

ROZTWORY część I

ROZPUSZCZALNOŚĆ

Mieszanina dwóch lub większej liczby substancji może być:

a) **niejednorodna (heterogeniczna)** tzn., że składniki tej mieszaniny zachowują indywidualne cechy makroskopowe takie jak stan skupienia lub wielkość i postać ziaren rozróżnialnych optycznie.

b) **jednorodna (homogeniczna)** tzn., że składniki mieszaniny zatraciły część swoich indywidualnych cech makroskopowych do tego stopnia, że stały się nierozróżnialne optycznie.

W zależności od wielkości cząstek fazy rozproszonej rozróżnia się:

- roztwory właściwe < 1 nm
- roztwory koloidalne 1 – 500 nm
- zawiesiny > 500 nm

Pamiętać trzeba, że granice między tymi układami dyspersyjnymi nie są ostre - ta sama substancja może tworzyć każdy z układów w zależności od stopnia rozdrobnienia cząstek.

Zawiesiny wykazują cechy mieszanin heterogenicznych.

Charakteryzuje je to, że ulegają sedymentacji. Polega ona na opadaniu dużych cząsteczek fazy rozproszonej na dno naczynia pod wpływem siły ciężkości.

Cząstki **roztworów koloidalnych** są mniejsze i już nie mają tej właściwości. Charakteryzują się natomiast tym, że rozpraszają wiązkę światła (efekt Tyndalla) i są widoczne pod ultramikroskopem (ruchy Browna).

Roztwory właściwe nie wykazują powyższych cech.

Składniki roztworu można mieszać w stosunku dość dowolnym. Może on być zmieniany w granicach, na jakie pozwala wzajemna rozpuszczalność. Tylko w nielicznych przypadkach substancja miesza się z rozpuszczalnikiem w każdym stosunku np. etanol z wodą, dwa dowolne gazy. W większości przypadków rozpuszczalność danej substancji w danym rozpuszczalniku jest ograniczona.

Mechanizm procesu rozpuszczania jest złożony i zależy zarówno od budowy substancji rozpuszczanej jak i rozpuszczalnika oraz od temperatury i ciśnienia (w przypadku rozpuszczania gazów).

Podczas rozpuszczania muszą zostać pokonane siły przyciągania między cząsteczkami substancji rozpuszczanej (w kryształach – pomiędzy elementami sieci krystalicznej, a więc atomami, jonami lub cząsteczkami) oraz siły przyciągania działające między cząsteczkami rozpuszczalnika. Obydwa te procesy są endotermiczne tzn., że wymagają nakładu energii. Może być ona dostarczona z zewnątrz lub w wyniku zachodzącej w układzie solwatacji.

Ostateczny efekt cieplny procesu rozpuszczania jest wynikiem bilansu energetycznego wszystkich oddziaływań między obecnymi w układzie cząstkami.

Może być on **egzotermiczny** jak w przypadku rozpuszczania w wodzie NaOH i H_2SO_4 lub **endotermiczny** jak w przypadku rozpuszczania większości soli w wodzie. Jeżeli substancja nie rozpuszcza się to znaczy, że wzajemne przyciąganie między jej cząsteczkami i cząsteczkami rozpuszczalnika jest dużo słabsze niż wzajemne przyciąganie cząsteczek substancji nierozpuszczalnej.

Określenie „substancja nierozpuszczalna” jest umowne, ponieważ nie ma substancji całkowicie nierozpuszczalnej podobnie jak nie ma reakcji całkowicie nieodwracalnej.

Rozpuszczalność jest specyficzną cechą danej pary substancja – rozpuszczalnik, zależy również jak już wspomniano od temperatury, a dla gazów również od ciśnienia (im wyższe ciśnienie tym większa rozpuszczalność). W przypadku większości ciał stałych i cieczy wzrasta ona wraz ze wzrostem temperatury, a dla gazów – maleje.

Skład ilościowy roztworu określamy za pomocą stężenia. Można je wyrazić jako stosunek ilości substancji rozpuszczonej do ilości roztworu.

Najczęściej posługujemy się następującymi sposobami wyrażania stężeń:

Stężenie procentowe (% wagowy) – określamy je liczbą gramów substancji rozpuszczonej zawartą w 100g roztworu.

$$c_{\%} = \frac{m_{\text{substancji}}}{m_{\text{roztworu}}} \times 100\%$$

Stężenie molowe wyrażone w mol/dm³ (mol/litr) – określa je liczba moli substancji rozpuszczonej zawarta w 1 dm³ (1l) roztworu.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m_s}{M \times V}$$

gdzie : n – liczba moli substancji rozpuszczonej

m_s – masa substancji rozpuszczonej wyrażona w gramach

M - masa molowa substancji rozpuszczonej (g/mol)

V - objętość roztworu wyrażona w dm³ (L)

Maksymalna ilość substancji, która może rozpuścić się w określonej ilości rozpuszczalnika nazywana jest **rozpuszczalnością** (wyrażoną w g/100 g rozpuszczalnika) lub **rozpuszczalnością molową** (wyrażoną w mol/dm³ rozpuszczalnika).

Roztwór, który w ten sposób otrzymamy nazywamy roztworem nasyconym.

Roztwór, w którym rozpuszczono mniej substancji niż wynikałoby to z jej rozpuszczalności to roztwór nienasycony.

Jeżeli rozpuszczalność substancji rośnie ze wzrostem temperatury i nasycimy tą substancją rozpuszczalnik w temperaturze wyższej, a następnie szybko ochłodzimy to możemy otrzymać roztwór przesycony w danej temperaturze. Zawiera on więcej substancji rozpuszczonej niż wynikałoby to z jej rozpuszczalności. Taki stan roztworu jest stanem nietrwałym i wystarczy zainicjować proces krystalizacji (np. wrzucić kryształek substancji rozpuszczanej lub potrzeć bagietką o wewnętrzną ścianę naczynia), aby wydzielił się nadmiar substancji.

Reakcje strąceniowe

Grupa reakcji strąceniowych jest jednym z najważniejszych typów reakcji chemicznych przebiegających w roztworach wodnych.

W analizie jakościowej osady stanowią najważniejsze źródło informacji o analizowanych jonach.

Powstały w reakcji osad może sam w sobie prowadzić do uzyskania informacji co do składu analizowanego roztworu (np. jako reakcja specyficzna dla danego jonu); możemy także wykorzystać go do dalszej pracy z analizowaną próbką. Po rozdziale możemy korzystać zarówno z osadu jak i z oddzielonego roztworu.

Oddzielenie osadu od roztworu można przeprowadzić poprzez:
dekantację, sączenie, wirowanie.

Dekantacja polega na ostrożnym zlaniu roztworu z nad osadu, opadłego na dno naczynia. Osad zawiera po dekantacji jeszcze dużo roztworu macierzystego. Technikę tę stosuje się głównie do otrzymywania względnie czystego roztworu. Bardzo często dekantacja poprzedza proces sączenia.

Wirowanie jest najczęściej stosowaną techniką w analizie jakościowej. Polega na przyłożeniu dużej siły odśrodkowej, która powoduje zbicie osadu na dnie próbówki. Można powiedzieć, że wirowanie osadu przyspiesza sedymentację cząstek, co ułatwia dekantację. Zaletą wirowania jest mała strata osadu, w przeciwieństwie do sączenia.

Sączenie polega na oddzieleniu osadu od roztworu przy użyciu porowatego materiału.

