

RÓWNOWAGI W ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

Opracowanie: dr Jadwiga Zawada, dr inż. Krystyna Moskwa

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Dysocjacja elektrolityczna

Substancje, które podczas rozpuszczania w wodzie (lub innych rozpuszczalnikach) rozpadają się na jony nazywamy **elektrolitami**. Substancje te mają zdolność przewodzenia prądu elektrycznego.

Proces rozpadu substancji na jony (pod wpływem rozpuszczalnika) nosi nazwę **dysocjacji elektrolitycznej**.

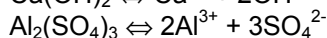
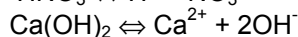
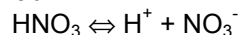
Elektrolitami są substancje o budowie jonowej (np. sole), a także liczne substancje o wiązaniach kowalencyjnych, które tworzą jony dopiero wskutek oddziaływania ich cząstek z rozpuszczalnikiem (np. HCl, H₂S, HCN). Proces dysocjacji będzie zależał od rodzaju wiązań w cząsteczce rozpuszczonej jak i od rodzaju rozpuszczalnika. Woda, ze względu na dipolowy charakter cząsteczki jest dobrym rozpuszczalnikiem dla substancji posiadających wiązanie jonowe lub atomowe spolaryzowane. Wodne roztwory kwasów, zasad i soli nieorganicznych są elektrolitami.

1.1. Stopień dysocjacji

Ogólnie dysocjacja substancji AB lub A_nB_m w roztworze zachodzi według schematu:



na przykład: nAm+



Stosunek liczby cząsteczek rozpadających się na jony do ogólnej liczby cząsteczek rozpuszczonych nosi nazwę **stopnia dysocjacji elektrolitycznej α** .

$$\alpha = \frac{n_{zd}}{n_o} \quad (2)$$

α - stopień dysocjacji

n_{zd} - liczba cząsteczek rozpadających się na jony

n_o - ogólna liczba cząsteczek rozpuszczonych.

Stopień dysocjacji może przyjmować wartości $0 < \alpha < 1$. W zależności od stopnia dysocjacji elektrolity dzielimy na mocne, średniej mocy i słabe. Im więcej cząsteczek ulega rozpadowi na jony, tym mocniejszy jest elektrolit. Stopień dysocjacji elektrolitów wzrasta wraz z rozcieńczeniem roztworu.

Mocne elektrolity to:

- sole
- część kwasów nieorganicznych (np. HCl, HNO₃, H₂SO₄, HBr, HI)
- wodorotlenki litowców i berylowców z wyjątkiem Be(OH)₂ i Mg(OH)₂

Słabe elektrolity to:

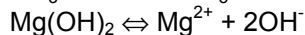
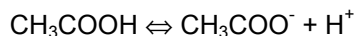
- część kwasów nieorganicznych (H₂S, HCN, H₂CO₃)
- część wodorotlenków nieorganicznych (NH₄OH, większość wodorotlenków metali dwu- i trójwartościowych)
- kwasy i zasady organiczne

Średniej mocy elektrolity to np. H₃PO₄, H₂SO₃, H₃AsO₄.

1.2. Stała dysocjacji

W słabych elektrolitach cząsteczki niezdisocjowane znajdują się w stanie równowagi z produktami dysocjacji (jonami). Reakcję dysocjacji dla słabego elektrolitu można zapisać jako reakcję odwracalną stosując równania : (1)

Na przykład:



W stanie równowagi, tzn. gdy szybkości reakcji w obu kierunkach są jednakowe, możemy określić stałą równowagi reakcji zgodnie z równaniami:

$$K_{AB} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad K_{A_nB_m} = \frac{[A^{+m}]^n [B^{+n}]^m}{[A_nB_m]} \quad (3)$$

Na przykład:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad K_{Mg(OH)_2} = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]^2}{[Mg(OH)_2]}$$

Nawiasy kwadratowe oznaczają stężenie wyrażone w mol/dm³.

Stałą **K** równowagi reakcji dysocjacji nazywamy stałą dysocjacji.

Stała dysocjacji jest to stosunek iloczynu stężeń jonów do stężenia cząsteczek nie zdysocjowanych. Stałą dysocjacji wyznacza się tylko dla słabych lub średniej mocy elektrolitów. Dla elektrolitów mocnych stężenie [AB] lub [A_nB_m] jest bliskie zeru. Stałych dysocjacji dla mocnych elektrolitów na ogół nie definiuje się, gdyż wartości ich są bardzo duże i zwykle wyraźnie zmieniają się ze stężeniem.

