rightleftarrows$ $Al^{3+} + 3Cl^-$ tutaj obserwujemy dysocjację na jony
Który z tych jonów ulegnie hydrolizie?
Anion Cl^- pochodzi od kwasu HCl, więc hydrolizie ulegał nie będzie. Tak samo mają jony wszystkich fluorowców: F^-, Br^-, I^-.
Jon Al^{3+} nie tworzy mocnej zasady. Stąd wiemy, że będzie ulegał hydrolizie:

$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H_3O^+$ hydroliza kationowa (pojawia się jon H_3O^+)

$Al(OH)^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H_3O^+$ hydroliza w tym wypadku ma dwa etapy

Biorąc pod uwagę powyższe równania, można śmiało powiedzieć, że pH soli $AlCl_3$ jest kwasowe po rozpuszczeniu tej soli w wodzie. Podsumowując: warunkiem koniecznym hydrolizy jest zachodzenie dysocjacji na jony. Każdy jon po dysocjacji musi być rozpatrywany samodzielnie. W przypadku reakcji hydrolizy, jeśli określamy pH soli w wodzie, to w zadaniach muszą pojawić się zarówno równanie dysocjacji, jak i odpowiednie równania hydrolizy.

b) CH_3COONa $\rightleftarrows$ $CH_3COO^- + Na^+$ dysocjacja na jony
Które jony ulegają hydrolizie?
Jon Na^+ wiemy, że może tworzyć mocną zasadę jak NaOH, więc hydrolizie nie ulega.
Jon CH_3COO^- pochodzi od słabego organicznego kwasu octowego, więc będzie ulegał hydrolizie:

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$ hydroliza anionowa (pojawia się jon OH^-)

Z powyższych równań wynika, że pH soli CH_3COONa jest zasadowe.

c) CH_3COONH_4 $\rightleftarrows$ $CH_3COO^- + NH_4^+$ dysocjacja na jony
Które jony ulegają hydrolizie?

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$ hydroliza anionowa (pojawia się jon OH^-)

Tutaj występuje też drugi jon, który ulega hydrolizie. Jest nim jon NH_4^+ . Wynika to z tego, że pochodzi on od słabej zasady amonowej NH_4OH (a prawidłowo zapisane jako $NH_3 \cdot H_2O$).

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$ hydroliza kationowa (pojawia się jon H_3O^+)

Z powyższych równań wynika, że sól CH_3COONH_4 wykazuje środowisko obojętne, bo:

$OH^- + H_3O^+ \rightleftarrows 2H_2O$

d) KCl $\rightleftarrows$ $K^+ + Cl^-$ dysocjacja na jony
Zarówno K^+, jak i Cl^- pochodzą odpowiednio od mocnej zasady (KOH) i mocnego kwasu (HCl). Z tego wynika, że żaden z tych jonów nie ulega hydrolizie. W takim razie jakie będzie końcowe pH roztworu tej soli? pH roztworu tej soli będzie w tym przypadku obojętne (jony soli nie wpływają na równowagę pomiędzy jonami H_3O^+ i OH^-).

Układy buforowe

Układy buforowe są układami, które są zbudowane ze sprzężonej pary kwas-zasada. Jak taka para wygląda? Jednym ze składników układu buforowego jest zwykle słaby kwas i jego sól z kationem pochodzącym od mocnej zasady albo słaba zasada i jej sól z anionem pochodzącym od mocnego kwasu. Np. CH_3COOH i CH_3COONa albo $NH_3 \cdot H_2O$ i NH_4Cl Możliwe są też układy soli i wodorosoli, ale o tym dowiemy się później w dziale dotyczącym równowag w układach kwasów wieloprotonowych.

Dlaczego mówimy o sprzężeniu kwas-zasada? Popatrzmy na poniższe reakcje:

$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$ widać, że forma kwasowa (CH_3COOH) po reakcji przeszła w formę zasadową (CH_3COO^-).

$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$ natomiast w tej reakcji forma zasadowa (CH_3COO^-) po reakcji z H_3O^+ przeszła w formę kwaśną (CH_3COOH).