W praktyce do tego celu stosuje się lejki zaopatrzone w sączki. Sączki wykonane są z bibuły i dzielą się na: sączki twarde (małe pory) i sączki miękkie (duże pory). Dobór odpowiedniego sączka zależy od wielkości cząstek osadu. Stosuje się sączki karbowane, gdy zależy nam głównie na przesączu lub sączki gładkie, gdy zależy nam na osadzie.

Często do sączenia używa się specjalnych lejków ze spieczoną masą szklaną o różnej porowatości. Aby przyspieszyć sączenie szczególnie wtedy, gdy małe pory stawiają duży opór stosuje się sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Sączenie jest techniką używaną głównie w analizie ilościowej.

Ze względu na zróżnicowaną rozpuszczalność różnych substancji w danym rozpuszczalniku substancje określa się jako bardzo dobrze, dobrze, trudno i bardzo trudno rozpuszczalne podając dla danych przedziałów odpowiednie zakresy rozpuszczalności.

Dla wody kryterium rozpuszczalności jest liczba gramów substancji rozpuszczona w 100 g wody.

Na tej podstawie substancje dzielimy na:

- dobrze rozpuszczalne - substancje, których można w 100 g wody rozpuścić więcej niż 1 g
- słabo rozpuszczalne - substancje, których można w 100 g wody rozpuścić od 0,1 do 1 g
- nierozpuszczalne - substancje, których można w 100 g wody rozpuścić mniej niż 0,1 g

Iloczyn rozpuszczalności

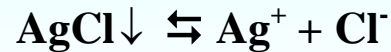
Pojęcie iloczynu rozpuszczalności stosuje się do substancji, których rozpuszczalność nie przekracza 0,01 mola w litrze.

Iloczyn rozpuszczalności trudno rozpuszczalnej substancji określa się jako iloczyn stężeń jonów tej substancji pozostającej w równowadze z osadem.

Rozpatrzmy to na przykładzie soli AgCl.

Po wprowadzeniu do wody ilości AgCl w ilości przekraczającej rozpuszczalność tej soli w roztworze ustala się stan równowagi dynamicznej.

Stan równowagi reakcji rozpuszczania i reakcji wytrącania osadu można przedstawić za pomocą formy matematycznej prawa działania mas:



$$K_{\text{strąc}} = \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

$$K_{\text{rozp}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Wyżej wymieniona reakcja ma dwie stałe równowagi reakcji: reakcji strącania i reakcji rozpuszczania osadu. Nas oczywiście interesuje stała reakcji rozpuszczania osadu.

Równanie
$$K_{\text{rozp}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

przekształcamy, otrzymując zależność:

$$K_{\text{rozp}} \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Ponieważ $[\text{AgCl}]$ jest wielkością stałą (stanowi fazę stałą) iloczyn

$K_{\text{rozp}} \cdot [\text{AgCl}]$ jest też wielkością stałą i oznaczany jest jako

iloczyn rozpuszczalności (K_{so}) soli AgCl, a więc ostatecznie:

$$K_{\text{so}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Uogólniając iloczyn rozpuszczalności związku M_aX_b wynosi:

$$K_{so} = [M^{b+}]^a [X^{a-}]^b$$

Ponieważ iloczyn rozpuszczalności wyprowadza się z teorii równowag dynamicznych reakcji odwracalnych, zatem wielkość ta dotyczy **tylko roztworów nasyconych i jest wielkością stałą dla określonego rozpuszczalnika i elektrolitu trudno rozpuszczalnego w danej temperaturze.**

Niekiedy iloczyn rozpuszczalności jest przedstawiany w postaci wykładniczej:

$$pK_{so} = - \log K_{so}$$

Z równania ogólnego:

$$K_{so} = [A^+] \cdot [B^-]$$

wynika że po podstawieniu dużego stężenia B^- przy stałej wartości K_{so} , musi zmaleć stężenie A^+ , a zatem wzrasta ilość wytrącanego osadu. Z tego wynika, że rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych elektrolitów ulega zmniejszeniu po wprowadzeniu do roztworu elektrolitu z jonem wspólnym.

Ma to praktyczne zastosowanie przy przemywaniu powstałego osadu nie np. wodą destylowaną, tylko roztworem wspólnego jonu.

Strącanie jonu będzie całkowite wówczas, kiedy dodamy przynajmniej stechiometryczną ilość odczynnika strącającego. W praktyce dodaje się nadmiar odczynnika szczególnie wtedy, gdy wytrącamy osady o dużych iloczynach rozpuszczalności. Nadmiar odczynnika powoduje pełniejsze wytrącenie kationu, na skutek prawa działania mas i przesunięcia równowagi reakcji w stronę tworzenia osadu.

Strącanie osadów stanowi podstawę najwcześniejszych analitycznych metod oddzielania, wykrywania i oznaczania pierwiastków.

Na grupowym strącaniu osadów, a następnie na rozdziale i wykrywaniu kationów opiera się klasyczny schemat Freseniusa.

Inną właściwość osadów wybiera się w celu przeprowadzenia analizy pojedynczych substancji, a inną, gdy za pomocą osadu chcemy rozdzielić mieszaninę kationów.

Osady strącane z wybranym odczynnikiem w celu rozróżnienia pojedynczych jonów powinny jak najbardziej różnić się między sobą (barwa, postać). Natomiast osady stosowane w celu wydzielenia grupy kationów powinny mieć jak najniższe iloczyny rozpuszczalności, bo tylko wtedy można wydzielić te kationy w ilościach, które uniemożliwią wykrycie tych kationów w wydzielonym roztworze.

Rodzaje osadów

Osady, z jakimi mamy do czynienia w analizie można podzielić na dwie grupy:

- osady koloidalne
- osady krystaliczne

Osady koloidalne adsorbują dużą powierzchnią zanieczyszczenia, dlatego strąca się je podwójnie. Są trudne do sączenia. Często dodanie elektrolitu i ogrzanie powoduje koagulację koloidów, co ułatwia ich sączenie.

Osady krystaliczne mogą być grubo- lub drobnokrystaliczne (zależy od warunków strącania; tworzenie zarodków krystalicznych wzrost kryształów). Osady grubokrystaliczne bez obcych inkluzji otrzymuje się poprzez mieszanie, powolne dodawanie bez znacznego nadmiaru odczynnika strącającego w wysokiej temperaturze. Zanieczyszczenia kryształów powstają w wyniku procesów adsorpcji i okluzji.

ROZTWORY część II

TEORIE KWASÓW I ZASAD

Teoria Arrheniusa

Teoria dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa była podstawą do wyodrębnienia grup związków chemicznych zwanych kwasami i zasadami.

Kwasami w myśl tej teorii są substancje /cząsteczki obojętne/, które w roztworze wodnym odszczepiają jon wodorowy:



Zasadami są substancje, które w roztworach wodnych odszczepiają jon wodorotlenowy:



a dodane do kwasów zmieniają ich właściwości.

Teoria jonowa Arrheniusa dzięki swej prostocie przez długie lata spełniała podstawową rolę w teorii kwasów i zasad, lecz w pewnych przypadkach okazała niewystarczająca do wyjaśnienia niektórych zjawisk chemicznych.

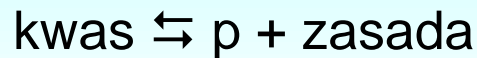
Teoria ta np. nie wyjaśnia dlaczego związki nie zawierające jonu wodorowego zachowują się w wodzie jak kwasy lub nie zawierające jonu wodorotlenowego jak zasady.

Teoria Arrheniusa stosuje się tylko do roztworów wodnych, a wiele związków określanych według tej teorii jako kwasy lub zasady radykalnie zmienia swój charakter w innych rozpuszczalnikach.

