

# 1 Kinetyka reakcji chemicznych

Szybkość reakcji chemicznej definiuje się jako ubytek stężenia substratu lub wzrost stężenia produktu w jednostce czasu.

$$\nu = \frac{c_2 - c_1}{t} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{s}} \right] \quad (1)$$

gdzie,

$c_1$  – początkowe stężenie substratu  
 $c_2$  – stężenie substratu po czasie  $t$ .

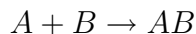
Wzór ten można również zapisać w postaci różniczkowej

$$\nu = -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

gdzie,

$dc$  – zmiana stężenia substratu  
 $dx$  – zmiana stężenia produktu

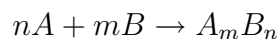
W pierwszym równaniu znajduje się znak *minus* ponieważ różnica między początkowym, a końcowym stężeniem jest ujemna. Szybkość reakcji musi być natomiast liczbą dodatnią. W danej temperaturze szybkość reakcji chemicznej jest zależna od *stężenia reagentów* oraz wartości *stałej szybkości* reakcji  $k$ . Przykładowo dla reakcji:



równanie na szybkość reakcji przybierze postać

$$\nu = k[A][B] \quad (3)$$

Dla bardziej ogólnego przypadku

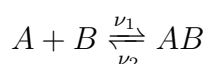


można zapisać

$$\nu = k[A]^n[B]^m \quad (4)$$

## 2 Równowaga chemiczna

Wszystkie reakcje chemiczne są w mniejszym lub większym stopniu odwracalne, tzn. możliwe jest przekształcenie produktów spowrotem w substraty. Zapisuje się to symbolicznie umieszczając w równaniu drugą strzałkę, o przeciwnie skierowanym zwrocie.



Równania szybkości obu konkurujących ze sobą reakcji można zapisać następująco:

$$\nu_1 = k_1[A][B] \quad (5)$$

$$\nu_2 = k_2[AB] \quad (6)$$

W początkowym etapie reakcji stężenia substratów są dużo większe niż stężenie produktu. Z powyższych równań można wywnioskować, że w takiej sytuacji reakcja „w prawo” zachodzi znacznie szybciej niż reakcja odwrotna, tzn.  $\nu_1 \gg \nu_2$ .

Wraz z postępem reakcji zmniejsza się ilość substratów, a tym samym, zgodnie z równaniem 5, spada szybkość reakcji „w prawo”. Jednocześnie wzrasta ilość produktów, zwiększając szybkość reakcji „w lewo”, zgodnie z równaniem 6. Zmiany w stężeniach zachodzą do momentu, gdy szybkości obu konkurujących ze sobą reakcji zrównają się.

$$\nu_1 = \nu_2 \quad (7)$$

Stan opisany tym prostym równaniem nosi nazwę *stanu równowagi chemicznej*. Jest to stan, w którym w jednostce czasu taka sama ilość cząsteczek substratów ulega przemianie w produkty, ile cząsteczek produktów zamienia się spowrotem w substraty. Reakcję, która osiągnęła stan równowagi uważa się za zakończoną.

Podstawiając zawartość równań 5 i 6 do równania 7 otrzymujemy:

$$k_1[A][B] = k_2[AB] \quad (8)$$

Kolejnym krokiem jest przeniesienie stałych na lewą stronę, a zmiennych na prawą.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (9)$$

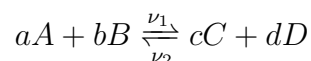
Stosunek stałych szybkości reakcji jest również wielkością stałą i nosi nazwę *stałej równowagi chemicznej*. Oznaczamy go symbolem  $K$ .

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (10)$$

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (11)$$

*Stała równowagi chemicznej*, tak jak *stałe szybkości reakcji* jest wielkością zależną od temperatury, a nie od stężeń reagentów. Stała  $K$  jest wielkością bezwymiarową.