Z powyższych reakcji widać, jak para kwas-zasada będzie sobie radziła z obecnością odpowiednio zasady albo kwasu.

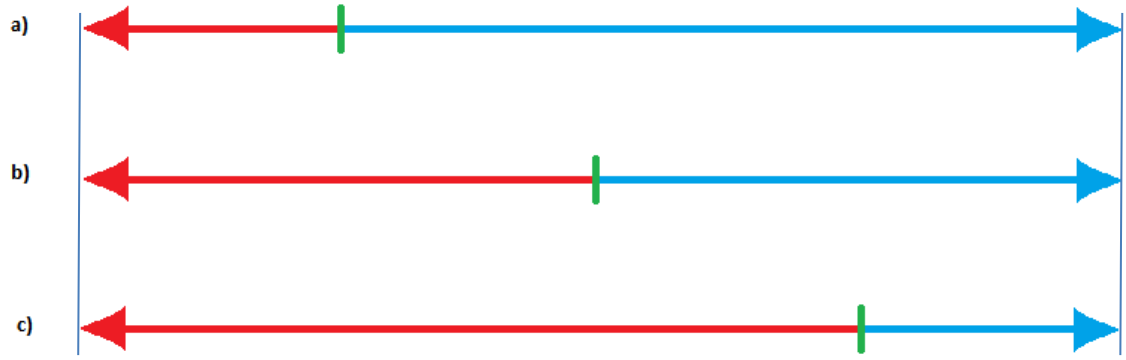
Bufor podczas dodawania np. kwasu właściwie będzie utrzymywał pH zbliżone do początkowego do momentu, w którym nie zniknie większość jego formy zasadowej w wyniku reakcji z kwasem. Analogicznie pH nie będzie się zmieniało przy dodawaniu ograniczonych ilości zasady.

Uwaga! Czysty kwas octowy dysocjuje na jony, więc w czystym roztworze kwasu octowego też nieco jonów CH_3COO^- jest, ale ***czysty kwas octowy nie stanowi układu buforowego****, bo ilość jonów octanowych jest w tym przypadku bardzo mała w porównaniu do ilości kwasu.*

Stąd ilości obydwu składników muszą być porównywalne.

Czym jest pojemność buforowa? Jest to miara tego ile należy do układu wprowadzić kwasu bądź zasady, żeby zmienić pH danego układu buforowego o 1 jednostkę pH.

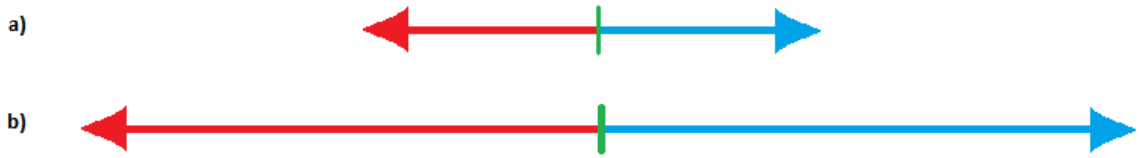
Rozważmy poniższe przypadki trzech różnych buforów:



Na czerwono zaznaczono ilość kwasu potrzebnego w każdym przypadku do zmiany pH danego buforu o jednostkę pH. A na niebiesko wymaganą ilość zasady potrzebną do zmiany pH buforu o jednostkę. W punkcie b) ilości dodanego kwasu, czy zasady można uznać za identyczne. Co możemy powiedzieć o pojemności buforowej poszczególnych buforów? Który z nich ma najwyższą pojemność buforową? W przypadku a), bufor jest niezwykle odporny na działanie zasady, ale dodanie do niego stosunkowo niewielkiej ilości kwasu może wytrącić układ buforowy z równowagi i doprowadzić do zmiany pH o jednostkę. Pojemność buforowa z definicji jest liczona wobec dowolnego składnika („ile należy do układu wprowadzić kwasu bądź zasady"), który miałby wytrącić układ z równowagi. Skoro tak, to znaczy, że w punkcie