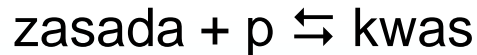
Na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych w roztworach wodnych i rozpuszczalnikach protonowych w 1923 r. Brönsted i Lowry niezależnie od siebie ogłosili teorię kwasów i zasad, która pełniej umożliwia interpretację wielu procesów zachodzących w roztworach wodnych /dysocjacja, hydroliza/, oraz umożliwia rozpatrywanie zjawisk zachodzących w roztworach niewodnych.

Teoria Brönsteda-Lowry'ego

Według tej teorii (zwanej teorią protonową) **kwasem jest substancja zdolna oddać proton (jest donorem protonu):**



zaś zasadą substancja zdolna przyjmować proton (akceptor protonu):

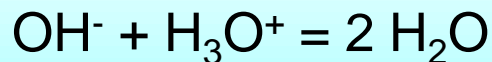


Taki układ składający się z kwasu i powstającej z niego przez odłączenie protonu zasady nosi nazwę **sprzężonej pary kwasu i zasady**. Kwasem lub zasadą może być zarówno cząsteczka jak i jon (kation lub anion), przy czym ładunek elektryczny zasady będzie mniejszy od ładunku sprzężonego z nią kwasu.

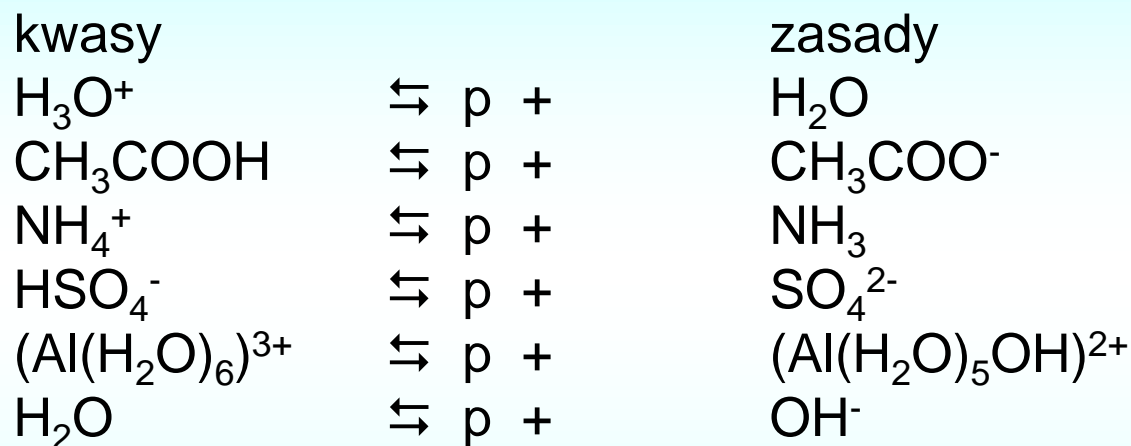
Przykładowe kwasy i zasady według Brönsteda:

- kwasy cząsteczkowe CH_3COOH , HCN , H_2SO_4 , H_2O
- kwasy kationowe NH_4^+ , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - uwodnione kationy metali
 H_3O^+ - jon hydroniowy
- kwasy anionowe HSO_4^- , HCO_3^-
- zasady cząsteczkowe NH_3 , CH_3NH_2 , H_2O
- zasady kationowe $(\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$
- zasady anionowe CH_3COO^- , CN^- , HCO_3^- , OH^- , I^- , Cl^-

Wodorotlenek potasu i inne wodorotlenki metali nie stanowią zasad w sensie teorii Brönsteda, zasadą jest zawarty w nich jon OH^- :



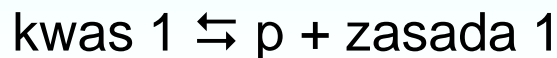
Wzajemną zależność między kwasami a zasadami tworzącymi sprzężone pary można przedstawić za pomocą równań:



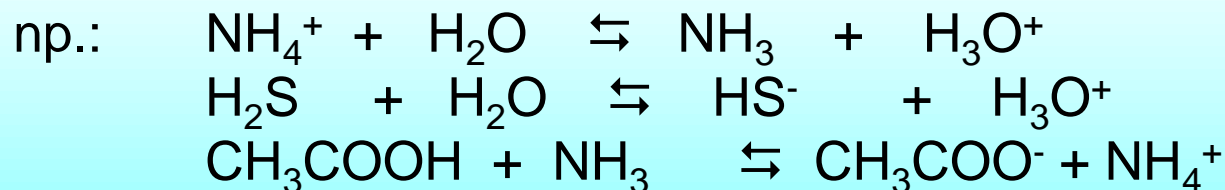
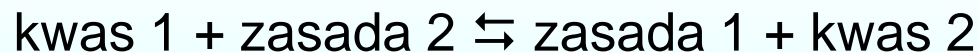
We wszystkich tych równaniach występuje proton, którego przeniesienie jest istotną cechą reakcji.

W roztworach wolne protony nie mogą samodzielnie istnieć, łączą się więc z inną cząsteczką lub jonem, które mają charakter akceptora protonu a więc zasady.

Tak więc przebiegają jednocześnie reakcje dwóch sprzężonych par:

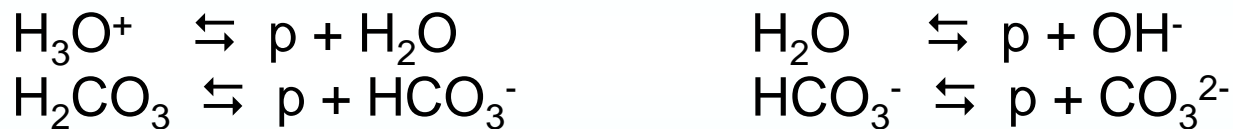


czyli sumaryczna reakcja przebiega:



Wśród substancji, które mogą wchodzić w reakcje kwas-zasada znane są takie, które mogą wykazywać właściwości zarówno donorów jak i akceptorów protonów.

Przykładem mogą być tu cząsteczki wody, których zachowanie jest zależne od tego, czy w ich obecności znajdują się substancje o wyraźnym charakterze donorowym, czy też o charakterze akceptorowym:



Substancje, które mogą wykazywać dwojaki charakter w stosunku do protonów, nazywają się **substancjami amfiprotycznymi**.

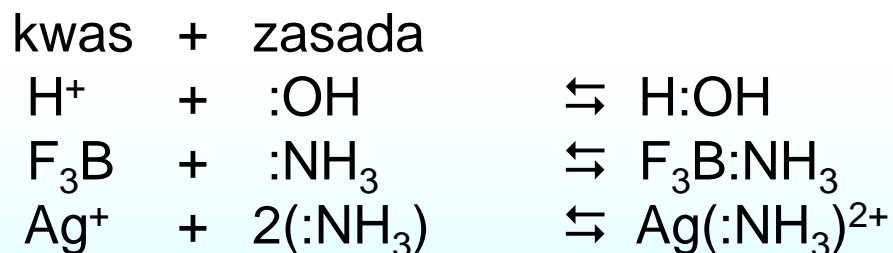
Przejawy charakteru donorowego bądź akceptorowego występują wówczas gdy w środowisku reakcji znajduje się inna substancja która ma właściwości mocniejszego akceptora bądź mocniejszego donora.

Teoria kwasów i zasad Lewisa

Teoria ta ma bardziej ogólny charakter niż teoria Bronsteda i znajduje zastosowanie nie tylko w przypadku rozpuszczalników protonowych, ale również w przypadku rozpuszczalników aprotonowych.

