(1) T. Lipiec, Z. S. Szmal *Chemia analityczna.;* (2) A. Śliwa *Obliczenia chemiczne;*.
(3) T. Penkala Podstawy chemii ogólnej.(4) A. Ulanicki Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej.

Prawo działania mas

Szybkość reakcji chemicznych jest zależna od prawdopodobieństwa zderzenia między cząsteczkami, które w danym momencie znajdują się obok siebie. Szybkość ta jest proporcjonalna do ich rzeczywistych stężeń molowych i w przypadku reakcji A + B <=> C + D; dla stężenia wyrażonego w molach na dm^3 szybkość tej reakcji wyrażamy wzorem $\mathbf{v_{A,\,B} = k_1\,[A]\,[B]}$ (k_1 współczynnik proporcjonalności - stała szybkości reakcji). Po pewnym czasie od rozpoczęcia reakcji rośnie stężenie produktów (C i D) i wówczas cząsteczki te będą się również zderzać, a wynikiem, jeśli mamy do czynienia z reakcją odwracalną, będzie powstawanie cząsteczek substratów jednocześnie szybkość tej reakcji pomiędzy C i D można przedstawić następująco: $v_{C,\,D} = k_2$ [C] [D]. W stanie równowagi, tzn. wówczas gdy reakcje zachodzące w przeciwnych kierunkach biegną z jednakową szybkością - $\mathbf{v_{A,\,B,} = v_{C,\,D}}$, czyli kiedy $\mathbf{k_1\,[A]\,[B] = k_2\,[C]\,[D]}$ możemy zapisać następującą zależność:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Równanie to stanowi wyrażenie jednego z najważniejszych praw chemicznych, a mianowicie prawa działania mas. Praw to brzmi:
W stanie równowagi chemicznej stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń molowych substratów jest w danej temperaturze, dla danej reakcji wielkością stałą, zwaną ***stałą równowagi****.*
Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla innego typu reakcji, a w najbardziej ogólnym przypadku stała równowagi dla reakcji aA + bB + cC .... <=> xX + yY + zZ... ma postać:

$$K = \frac{[X]^x[Y]^y[Z]^z\ldots}{[A]^a[B]^b[C]^c\ldots}$$

Stała równowagi, wyprowadzona przy założeniu pewnego mechanizmu reakcji wynikającego ze zderzeń cząsteczek, zachowuje swoją słuszność niezależnie od tego, jaki byłby mechanizm reakcji, jeśli tylko wszystkie etapy są reakcjami odwracalnymi.

Wodne roztwory elektrolitów

Dysocjacja

Kwasy, zasady i sole nazywa się elektrolitami, ponieważ w wodnych roztworach przewodzą one prąd elektryczny. Związki te w roztworach ulegają dysocjacji na wolne jony. Elektrolity są podzielone na mocne (np. roztwory HCl, NaOH, KCl) przewodzące dobrze prąd elektryczny i słabe (np. roztwór CH_3COOH, NH_3), czyli takie które przy tym samym stężeniu co elektrolity mocne, wykazują znacznie słabsze przewodnictwo elektryczne. To zróżnicowanie w przewodzeniu prądu, a co z tym jest związanie moc elektrolitu jest określona przez ilość powstających jonów w roztworze wodnym - w przypadku mocnych elektrolitów związki ulegają całkowitej dysocjacji (podczas rozpuszczania mamy do czynienia z reakcją nieodwracalną np. $HA + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + A^-$), natomiast słabe elektrolity nie ulegają całkowitej dysocjacji i wówczas mamy do czynienia ze niezdysocjowanymi cząsteczkami elektrolitów w roztworze (w tym przypadku mamy do czynienia z reakcją odwracalną $HA + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + A^-$). W związku z tym dla słabych elektrolitów w roztworach ustala się stan równowagi, który możemy opisać **stała dysocjacji** ($\mathbf{K_a}$)

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

(wyrażenie opisujące stała dysocjacji powstało po przekształceniu wzoru na stałą równowagi w taki sposób, że $K_a = K_{równowagi}\,[H_2O]$ ponieważ stężenie wody jest stałe). Stała dysocjacji opisuje równowagę między jonami i niezdysocjowanymi cząsteczkami i jest ona charakterystyczna dla roztworów słabych elektrolitów. Stałe dysocjacji są miarą mocy kwasów i zasad. W stanie równowagi możemy zapisać, że:

$[H_3O^+] = x$, $[A^-] = x$, $[HA] = c_k - x \approx c_k$ to po podstawieniu do $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ otrzymujemy $K_a = \frac{x^2}{c_k}$ i stąd $x = \sqrt{K_a c_k}$

czyli pH słabego elektrolitu można zapisać pH = -log($x = \sqrt{K_a c_k}$)