a) pojemność buforową głównie wyznaczamy względem niezbędnego dodatku kwasu, a nie zasady. Wynika to z tego, że ten bufor na kwasy jest znacząco mniej odporny. Podobną sytuację obserwujemy w przypadku c), gdzie bufor jest bardziej odporny na kwas niż na zasadę. Stąd pojemność takiego układu będziemy bardziej rozpatrywali pod kątem jego odporności na dodatek zasady. Pojemność buforu jest taka, jak wyliczona względem tego elementu, na który bufor jest mniej odporny. W myśl maksymy: *„Jesteśmy tylko tak silni, jak najsłabszy z nas”*.
W porównaniu do buforu a) strzałka czerwona (w przypadku b)) jest znacznie dłuższa (więcej dodanego kwasu). Tak samo jest ze strzałką niebieską (ilość zasady) w przypadku porównania układów b) i c). Strzałka niebieska w przypadku c) jest krótsza, niż strzałka w przypadku b). W związku z tym bufor b) z powyższych przykładów ma najwyższą pojemność buforową, bo żeby wytrącić go z równowagi i zmienić pH układu o jednostkę pH należy dodać kwasu lub zasady (taka sama ilość).

Czy w takim razie są inne czynniki, które mogą wpływać na pojemność buforową? Okazuje się, że tak. **Rozważmy poniższe przykłady:**



Przypadek a) i b) dotyczą dwóch buforów w ich maksymalnej pojemności buforowej, zawierającej taką samą parę sprzężonego układu kwas-zasada. Jedyna różnica między nimi, to stężenie. Bufor b) został rozcieńczony kilkukrotnie i uzyskano bufor a). Można łatwo zauważyć, że bufor b) ma znacznie większą pojemność buforową niż rozcieńczony bufor a). Czyli ilość sprzężonej pary kwas/zasada ma znaczenie. Im mocniej rozcieńczamy bufor, tym jego pojemność buforowa jest mniejsza. Przykładowo, gdy zmieszamy równe objętości 1M CH_3COOH i 1M CH_3COONa, to taki bufor będzie miał znacznie większą pojemność niż bufor otrzymany przez zmieszanie równych objętości 0,1M CH_3COOH i 0,1M CH_3COONa.

Możliwe jest opisanie równowag w układach buforowych za pomocą odpowiednich stałych K_a i K_b.
<u>Przykład I. CH_3COOH i CH_3COO^- (z soli)</u>
W tym układzie mogą ustalać się następujące równowagi:

$CH_3COOH + H_2O \overset{K_a}{\rightleftarrows} CH_3COO^- + H_3O^+$ to równanie znamy z wcześniejszych opisów

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

Stałą K_a niekiedy nazywa się w tym przypadku, jako stałą dysocjacji słabego kwasu, a czasami może być zapisana również w formie $K_{CH3COOH}$. Jeżeli przy stałej jest napisana konkretna postać, to znaczy, że ta postać jest w równaniu reakcji po lewej stronie i reaguje z wodą.

$CH_3COO^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftarrows} CH_3COOH + OH^-$ jest to równanie hydrolizy jonu octanowego; może być zapisane następująco:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

<u>Przykład II. $NH_3\cdot H_2O$ i NH_4^+ (z soli)</u>

$NH_3\cdot H_2O \overset{K_b}{\rightleftarrows} NH_4^+ + OH^-$

Stała, która opisuje powyższą równowagę, to stała K_b. Może być określana, jako stała dysocjacji słabej zasady. Tak samo może być w tym wypadku zapisana jako K_{NH3aq} lub jako $K_{NH3\cdot H2O}$.

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3\cdot H_2O]}$$

Możliwe jest również napisanie równania reakcji i określenie równania na stałą K_a, która w tym układzie również obowiązuje. Wiadomo, że jon NH_4^+ może ulegać hydrolizie wg równania:

$NH_4^+ + H_2O \overset{K_a}{\rightleftarrows} NH_3\cdot H_2O + H_3O^+$

Wówczas stałą K_a zapisujemy jako:

$$K_a = \frac{[NH_3\cdot H_2O]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Stała K_a w tym przypadku może być nazywana stałą hydrolizy jonu NH_4^+ (K_h), ale też może być zapisana po prostu jako $K_{(NH4)+}$.