W myśl tej teorii kwasem nazywamy: atom, cząsteczkę lub jon przyjmującą parę elektronową (akceptor pary elektronowej), zasadą zaś atom, cząsteczkę lub jon dostarczającą parę elektronową (donor pary elektronowej).

Na przykład:



W myśl tej teorii wszystkie kationy są kwasami Lewisa, a aniony zasadami.

Istnieje wiele innych definicji kwasów i zasad (Usanowicza, Franklina, Persona) - wszystkie są rozszerzeniem protonowej teorii Lowry'go-Brönsteda.

Moc kwasów i zasad

Substancje będące elektrolitami (kwasy, zasady, sole) podczas rozpuszczania w wodzie rozpadają się na elementy naładowane elektrycznie, czyli ulegają tzw. dysocjacji elektrolitycznej.

I tak kwas jest kwasem mocnym, jeżeli w roztworze wodnym ulega daleko posuniętej dysocjacji, a kwasem słabym gdy tylko niewielka jego część dysocjuje.

Dysocjacja w roztworach wodnych zależy od tendencji cząsteczek kwasu do oddawania protonów oraz od stężenia.

Podstawowymi pojęciami stosowanymi do określania mocy kwasów i zasad jest stopień dysocjacji i stała dysocjacji.

Solvatacja jest to proces egzotermiczny polegający na przyłączeniu do jonu lub cząsteczki substancji rozpuszczanej pewnej liczby cząsteczek rozpuszczalnika. W przypadku, gdy rozpuszczalnikiem jest woda proces ten nazywa się **hydratacją**.

Cząsteczki i jony w roztworach oddziałują między sobą siłami typu elektrostatycznego (np.: jon – jon, dipol – dipol, jon – dipol, dipol - dipol indukowany). Siły te mogą być osłabione przez wpływ stałej dielektrycznej rozpuszczalnika (ϵ) np. siła przyciągania elektrostatycznego jonów w sieci krystalicznej wyrażona jest wzorem:

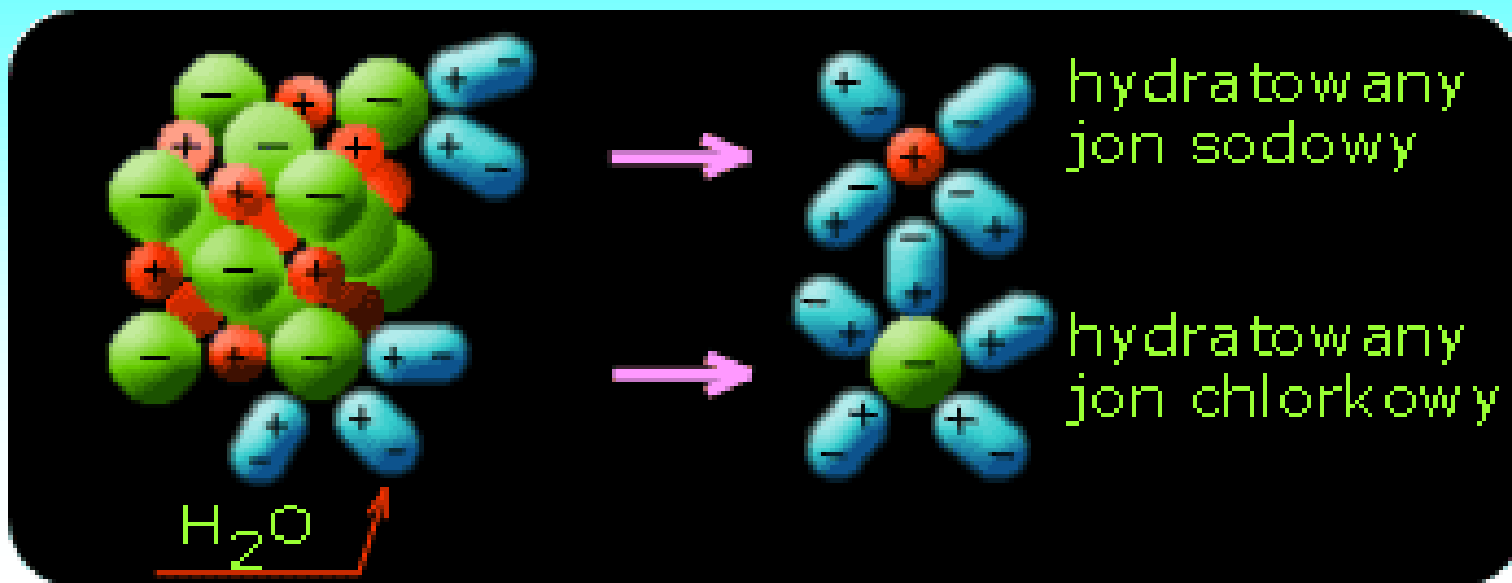
$$F = \frac{e_1 \times e_2}{\epsilon \times r^2}$$

gdzie e_1 i e_2 to oddziałujące na siebie ładunki

ϵ – stała dielektryczna środowiska

r – odległość między ładunkami

Siła ta zmniejsza się w wodzie w porównaniu z próżnią około 80 razy. Wynika to z tego, że ϵ próżni równa się 1, a ϵ wody około 80.



Schemat procesu hydratacji i rozpuszczania w wodzie chlorku sodu

W czasie rozpuszczania soli wydziela się znaczna ilość energii, (**energia hydratacji**) związana z utworzeniem stosunkowo silnych wiązań koordynacyjnych pomiędzy cząsteczkami wody a jonami. Energia hydratacji kompensuje energię niezbędną do rozerwania sieci krystalicznej i rozsunięcia jonów rozpuszczonej substancji.

Stopień dysocjacji

Stopień dysocjacji (α), określa jaka część ogólnej liczby rozpuszczonych cząsteczek elektrolitu uległa rozpadowi na jony:

$$\alpha \% = \frac{n \times 100}{N}$$

gdzie: n - liczba cząsteczek zdysocjowanych,

N - całkowita liczba cząsteczek (początkowa)

Wartość stopnia dysocjacji jest mniejsza lub równa jedności, można ją również wyrażać w procentach. Jeżeli stopień dysocjacji jest równy lub bliski jedności, wtedy elektrolit jest prawie całkowicie zdysocjowany na jony, a przewodnictwo elektryczne takiego roztworu jest znaczne. Okazuje się, że całkowicie dysocjują elektrolity mocne ($\alpha = 1$) natomiast elektrolity słabe mają $\alpha < 1$. Dla elektrolitów słabych, wartości stopnia dysocjacji wynoszą kilka procent.

Stopień dysocjacji zależy od:

- rodzaju elektrolitu i rodzaju rozpuszczalnika
- stężenia roztworu (**rośnie w miarę rozcieńczenia**)
- temperatury (nieznacznie)
- obecności innych elektrolitów w roztworze

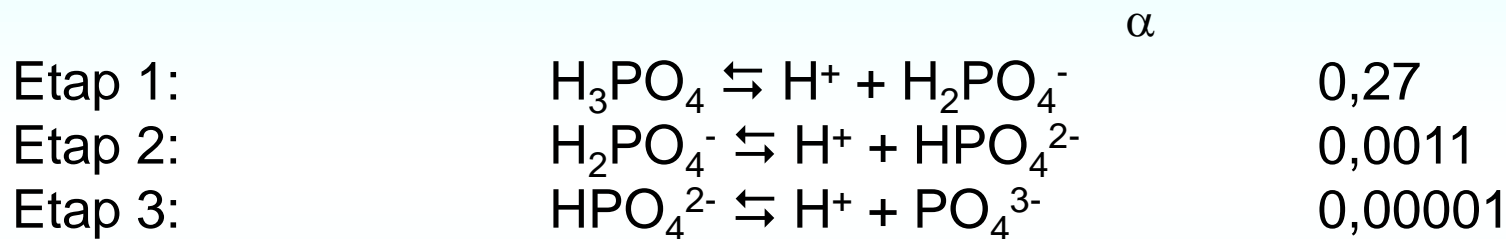
W zależności od wartości stopnia dysocjacji w 0,1 M roztworach kwasy podzielono na trzy grupy: mocne ($\alpha \geq 0,3$), średniej mocy ($0,05 \leq \alpha \leq 0,3$), oraz słabe ($\alpha \leq 0,05$).