Kolejnym wyrażeniem, które można przypisać roztworom elektrolitów jest **stopień dysocjacji** (α) i jest ono określone przez stosunek liczby cząsteczek (moli) zdysocjowanych (c) do liczby cząsteczek wprowadzonych pierwotnie do roztworu (c_o).

$$\alpha = \frac{c}{c_0}$$

Przy omawianiu reakcji przebiegających w roztworach wodnych należy również uwzględnić właściwości wody jako rozpuszczalnika. Mimo, że woda jest zdysocjowana w niewielkim stopniu na jony H_3O^+ i OH^- , to jednak ta ilość jonów jest istotna z punku widzenia reakcji przebiegających w roztworach wodnych. W związku z tym tak jak dla każdej odwracalnej reakcji chemicznej, tak i dla reakcji dysocjacji wody, możemy napisać wyrażenie opisujące stałą równowagi:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

W środowisku wodnym reakcja dysocjacji wody przebiega w nieznacznym stopniu, wobec czego przyjmuje się, że stężenie niezdysocjowanych cząsteczek wody jest w roztworach niezmienna. Dlatego wstawiając do równania na stała równowagi stężenie wody $[H_2O] = 55.4$ i liczbową wartość stałej dysocjacji wody ($1.8 \cdot 10^{-16}$) otrzymujemy określenie iloczynu jonowego wody $K_W = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1.00 \cdot 10^{-14}$. Wartość liczbowa tego wyrażenia charakteryzuje stan równowagi między jonami wodorowymi a wodorotlenowymi i nie zależy od tego czy mamy do czynienia z czystą wodą, czy z roztworem elektrolitu. Ponieważ stężenie jonów wodorowych zmienia się w szerokim zakresie o kilkanaście rzędów, najczęściej ze względów praktycznych posługujemy się wartością ujemną logarytmu stężenia jonów, zwaną **pH**.

$$\mathbf{pH = -\log[H_3O^+]\ lub\ \ pH = -\log[H^+]}$$

Roztwory buforowe

Układy zawierające sprzężone kwasy i zasady, których stężenia są wystarczająco duże, aby ich pH nie zmieniało się znacząco po dodaniu niewielkich ilości kwasu lub zasady, nazywamy roztworami buforowymi. Przy czym w przypadku roztworów buforowych mamy do czynienia z roztworami słabych kwasów i ich soli lub roztworów słabych zasad i ich soli, których stężenie mogą być dowolnie niezależnie od siebie ustalane. Jeżeli zmieszamy z sobą dwa roztwory, z których jeden zawiera słaby kwas, a drugi sprzężoną z nim zasadę, to w otrzymanej mieszaninie stan równowagi między sprzężonymi składnikami określa reakcja:

$$\mathbf{HA + H_2O <=> H_3O^+ + A^-\ lub\ HA + OH^- <=> H_2O + A^-}$$

Stała równowagi pierwszej z tych reakcji jest stała dysocjacji kwasowej kwasu HA określona wzorem:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Jako stężenie równowagowe kwasu niezdysocjowanego [HA] przyjmuje się stężeniu dodanego kwasu c_{kwasu}, a za stężenie równowagowe formy zdysjocowaniej kwasu $[A^-]$ przyjmuje się stężenie soli dodanej c_{soli}.
W oparciu o powyższe założenia wzór na stężenie jonów wodorowych dla buforu można zapisać:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{c_{kwasu}}{c_{soli}}$$

Z przedstawionych wzorów wynika, że roztwory buforowe mają zdolność utrzymywania prawie stałej wartości stężenia jonów wodorowych, a pH roztworu określone jest przez stosunek stężeń wolnego kwasu i stężenie soli. Wyjaśnienia takiego a nie innego zachowania się roztworów buforowych jest proste, gdy rozpatrzmy równania: **$HA + H_2O <=> H_3O^+ + A^-$ lub $HA + OH^- <=> H_2O + A^-$** . Jeżeli do roztworu, w którym znajduje się niezdysocjowany kwas HA, dodamy jonów OH^-, to natychmiast przereaguje on w myśl równania $HA + OH^- <=> H_2O + A^-$, wskutek tego, co prawda stosunek $[A^-]/[HA]$ zwiększy się nieco, ale nie na, tyle aby pH się zmieniło. Również podczas rozcieńczania roztworu buforowego wprawdzie wartości poszczególnych stężeń zmieniają się, ale stosunek ich $[A^-]/[HA]$ jest stały.

Najczęściej używane roztwory buforowe to:
1) bufory octanowe ($CH_3COOH + CH_3COONa$) pH 3.5 - 6
2) bufory amonowe ($NH_3 + NH_4Cl$) pH 8 - 11
3) bufory fosforanowe ($KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$) pH 5.5 - 8