Kwasy wieloprotonowe, zawierające w swojej cząsteczce kilka atomów wodoru, dysocjują stopniowo. Dla każdego etapu dysocjacji możemy wyznaczyć stałą równowagi reakcji. Wartość stałej dysocjacji pierwszego stadium jest zawsze większa od kolejnych stadiów stałych dysocjacji, np.:



Również wodorotlenki posiadające kilka grup wodorotlenkowych dysocjują stopniowo. Dla każdego etapu dysocjacji ustala się odpowiednia równowaga reakcji, którą można określić za pomocą stałej dysocjacji.

Stała dysocjacji, w odróżnieniu od stopnia dysocjacji, nie zależy od stężenia elektrolitu, lecz wyłącznie od temperatury - ze wzrostem temperatury wartość stałej dysocjacji wzrasta.

1.3. Prawo rozcieńczeń Ostwalda

Zależność pomiędzy stopniem dysocjacji a stałą dysocjacji dla słabych elektrolitów określa prawo rozcieńczeń Ostwalda wyrażone wzorem:

$$K = \frac{\alpha^2 C_m}{1 - \alpha} \quad (4)$$

α - stopień dysocjacji

K - stała dysocjacji

C_m - stężenie molowe elektrolitu

Dla bardzo słabych elektrolitów stopień dysocjacji α jest tak mały, że $1 - \alpha \approx 1$. Wówczas prawo rozcieńczeń Ostwalda można przedstawić wzorem przybliżonym:

$$K = \alpha^2 C \quad (5)$$

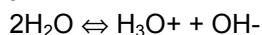
lub po przekształceniu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (6)$$

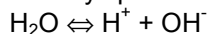
Ze wzoru tego wynika, że **stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z jego stężenia.** W miarę rozcieńczania dowolnego słabego elektrolitu wzrasta jego stopień dysocjacji.

2. Iloczyn jonowy wody, pH roztworów wodnych

Czysta woda jest bardzo słabym elektrolitem, którego część cząsteczek ulega rozpadowi na jony wg równania:



W uproszczony sposób dysocjację elektrolityczną wody można zapisać:



W stanie równowagi, zgodnie z równaniem [4] stała dysocjacji wody określona jest wzorem:

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

Stężenie cząsteczek nie zdysocjowanych jest stałe i wynosi $[H_2O] = 55,55 \text{ mol/dm}^3$
Stała dysocjacji wody w temperaturze 25°C wynosi $1,8 \cdot 10^{-16}$

A więc:

$$K [H_2O] = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

Iloczyn $K [H_2O]$ oznaczamy jako L i nazywamy **iloczynem jonowym wody**.

$$L = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (7)$$

W czystej wodzie stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych są sobie równe: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

Jeśli w roztworze : $[H^+] = 10^{-7}$ to roztwór jest obojętny

$[H^+] > 10^{-7}$ to roztwór jest kwaśny

$[H^+] < 10^{-7}$ to roztwór jest zasadowy.

W celu wyrażenia kwasowości lub zasadowości roztworu (czyli tzw. odczynu roztworu) używa się pojęcia **pH** (tzw. współczynnik Sorensena), który został zdefiniowany jako ujemny logarytm ze stężenia molowego jonów wodorowych.

$$pH = -\log [H^+] \quad (8)$$

Zatem, gdy $pH = 7$ roztwór jest obojętny
 $pH < 7$ roztwór jest kwaśny
 $pH > 7$ roztwór jest zasadowy

Znając kwasowość lub zasadowość roztworu określoną stężeniem jonów wodorowych bądź wodorotlenkowych łatwo obliczyć pH roztworu. Niewielkie zmiany pH wpływają na przebieg wielu procesów chemicznych, zarówno biologicznych jak i przemysłowych.

Pomiary pH można wykonać przy pomocy wskaźników lub papierków wskaźnikowych, a dokładnie przy pomocy pH - metru. Wskaźniki są to słabo zdysocjowane kwasy lub zasady organiczne, które zmieniają swoją barwę w zależności od pH roztworu. Zmiana zabarwienia jest wynikiem zmiany stopnia dysocjacji własnej wskaźnika. Każdy wskaźnik ma charakterystyczny dla siebie zakres pH, w którym następuje stopniowa zmiana barwy. Zakres ten często nazywamy zakresem czułości danego wskaźnika.

2.1. Przykłady obliczeń pH

Przykład 1.

Obliczyć pH 0,001 m roztworu HCl, przyjmując, że jest on całkowicie zdysocjowany na jony ($\alpha = 1$).