Przykładowe wartości stopnia dysocjacji:

Kwasy	α
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	0,92
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	0,92
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	0,60
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,27
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,013
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	0,0012

Zasady:	α
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	0,9
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	0,77
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,0132

Kwasy wieloprotonowe wykazują dysocjację wielostopniową i na każdym etapie stopnia dysocjacji wartość jest inna np. dla H_3PO_4 :



Stała dysocjacji

Wielkością, która dobrze charakteryzuje indywidualne właściwości cząsteczek w roztworze wodnym i która nie zależy od stężenia jest **stała dysocjacji**.

Stała dysocjacji zgodnie z prawem działania mas odnosi się do reakcji odwracalnych i wyraża się wzorem:



$$K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Stała dysocjacji w przypadku kwasów nosi nazwę stałej dysocjacji kwasowej, zaś w przypadku zasad - stałej dysocjacji zasadowej.

$$K_a = \frac{[\mathbf{H}^+] \times [\mathbf{A}^-]}{[\mathbf{HA}]}$$
$$K_b = \frac{[\mathbf{Me}^+] \times [\mathbf{OH}^-]}{[\mathbf{MeOH}]}$$

Stałe dysocjacji wyznaczone eksperymentalnie zmieniają się w szerokich granicach, od wartości 10^{-10} do 10^8 .

Aby uniknąć posługiwania się potęgami, często podaje ujemny logarytm ze stałej dysocjacji oznaczony jako: pKa lub pKb

Przykładowe wartości stałych dysocjacji dla niektórych kwasów:

kwas	K_a	pK_a
HF	$6,3 * 10^{-4}$	3,2
HCl	$1 * 10^7$	-7
HBr	$3 * 10^9$	-9,5
H ₂ S	$1,02 * 10^{-7}$	7
H ₂ SO ₄	$1 * 10^3$	-3
HNO ₃	25	-1,4
H ₃ PO ₄	$7,5 * 10^{-3}$	2,12
H ₂ SO ₃	$1,54 * 10^{-2}$	1,81

Zależność stopnia dysocjacji elektrolitu od jego stężenia wyraża prawo rozcieńczeń Ostwalda:

$$K_a = \alpha^2 * c \quad \text{oraz} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

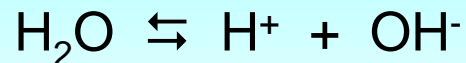
Stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest zatem odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego stężenia molowego tego elektrolitu i wprost proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego jego stałej dysocjacji.

Prawo rozcieńczeń Ostwalda słuszne jest jedynie w przypadku roztworów elektrolitów słabych i bardzo rozcieńczonych.

ROZTWORY część III

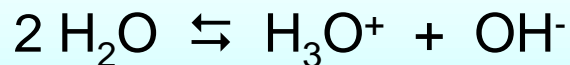
**pH.
WSKAŹNIKI KWASOWO-
ZASADOWE.**

Czysta woda jest słabym elektrolitem i tylko w niewielkim stopniu ulega dysocjacji na kationy wodorowe i aniony wodorotlenowe:



Uwaga:

Dla uproszczenia zapisów stosuje się symbol H^+ . Należy jednak pamiętać, że w rzeczywistości powstaje uwodniona forma tego kationu, czyli H_3O^+ - tzw. jon oksoniowy lub hydroniowy (a także H_5O_2^+ , H_9O_4^+):



Stałą dysocjacji wody można wyrazić wzorem:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

W związku z bardzo małym stopniem dysocjacji wody (na 556 milionów cząsteczek tylko jedna ulega dysocjacji) można przyjąć, że stężenie niezdisocjowanych cząsteczek $[\text{H}_2\text{O}]$ pozostaje stałe i wynosi $55,56 \text{ mol/dm}^3$. Jeśli zatem stężenie wody jest wielkością stałą, to możemy przekształcić wzór na stałą dysocjacji wody w następujący sposób:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Iloczyn dwóch stałych (K i $[\text{H}_2\text{O}]$) przyjęto oznaczać symbolem K_w i nazwano **iloczynem jonowym wody**:

$$\mathbf{K_w = [H^+] \cdot [OH^-]}$$

Iloczyn jonowy wody określa zależność między stężeniami jonów H^+ i OH^- zarówno w czystej wodzie jak i w roztworach kwasów lub zasad. **Jest to wielkość stała w danej temperaturze.** Przy $22^\circ C$ (blisko temperatury pokojowej) wartość K_w wynosi $1 \cdot 10^{-14}$, co wynika z obliczeń:

$$K_w = K \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Wzrost temperatury powoduje zwiększenia stopnia dysocjacji wody i wzrost wartości liczbowej K_w .

Ze stałości iloczynu jonowego wody wynika, że jeżeli w roztworze wzrośnie stężenie jonów H^+ (na przykład przez dodanie kwasu), to równocześnie musi zmaleć stężenie jonów OH^- tak, aby iloczyn wynosił 10^{-14} .

W czystej wodzie stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych są sobie równe, ponieważ z jednej cząsteczki H_2O powstaje jeden kation H^+ i jeden anion OH^- .

Jeżeli zatem $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, to $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

Jeżeli w jakimkolwiek roztworze $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ to mówimy, że ma on odczyn obojętny.

Jeżeli $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ($[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$), to odczyn roztworu jest kwaśny.

Jeżeli $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ($[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$), to roztwór ma odczyn zasadowy.

Do określenia odczynu roztworu wystarczy znajomość stężenia jonów H^+ lub jonów OH^- . Stężenie drugich jonów można zawsze obliczyć przekształcając odpowiednio wzór na K_w :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}, \text{ lub } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Przykład:

Stężenie jonów H^+ w roztworze wynosi 10^{-4} mol/dm^3 . Obliczyć stężenie jonów OH^- i podać odczyn roztworu.

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$10^{-4} \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

$[H^+] > [OH^-]$, co oznacza że roztwór ma odczyn kwaśny.

Wyrażanie stężeń jonów wodorowych za pomocą liczb z ujemnymi wykładnikami potęgowymi nie jest wygodne, dlatego też postanowiono posługiwać się tzw. **wykładnikiem stężenia jonów wodorowych, czyli pH**. Wykładnik wodorowy to ujemny logarytm dziesiętny stężenia jonów wodorowych:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+], \text{ czyli } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Iloczyn jonowy wody można zapisać dwoma sposobami:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad \int \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad \int \quad \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Jeżeli $\text{pH} = \text{pOH} = 7$, to roztwór ma odczyn obojętny.

Jeżeli $\text{pH} < 7$, to roztwór ma odczyn kwaśny.

Jeżeli $\text{pH} > 7$, to roztwór ma odczyn zasadowy.

Jeżeli stężenie jonów wodorowych rośnie, to wzrasta kwasowość roztworu – wartość liczbowa pH maleje.

Dziesięciokrotny wzrost stężenia jonów wodorowych powoduje zmniejszenie pH o jedną jednostkę.

W praktyce wykładnik wodorowy przybiera wartości o 0 do 14.