Mając dane powyższe przykłady (I i II) zastanów się, jakie będzie pH roztworu buforowego, do którego otrzymania użyliśmy takich samych ilości składników stanowiących sprzężoną parę kwas-zasada. Spójrzmy na powyższe równanie, np.

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3\cdot H_2O]}$$

Co się stanie, jeśli ilości NH_4^+ i $NH_3\cdot H_2O$ w układzie będą identyczne?

Nasz układ ulegnie uproszczeniu do równania:

$K_b = [OH^-] \quad | \text{-log}$

Zatem, jeśli policzymy pOH=-log([OH^-]), to otrzymamy wartość równą pK_b, która to wartość jest stałą tablicową dla danej zasady (w określonej temperaturze, np. 25°C). Skoro tak, to można stwierdzić, że rozcieńczanie buforu nie wpływa znacząco na pH układu buforowego (zakładając, co spełniają wszystkie praktyczne sytuacje, że stężenia składników buforu są istotnie większe od 10^{-7}, bo jeśli nie, to [OH^-] pochodzące z autodysocjacji wody zaczyna mieć znaczenie).

Zadanie 3.1
Oblicz jakie jest pH roztworu buforowego utworzonego przez zmieszanie równych objętości 0,1 M CH_3COOH oraz 0,2 M CH_3COONa. pK_a = 4,76
Odp. pH = 5,06

Zadanie 3.2
Jakie byłoby pH roztworu buforowego, jeśli do jego uzyskania byłyby wzięte roztwory 0,1M CH_3COOH oraz 0,2M CH_3COONa zmieszane w stosunku objętościowym 2:1? pK_a = 4,76
Odp. pH = 4,76

Zadanie 3.3
Jakie będzie pH roztworu buforowego zawierającego 0,1 mola NH_4Cl oraz 0,05 mola $NH_3 \cdot H_2O$?
pK_b = 4,75
Odp. pH = 8,95

Zadanie 3.4
Policz, jakie będzie pH buforu utworzonego poprzez zmieszanie 250 ml 0,1M CH_3COOH z 50 ml 0,1M NaOH. pK_a = 4,76
Podpowiedź: $CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$
Odp. pH = 4,16

Zadanie 3.5
Dane są roztwory: 0,1M $NH_3 \cdot H_2O$ oraz 0,1M NH_4Cl. Napisz w jakim stosunku objętościowym należy zmieszać te roztwory, żeby uzyskać roztwór buforowy o pH równym ok.10. pK_b = 4,75
Odp. W stosunku objętościowym $NH_3 \cdot H_2O$ do NH_4Cl równym ok. 5:1

Zadanie 3.6
W jakim stosunku objętościowym należy zmieszać dane roztwory, by uzyskać bufor o pH równym ok. 4. Dane są roztwory 0,1M HCOOH i 0,2M HCOONa. pK_a = 3,75
Podpowiedź: Oblicz w jakim stosunku molowym powinny być zmieszane te roztwory.
Odp. Stosunek objętościowy danych roztworów HCOOH do HCOONa powinien być równy ok. 1:3,5 ; natomiast stosunek molowy powinien wynosić ok. 1:7

Zadanie 3.7
Jaką objętość 0,1M NH_4Cl należy dolać do 250 ml 0,1M $NH_3 \cdot H_2O$, żeby uzyskać roztwór buforowy o pH zbliżonym do 9,5? pK_b = 4,75
Odp. Należy dolać ok. 0,14 dm^3 0,1 M NH_4Cl

Zadanie 3.8
Oblicz jaką objętość 0,1M kwasu HCl należy dodać do 100 ml 0,1M roztworu amoniaku, żeby uzyskać bufor o pH ok. 8,5. pK_b = 4,75

Podpowiedź: Oblicz stosunek molowy $NH_3 \cdot H_2O$ do NH_4^+ jaki jest potrzebny do uzyskania odpowiedniego buforu.
Odp. Potrzeba ok. 84,9 ml danego roztworu HCl.

Zadanie 3.9
Oblicz pH roztworu po zmieszaniu 100 ml 0,2M CH_3COOH z 400 ml 0,08M CH_3COOK.
$pK_a = 4,76$
Odp. pH = 4,96