Rozwiązanie:

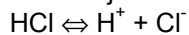
Rzeczywiste stężenie jakiegokolwiek z jonów elektrolitu wynosi:

$$C = C \cdot \alpha \cdot n \quad (9)$$

C - stężenia molowe elektrolitu

α - stopień dysocjacji

n - liczba jonów danego rodzaju, która powstaje z 1 cząsteczki elektrolitu



zatem $[H^+] = 0,001 \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

czyli $pH = -\log 10^{-3} = 3$

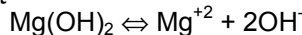
Odpowiedź:

pH roztworu wynosi 3.

Przykład 2.

Obliczyć pH 0,001 m roztworu $Mg(OH)_2$, przyjmując, że jest on zdysocjowany w 50% ($\alpha = 0,5$).

Rozwiązanie:



Stężenie jonów wodorotlenkowych $[OH^-] = 0,001 \cdot 0,5 \cdot 2 = 10^{-3}$

Korzystając ze wzoru (7) na iloczyn jonowy wody obliczamy stężenie jonów wodorowych $[H^+]$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

$$\text{stąd pH} = -\log 10^{-11} = 11$$

Odpowiedź:

pH roztworu wodorotlenku magnezu wynosi 11.

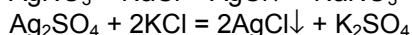
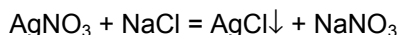
3. Reakcje jonowe

Elektrolity, jak już wcześniej wspomniano, w roztworach wodnych występują w postaci jonów. Jony w roztworze wodnym bardzo łatwo ze sobą reagują, przy czym szybkość reakcji, w porównaniu z szybkością reakcji między nieelektrolitami jest duża. Reakcje jonowe przebiegają niemal natychmiast. Jeżeli kwasy, zasady i sole reagują ze sobą, to reakcja zachodzi pomiędzy jonami a nie cząsteczkami.

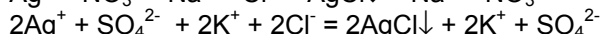
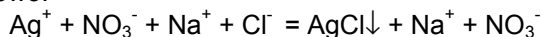
Reakcje między jonami zachodzą wówczas, gdy w wyniku reakcji powstanie:

- substancja trudno rozpuszczalna
- substancja słabo zdysocjowana

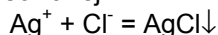
Rozpatrzmy pierwszy przypadek, tj. powstawania trudno rozpuszczalnej substancji, na przykład AgCl. Charakterystyczne jest, że bez względu na rodzaj soli, kation daje z właściwym anionem ten sam produkt reakcji:



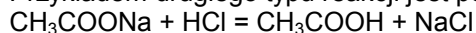
lub jonowo:



Skreślając po obu stronach równania jony, które nie biorą udziału w reakcji, powyższe reakcje można zapisać w formie skondensowanej:



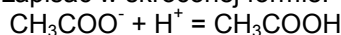
Przykładem drugiego typu reakcji jest powstawanie słabo zdysocjowanej substancji, na przykład:



lub jonowo:



Jak widać z powyższych reakcji, jony Na^+ i Cl^- nie biorą udziału w reakcji, a więc równanie tej reakcji można zapisać w skróconej formie:



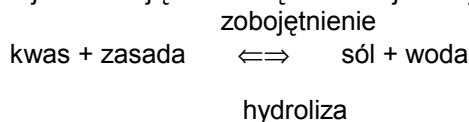
Pisząc reakcje jonowe, wzory mocnych elektrolitów przedstawiamy w formie jonowej, natomiast wzory substancji trudno rozpuszczalnych i słabo zdysocjowanych w postaci cząsteczkowej. Jony, które nie wchodzi w reakcję pomijamy.

4. Hydroliza soli

Hydroliza jest to reakcja jonów soli z wodą.

Po dodaniu niewielkiej ilości soli do wody otrzymamy roztwór, który zależnie od rodzaju rozpuszczonej soli może mieć odczyn obojętny, kwaśny lub zasadowy. Przyczyną tego zjawiska są reakcje jonów soli z wodą, czyli hydroliza.

Hydroliza jest reakcją odwrotną do reakcji zubożniania:



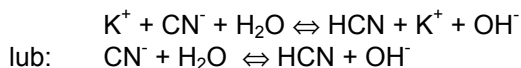
Hydrolizie ulegają tylko sole, których jony mają zdolność przyjmowania lub oddawania protonów w środowisku wodnym. Do soli tego typu należą z reguły:

- sole słabych kwasów i mocnych zasad,
- sole mocnych kwasów i słabych zasad
- sole słabych kwasów i słabych zasad.

Sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie hydrolizują, ich jony w środowisku wodnym nie przyjmują i nie oddają protonów.

4.1. Hydroliza soli słabych kwasów i mocnych zasad

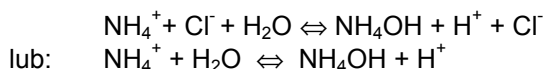
Tego rodzaju sole hydrolizują w roztworach wodnych powodując odczyn zasadowy. Na przykład cyjanek potasu KCN jest solą pochodzącą od bardzo słabego kwasu cyjanowodorowego HCN i mocnej zasady potasowej KOH. Po rozpuszczeniu tej soli w wodzie zachodzi reakcja :



W wyniku łączenia się jonów soli z wodą tworzy się słaby kwas HCN (w małym stopniu zdysocjowany) i mocna zasada KOH (całkowicie zdysocjowana na jony). Znajdujące się w roztworze jony OH^- nadają roztworowi odczyn zasadowy. ($pH > 7$).

4.2. Hydroliza soli słabych zasad i mocnych kwasów

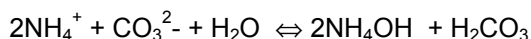
W wyniku hydrolizy tego typu soli odczyn roztworu staje się kwaśny ($pH < 7$). Jako przykład podaje się hydrolizę chlorku amonu NH_4Cl .



Tworzący się w wyniku hydrolizy wodorotlenek amonu jest słabą zasadą, a więc słabo zdysocjowaną na jony. Natomiast HCl jest silnie zdysocjowanym na jony kwasem i znajdujące się w roztworze jony H^+ nadają mu odczyn kwaśny.

4.3. Hydroliza soli słabych kwasów i słabych zasad

Sole słabych kwasów i słabych zasad w roztworze wodnym ulegają hydrolizie, a odczyn wodnych roztworów tych soli będzie słabo kwaśny lub słabo zasadowy zależnie od tego, który z utworzonych elektrolitów, kwas czy zasada, jest mocniejszy (w większym stopniu zdysocjowany). Jako przykład omówiona zostanie reakcja hydrolizy węglanu amonu.



Małe wartości stałych dysocjacji tworzącego się wodorotlenku amonu i kwasu węglowego powodują powstanie znacznej ilości obu tych związków w roztworze (są one w małym stopniu zdysocjowane na jony).

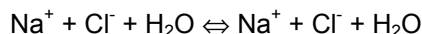
$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,47 \cdot 10^{-7}$$

Wartość stałej dysocjacji wodorotlenku amonu jest większa od stałej dysocjacji kwasu węglowego, a więc reakcja hydrolizy węglanu amonu ma charakter słabo alkaliczny.

4.4. Sole mocnych kwasów i mocnych zasad

Sole tej grupy nie ulegają hydrolizie, a ich roztwory wykazują odczyn obojętny ($pH = 7$). Spróbujmy wg poprzednich reguł podać równanie reakcji chlorku sodu z wodą:



Po prawej i po lewej stronie równania mamy takie same reagenty, stąd wniosek, że sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie hydrolizują.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Ćwiczenie 1. - Określenie pH za pomocą papierków uniwersalnych.

- Sprzęt: - Statyw z probówkami
 Odczynniki: - roztwory: $NaNO_3$, NH_4Cl , $MgCl_2$, $AlCl_3$, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 .
 - papierki uniwersalne

Opis ćwiczenia.

W ćwiczeniu tym należy określić pH poszczególnych roztworów za pomocą papierków uniwersalnych. W tym celu należy nalać do próbek po 1 cm³ odpowiednich soli. Następnie roztworami tymi kolejno zwilżyć papierki uniwersalne i barwę jego porównać ze skalą barw wskaźnika uniwersalnego, podającego pH z dokładnością do 1.

Ćwiczenie 2. - Pomiar pH za pomocą pH-metru.

Sprzęt: - pH-metr
- elektroda uniwersalna (szklano - kalomelowa)
- zlewki

Odczynniki: - roztwory soli jak w ćw.1.
- wzorcowe roztwory buforowe

Opis ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest pomiar pH soli metodą dokładniejszą, za pomocą potencjometru (pH-metru). Metoda pomiaru potencjometrycznego polega na mierzeniu zmian potencjału elektrod zwanych wskaźnikowymi, w zależności od stężenia jonów wodorowych. Pomiar polega na zmierzeniu różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą wskaźnikową (szklaną) a elektrodą odniesienia (kalomelową) o stałym niezmiennym potencjale. Wartość potencjału elektrody wskaźnikowej jest miarą pH badanego roztworu.