Dla ogólnej reakcji



równanie na stałą  $K$  przybierze postać:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (12)$$

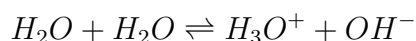
Równanie to jest matematycznym zapisem *prawa działania mas*, sformułowanego w 1864 roku przez Guldberga i Waagego.

W stanie równowagi, stosunek iloczynu stężeń produktów do iloczynu stężeń substratów, podniesionych do odpowiednich potęg, odpowiadających ilości reagujących cząstek, jest wielkością stałą w danej temperaturze i oznaczamy go jako  $K$ .

Dla  $K > 1$  równowaga reakcji jest przesunięta w stronę produktów. Natomiast dla  $K < 1$  w mieszaninie poreakcyjnej znajdziemy więcej substratów niż produktów.

### 3 Iloczyn jonowy wody i skala pH

Czysta woda w bardzo niewielkim stopniu jest zdysocjowana na jony. Reakcja autodysocjacji wody przebiega zgodnie z równaniem:



lub prościej



Zgodnie z prawem działania mas możemy zapisać

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (13)$$

Stężenie wody w wodzie wynosi  $55,56 \frac{mol}{dm^3}$ . Po podstawieniu tej wartości do równania otrzymujemy

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{55,56} \quad (14)$$

mnożymy obie strony równania przez 55,56 i otrzymujemy

$$55,56K = [H^+][OH^-] \quad (15)$$

Wartość stałej równowagi dla reakcji dysocjacji wody jest równa  $1,8 * 10^{-16}$ . Iloczyn stałej równowagi i stężenia wody w wodzie nosi nazwę *iloczynu jonowego wody* i jest oznaczany symbolem  $K_w$ .

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (16)$$

Wartość *iloczynu jonowego wody* jest równa

$$K_w = 1,8 * 10^{-16} * 55,56 = 1 * 10^{-14} \quad \left[ \frac{mol^2}{dm^6} \right] \quad (17)$$

Z reakcji dysocjacji wody wynika, że stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych są sobie równe. Możemy więc wyznaczyć ich wartość na podstawie iloczynu jonowego wody:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad \left[ \frac{mol}{dm^3} \right] \quad (18)$$

Wygodniejszym sposobem zapisu jest posłużenie się wartością ujemnego logarytmu z wymienionych wyżej wielkości. Po zlogarytmowaniu równanie 16 przyjmuje postać

$$pK_w = pH + pOH \quad (19)$$

W rozważanym przypadku odpowiednie logarytmy przyjmują następujące wartości:

$$pH = -\log[H^+] = 7 \quad (20)$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 7 \quad (21)$$

$$pK_w = -\log K_w = 14 \quad (22)$$

Tak więc pH może przyjmować wartości z przedziału od 1 do 14. Roztwór o pH równym 7 jest roztworem obojętnym. Roztwór, którego pH przyjmuje wartość niższą od 7 ma odczyn kwaśny. Odczyn zasadowy jest równoważny z pH większym od 7.

## 4 Obliczanie pH mocnych kwasów i zasad

Przyjmuje się że mocne kwasy i zasady to związki chemiczne, które w środowisku wodnym ulegają całkowitej dysocjacji elektrolitycznej. Przykładami mocnych kwasów są  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  czy  $\text{HNO}_3$ . Wśród mocnych zasad najbardziej znane są  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Rozważmy przykładową reakcję:



Przy założeniu całkowitej dysocjacji, z powyższego równania wynika, że stężenie jonów wodorotlenowych będzie równe całkowitemu stężeniu kwasu w roztworze:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} \quad (23)$$

gdzie,

$[\text{H}^+]$  - stężenie jonów wodorowych w punkcie równowagi  
 $c_{\text{HA}}$  - całkowite stężenie kwasu w roztworze

W konsekwencji wartość pH przyjmie postać

$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA}} \quad (24)$$

Dla mocnych zasad rozumowanie przeprowadza się w analogiczny sposób.