[H ⁺]	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
odczyn	kwaśny						oboj	zasadowy							

pH = 0 jeśli [H⁺] = 10⁰ mol/dm³ = 1 mol/dm³ – odpowiada to roztworowi mocnego kwasu jednoprottonowego (np. HCl) o stężeniu 1 mol/dm³.

pH = 14 jeśli [H⁺] = 10⁻¹⁴ mol/dm³, wtedy [OH⁻] = 1 mol/dm³ – odpowiada to roztworowi mocnej zasady jednowodorotlenowej (np. NaOH) o stężeniu 1 mol/dm³.

W roztworach bardziej stężonych kwasów lub zasad, wartość pH może wykraczać poza przedstawioną skalę ($\text{pH} < 0$ lub $\text{pH} > 14$). Należy pamiętać, że w takich przypadkach, zamiast stężeń powinno się stosować aktywności jonów, a więc obliczać p_aH (wykładnik aktywności jonów wodorowych):

$$\text{p}_a\text{H} = -\log a_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$$

$$\text{p}_a\text{H} = -\log f_{\text{H}^+} - \log[\text{H}^+]$$

a_{H^+} - aktywność jonu wodorowego

f_{H^+} - współczynnik aktywności jonu wodorowego

W zwykłych (niewymagających dużej dokładności) obliczeniach można jednak posługiwać się stężeniem jonów H^+ , ponieważ wpływ współczynnika aktywności jest niewielki i różnica między p_aH i pH nie przekracza 0,1 jednostki.

Wskaźniki kwasowo-zasadowe

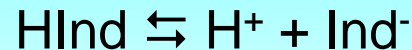
Określenie pH badanego roztworu można wykonać metodą wizualną lub instrumentalną.

W metodzie wizualnej pH roztworu odczytuje się na podstawie zmiany zabarwienia odpowiedniego wskaźnika kwasowo-zasadowego.

W metodzie instrumentalnej pH wyznacza się potencjometrycznie, to znaczy mierzy się siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z dwóch elektrod: wskaźnikowej (jej potencjał zależy od stężenia jonów H^+ w badanym roztworze) i porównawczej. Jest to tzw. pehametria.

Wskaźnikiem (indykatorem) pH są substancje ulegające przemianom lub modyfikacjom strukturalnym przy zmianie stężenia jonów H^+ (H_3O^+) a w konsekwencji tego wykazują zmiany pH w pewnych określonych granicach. Są to najczęściej substancje organiczne o charakterze **słabych kwasów lub zasad**, których jony mają **inne zabarwienie** niż cząsteczki niezdysocjowane.

Dysocjację wskaźnika o charakterze słabego kwasu można przedstawić równaniem:



a jego stałą dysocjacji:

$$K_{HInd} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

Jeżeli do roztworu dodamy jonów H^+ , to równowaga tej reakcji przesunie się w lewo, w kierunku tworzenia niezdisocjowanych cząstek $HInd$. Natomiast dodanie jonów OH^- , które wiążą obecne w roztworze jony H^+ , powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawo, w kierunku tworzenia jonów Ind^- .

Biorąc pod uwagę, że jony wskaźnika mają inną barwę niż cząsteczki niezdisocjowane, zmiana pH roztworu wpływa na zmianę barwy wskaźnika.

Wskaźniki dzielimy na:

- • jednobarwne – tylko jedna postać wykazuje zabarwienie, np. fenoloftaleina (postać H_2Ind jest bezbarwna, a Ind^{2-} malinowa)
- • dwubarwne – obie postaci są zabarwione, np. oranż metylowy (postać $HInd$ jest czerwona, Ind^- żółta)
- • wielobarwne – np. błękit tymolowy (postać H_2Ind jest czerwona, $HInd^-$ żółta, Ind^{2-} niebieska)

Wskaźniki jednobarwne

Zakres zmiany barwy wskaźników tego typu zależy od całkowitego stężenia dodanego wskaźnika. Jeżeli na przykład postać HInd jest bezbarwna a Ind⁻ zabarwiona, to pojawienie się barwy w roztworze wraz ze zmianą pH zaobserwujemy przy określonym stężeniu postaci Ind⁻. Wynika to z następujących przekształceń:

$$K_{HInd} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$
$$K_{HInd} \cdot [HInd] = [H^+] \cdot [Ind^-]$$

Logarytmujemy obie strony równania:

$$\log K_{HInd} + \log [HInd] = \log [H^+] + \log [Ind^-]$$

Wprowadzamy formę wykładnika pH i pK:

$$- pK_{HInd} + \log [HInd] = - pH + \log [Ind^-]$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Stężenie niezdysoncjowanej formy wskaźnika [HInd] można wyrazić w postaci: $[\text{HInd}] = c_{\text{HInd}} - [\text{Ind}^-]$, gdzie c_{HInd} to całkowite stężenie dodanego wskaźnika.

Ponieważ $[\text{Ind}^-]$ jest dużo mniejsze od c_{HInd} (wskaźnik jest słabym elektrolitem), można przyjąć, że $c_{\text{HInd}} - [\text{Ind}^-] \approx c_{\text{HInd}}$.

Ostatecznie otrzymujemy zależności:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{c_{\text{HInd}}} \quad ; \quad \text{pH} = \text{pK} + \log [\text{Ind}^-] - \log c_{\text{HInd}}$$

Wartość pH zależy od całkowitego stężenia dodanego wskaźnika. Jeżeli c_{HInd} zwiększymy dziesięciokrotnie, to zabarwienie pojawi się przy pH niższym o jedną jednostkę. Należy więc pamiętać, aby podczas analiz do stałej objętości badanego roztworu dodawać zawsze tyle samo wskaźnika jednobarwnego.

Wskaźniki dwubarwne

W tym przypadku barwa roztworu zależy od stosunku stężeń dwóch postaci wskaźnika. Stosunek ten jest związany ze stężeniem jonów H^+ , co wynika z wzoru:

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{K_{HInd}}{[H^+]}$$

Zmiana zabarwienia wskaźnika następuje wtedy, gdy

$$i \quad [H^+] = K_{HInd},$$

wówczas:

$$[Ind^-] = [HInd],$$

co oznacza, że połowa wskaźnika uległa dysocjacji, a roztwór ma zabarwienie pośrednie między barwami formy zdysocjowanej i niezdisocjowanej.

pH, przy którym stężenia obu form wskaźnika są równe, nazywa się **wykładnikiem wskaźnika** i oznacza symbolem pK_{HInd} . Mówiąc inaczej – gdy stosunek stężeń obu form wskaźnika wynosi 1, wtedy pH roztworu równe jest wykładnikowi stałej dysocjacji wskaźnika:

$$pH = pK_{HInd} + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

jeżeli $[Ind^-] = [HInd]$ to $\log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 0$ a $pH = pK_{HInd}$

i

W roztworze wskaźnika są zawsze obecne obie jego formy – zdysocjowana i niezdisocjowana. Różnicę barw jesteśmy w stanie zobaczyć dopiero wtedy, gdy zawartość jednej z postaci przekracza w przybliżeniu 10% (jest to związane z wrażliwością ludzkiego oka).

Wskaźniki wielobarwne

Przykładem tego typu wskaźnika jest wskaźnik trójbarwny - błękit tymolowy. Zmienia on zabarwienie dwukrotnie:

w zakresie pH 1,2 – 2,8 z czerwonej na żółtą,

w zakresie pH 8,0 – 9,6 z żółtej na niebieską.