Technika pomiarowa. pH-metr jest przystosowany do współpracy z elektrodą kombinowaną lub z zestawem elektrod do pomiaru pH złożonego z elektrody szklanej i elektrody odniesienia. Przed pomiarem przyrząd wraz z elektrodami wycechować cecho za pomocą roztworów wzorcowych wskazanych przez asystenta. Po wycechowaniu pH-metru można przystąpić do pomiaru pH badanych roztworów. Każdorazowo przy zmianie roztworu należy opłukiwać dokładnie elektrody wodą destylowaną i osuszyć bibułą. Pomiar pH pojedynczego roztworu powinien trwać ok. 5 minut (ustalenie równowagi jonowej).

Wyniki pomiarów pH oraz reakcje hydrolizy badanych soli zamieścić w tabeli w arkuszu sprawozdania.

Ćwiczenie 3. Reakcje jonowe otrzymywania trudno rozpuszczalnych soli.

Sprzęt: - statyw z próbkami

Odczynniki: - 1M BaCl₂
- 1M Ba(NO₃)₂
- 1M Na₂SO₄
- 1M H₂SO₄

Opis ćwiczenia.

Do dwóch próbek nalać po 1 cm³ BaCl₂, do dwóch następnych po 1cm³ Ba(NO₃)₂. Wytrącić osad BaSO₄ dodając kroplami H₂SO₄ do próbki zawierającej BaCl₂ i następnie Ba(NO₃)₂. Podobnie, w pozostałych próbkach wytrącić osad dodając kroplami Na₂SO₄.

Zapisać zachodzące reakcje w postaci jonowej i cząsteczkowej w odpowiedniej tabeli w arkuszu sprawozdania.

PYTANIA KONTROLNE.

1. Zdefiniować pojęcia: dysocjacja elektrolityczna, stała dysocjacji, stopień dysocjacji.
2. Jaką zależność określa prawo rozcieńczeń Ostwalda?
3. Napisać reakcje powstawania trudno rozpuszczalnych substancji: KI, PbCl₂, Cu(OH)₂ i Ag₂CrO₄ w postaci cząsteczkowej i jonowej.
4. Co to jest hydroliza soli?
5. Które sole ulegają hydrolizie?
6. Jak hydrolizują następujące sole: CrCl₃, K₂CO₃, NaCN, NaNO₃, K₂SO₄, CH₃COONa. Przedstawić ich hydrolizę za pomocą odpowiednich reakcji i określić odczyn tych roztworów.
7. Co to jest iloczyn jonowy wody?
8. Podać definicję pH.
9. Obliczyć pH następujących roztworów:
a) 0,1 m HCN (zakładając, że α = 0,01%)
b) 0,1 m NH₄OH (zakładając, że α = 1%)
10. Obliczyć stężenie H⁺ i OH⁻ w roztworach wodnych o pH równych:
a) pH = 7, b) pH = 4, c) pH = 9

Równowagi w roztworach elektrolitów		
WO rok I	Nazwisko, imię:	Zaliczenie:
Grupa:		
Zespół:		
Data :		

Ćwiczenie 1 i 2 – Określenie pH za pomocą papierków uniwersalnych i pH – metru.

Badana sól	Pomiar pH (papierek uniwersalny)	Pomiar pH (pH - metr)	Reakcje hydrolizy soli i ich odczyn
NaNO ₃			
NH ₄ Cl			NH ₄ Cl + H ₂ O = NH ₄ OH + H ⁺ + Cl ⁻ pH < 7 (kwaśny)
MgCl ₂			
AlCl ₃			
Na ₂ CO ₃			
Na ₂ HPO ₄			

Ćwiczenie 3 – Reakcje jonowe otrzymywania trudno rozpuszczalnych soli.

Substancje Reagujące	Zachodząca reakcja cząsteczkowa i jonowa
BaCl ₂ + H ₂ SO ₄	BaCl ₂ + H ₂ SO ₄ = BaSO ₄ ↓ + 2HCl Ba ²⁺ + 2Cl ⁻ + 2H ⁺ + SO ₄ ²⁻ = BaSO ₄ ↓ + 2H ⁺ + 2Cl ⁻
Ba(NO ₃) ₂ + H ₂ SO ₄	
BaCl ₂ + Na ₂ SO ₄	
Ba(NO ₃) ₄ + Na ₂ SO ₄	

Na odwrocie arkusza wykonać obliczenia zadań 9 i 10 znajdujących się w pytaniach kontrolnych.