Jest to związane z oddysocjowywaniem przez cząsteczkę wskaźnika kolejnych jonów wodorowych:



Wskaźniki mieszane i fluoroscencyjne

Mieszanki wskaźników stosuje się w celu uzyskania węższego zakresu zmiany barwy (może on obejmować nawet 0,2 jednostki pH). Dzięki temu można uchwycić moment (np. punkt końcowy miareczkowania), w którym roztwór ma ściśle określoną wartość pH. Przykładem wskaźnika mieszanego jest roztwór składający się z zieleni bromokrezolowej i czerwieni metylowej (w stosunku wagowym 3:2), który w punkcie o pH równym 5,1 ma barwę przejściową szarą (wynik zsumowania się barw obu wskaźników).

Używane są również mieszanki wielu wskaźników zwane wskaźnikami uniwersalnymi. Ich barwa zmienia się w szerokim zakresie pH, przechodząc kolejno przez różne kolory.

Wskaźniki fluoroscencyjne (np. fluoresceina) mają zastosowanie przy oznaczaniu odczynu roztworów mętnych lub zabarwionych. Zmiana pH powoduje w ich przypadku zmianę odcienia fluorescencji występującej pod wpływem promieni UV.

Papierki wskaźnikowe

Wskaźniki kwasowo-zasadowe mogą być stosowane w postaci roztworów lub papierków wskaźnikowych. Są to paski bibuły nasycone roztworami wskaźników i wysuszone. Aby określić pH badanego roztworu, zwilża się nim papierek i porównuje powstałe zabarwienie z dołączoną skalą barw.

Papierki mogą być nasączone pojedynczymi wskaźnikami np. lakmusem, fioletem metylowym (przy ich pomocy można określać pH roztworów w wąskich granicach) lub mieszaniną wskaźników - tzw. papierki uniwersalne (zmieniają barwy w szerokim zakresie pH).

Do dokładniejszych oznaczeń pH służą specjalne papierki wskaźnikowe, które nie obejmują całego zakresu pH, tylko jego wąski przedział (np. od 1,0 do 2,8). Pole wskaźnikowe znajduje się na środku takiego papierka i jest z dwóch stron otoczone barwnymi paskami odpowiadającymi zabarwieniom plamy przy określonych wartościach pH, różniących się o 0,2 lub 0,3 jednostki.

ROZTWORY część IV

ROZTWORY BUFOROWE

Roztwory buforowe są to roztwory, które nie zmieniają wyraźnie wartości pH mimo wprowadzenia do nich niewielkich ilości mocnych zasad lub kwasów, a także wskutek rozcieńczenia wodą.

Są to zatem roztwory utrzymujące pH na określonym stałym poziomie i przeciwdziałające jego zmianom.

Roztwory buforowe znajdują zastosowanie w reakcjach wymagających określonego i stałego pH zarówno w chemii i biochemii jak i biologii i medycynie. Roztwory buforowe odgrywają bardzo ważną rolę w funkcjonowaniu organizmów żywych, ponieważ utrzymanie stałego pH jest istotne z punktu widzenia fizjologii każdego organizmu (np.: krew, ślina, płyn mózgowo-rdzeniowy itp.)

Roztwory buforowe są to mieszaniny:

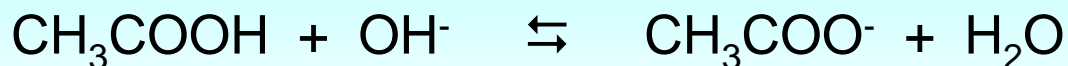
- **słabych kwasów i ich soli z mocnymi zasadami lub**
- **słabych zasad i ich soli z mocnymi kwasami lub**
- **dwóch soli kwasu wieloprotonowego**

Przykładami roztworów buforowych są :

- a) bufor octanowy - $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$
- b) bufor amonowy - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{Cl}$
- c) bufor fosforanowy - $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$
- d) bufor węglanowy - $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$

Działanie buforujące tych roztworów polega na wiązaniu przez składniki wprowadzanych do roztworu jonów H_3O^+ lub OH^- .

Działanie buforu octanowego po dodaniu zasady przedstawia reakcja:



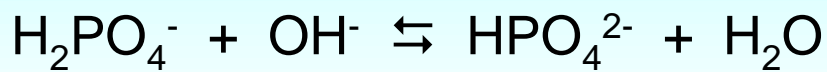
a po dodaniu kwasu:



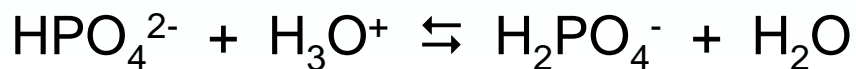
A więc

- 1) kwas octowy pełni rolę donora protonów i wiążąc jony OH^- chroni przed zmianą pH podczas dodawania zasady,
- 2) jon octanowy (pochodzący z dysocjacji CH_3COONa), będący wg teorii Bronsteda zasadą, jest akceptorem protonów przez co wiąże jony H_3O^+ z dodawanego kwasu, tworząc słabo zdysocjowany kwas octowy.

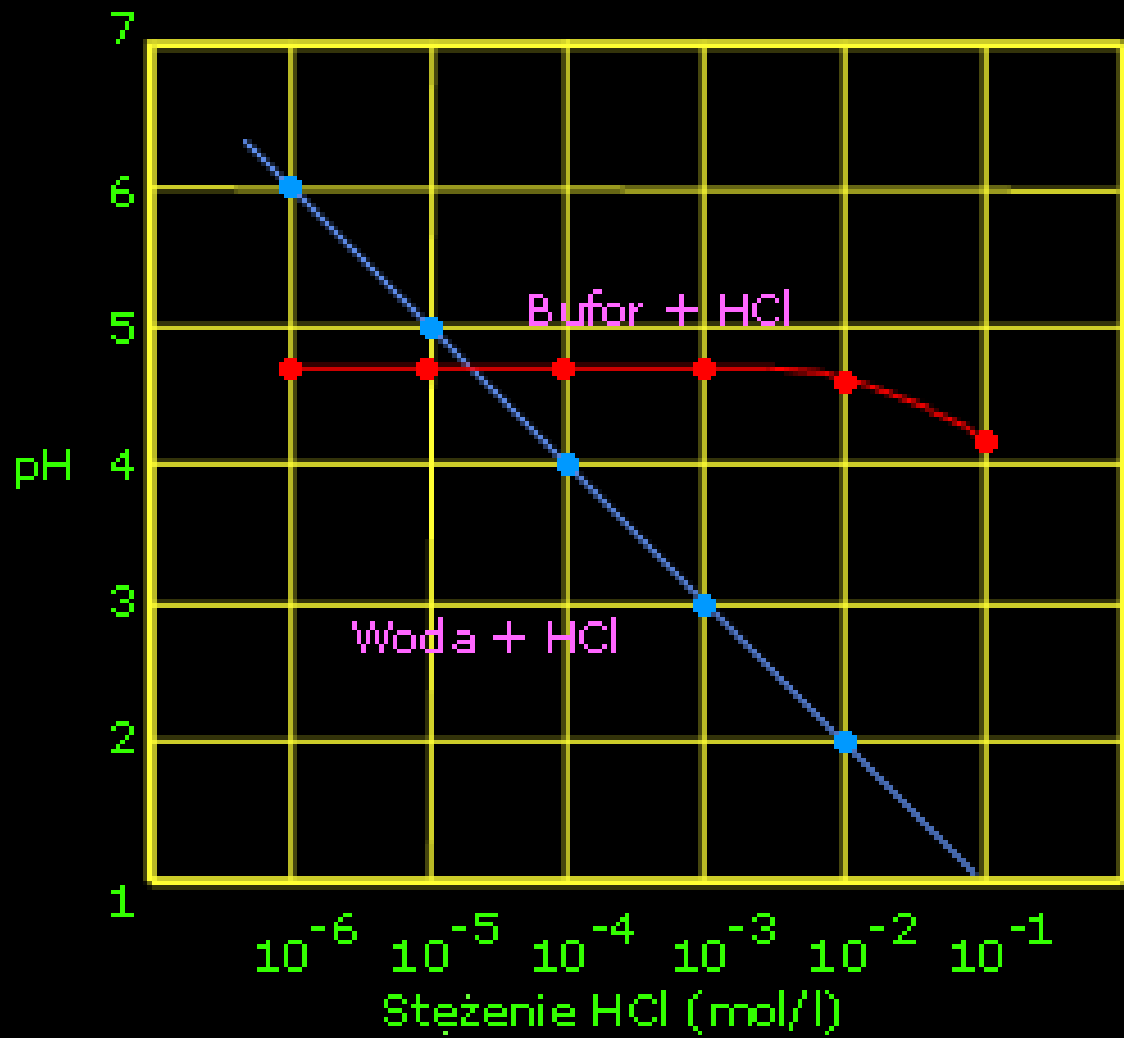
Analogicznie działanie buforu fosforanowego po dodaniu zasady przedstawia reakcja:



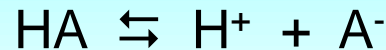
a po dodaniu kwasu:



Oba składniki buforu biorą udział w reakcjach likwidowania jonów H^+ bądź OH^- .



Wyprowadzenie wzóru na pH roztworu buforowego
(słaby kwasu i jego sól)



Stała dysocjacji kwasu wyraża się wzorem:

$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

i

Obecność dobrze dysocjowanej soli cofa dysocjację kwasu, stężenie kwasu $[\text{HA}]$ będzie się wówczas praktycznie równało całkowitemu stężeniu kwasu c_k , a stężenie jonów słabego kwasu $[\text{A}^-]$ całkowitemu stężeniu soli c_s .

a więc

$$K_k = \frac{[H^+] \cdot c_s}{c_k}$$

oraz

$$[H^+] = K_k \frac{c_k}{c_s}$$

ponieważ

$$pH = -\lg [H^+]$$

więc

$$pH = -\lg \frac{K_k \cdot c_k}{c_s}$$

a po logarytmowaniu

$$pH = pK_k - \lg c_k + \lg c_s$$

W myśl teorii Brönsteda do obliczania pH roztworów buforowych obydwu omówionych typów wystarcza jeden wspólny wzór :

$$\text{pH} = \text{pK}_k + \lg \frac{c_z}{c_k}$$

Ponieważ w obu przypadkach mamy do czynienia ze sprzężonym układem kwas-zasada.

Są to podstawowe wzory opisujące stan równowagi kwasowo-zasadowej w roztworach buforowych.

Największa zdolność utrzymywania stałego pH przy dodawaniu niewielkich ilości kwasów lub zasad wykazują roztwory buforowe w ograniczonym zakresie stosunków stężeń c_k/c_s lub c_z/c_s .

Z wzorów wynika, że rozcieńczanie roztworu buforowego wodą nie wpływa na wartość jego pH, tzn. jeśli roztwór taki zostanie rozcieńczony 10-krotnie, to jednocześnie zmniejszy się 10-krotnie zarówno stężenie kwasu jak i zasady.

Niezmienione pH buforu jest zachowane tylko do pewnej ściśle określonej ilości dodanego kwasu lub zasady, po przekroczeniu której pH buforu zmienia się gwałtownie co jest wyrazem utraty zdolności buforujących przez roztwór.

Zdolność buforowania roztworu może być określona za pomocą wielkości zwanej **pojemnością buforową** i oznaczanej symbolem β .

Pojemność buforowa (β) jest to liczba moli mocnej zasady lub mocnego kwasu, która dodana do 1 dm³ roztworu buforowego spowoduje zmianę pH o jedną jednostkę.

$$\beta = \frac{\text{liczba moli mocnej zasady lub kwasu}}{\text{zmiana wartości pH}} = \frac{\Delta c}{\Delta \text{pH}}$$

Pojemność mieszaniny buforowej wzrasta wraz ze stężeniem jej składników a maleje wraz z rozcieńczeniem.

ROZTWORY część V

HYDROLIZA

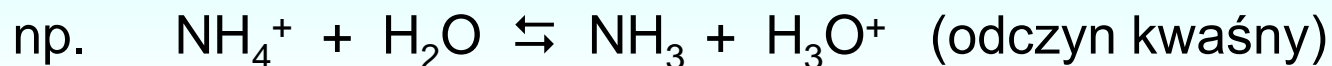
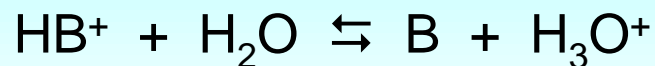
Reakcjom hydrolizy ulegają:

- sole słabych kwasów i mocnych zasad (np. CH_3COONa , NaCN) - odczyn zasadowy
- sole mocnych kwasów i słabych zasad (np. NH_4Cl) - odczyn kwasowy
- sole słabych kwasów i słabych zasad (np. HCOONH_4) - odczyn może być obojętny, kwasowy lub zasadowy, zależnie od wartości stałych dysocjacji odpowiednich kwasów i zasad

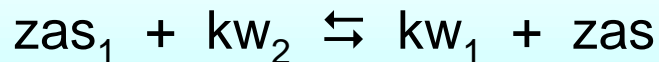
Reakcje hydrolizy, czyli rozkładu soli słabych kwasów i słabych zasad pod wpływem wody, w myśl teorii Brönsteda są reakcjami protolizy, w których biorą udział kwasy i zasady, przy czym mogą nimi być zarówno cząsteczki obojętne, jak i jony z ładunkiem ujemnym lub dodatnim.

Kationy słabych zasad i aniony słabych kwasów są kationowymi kwasami oraz anionowymi zasadami sprzężonymi z odpowiednimi zasadami lub kwasami.

W przypadku chlorku amonu (NH_4Cl) właściwości kwasowe powstającego wodnego roztworu można wyjaśnić za pomocą następujących równań:



Analogicznie właściwości zasadowe wodnego roztworu octanu sodu (CH_3COONa) można wyjaśnić za pomocą następujących równań:



Stała protolizy (hydrolizy) soli słabego kwasu i mocnej zasady równa się stosunkowi iloczynu jonowego wody (K_w) do stałej dysocjacji słabego kwasu (K_k).

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

Jest to wartość stała w danej temperaturze i charakterystyczna dla danej soli. Znając wartość stałej protolizy soli w określonej temperaturze można wyliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze.

Podobny wzór stałej hydrolizy można wyprowadzić dla soli słabej zasady i mocnego kwasu:

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

oraz soli słabego kwasu i słabej zasady:

$$K_h = \frac{K_w}{K_k \cdot K_z}$$

Stała hydrolizy jest tym większa, im mniejsze są wartości stałych K_z i K_k , a więc im słabsza jest odpowiednio zasada i kwas.

Stopniem protolizy (hydrolizy) nazywamy stosunek liczby cząsteczek, które uległy hydrolizie do początkowej liczby cząsteczek. Jest to ułamek całkowitej ilości soli, która uległa tzw. hydrolizie.

$$\beta_h = c_h / c,$$

gdzie c_h - liczba cząsteczek (moli) zhydrolizowanych

c - liczba cząsteczek (moli) wprowadzonych pierwotnie do roztworu.

Stopień hydrolizy α wylicza się ze stałej hydrolizy.