

Temat 7. Równowagi jonowe w roztworach słabych elektrolitów, stała dysocjacji, pH

Dysocjacja elektrolitów

W drugiej połowie XIX wieku szwedzki chemik **S.A. Arrhenius** doświadczalnie udowodnił, że substancje chemiczne można podzielić na dwie grupy.

Do grupy I można zaliczyć takie, których roztwory wodne przewodzą prąd elektryczny, a do grupy II te, które w tych samych warunkach praktycznie nie przewodzą prądu. Substancje grupy I nazwał Arrhenius *elektrolitami*, grupę II *nieelektrolitami*.

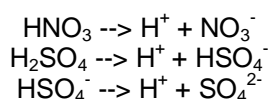
Zdolności przewodzenia prądu elektrycznego przez roztwory wodne elektrolitów, tłumaczył Arrhenius obecnością w nich cząstek zdolnych do przenoszenia ładunków elektrycznych, a więc obdarzonych ładunkami.

Teorię Arrheniusa można ująć ogólnie w postaci czterech podstawowych opartych na doświadczeniu założeniach.

- elektrolity, a więc kwasy, zasady i sole podczas rozpuszczania w wodzie rozpadają się na elementy naładowane elektrycznie, czyli ulegają tzw. *dysocjacji elektrolitycznej*. Elementy te nazwano *jonami*. Jony naładowane dodatnio nazywa się *kationami*, a ujemne *anionami*.
- suma ładunków elektrycznych kationów i anionów, powstających na skutek dysocjacji elektrolitycznej elektrolitów jest zawsze równa zero.
- nieelektrolity tzn. substancje, które w roztworach i w stanie stopionym nie przewodzą prądu elektrycznego, nie ulegają dysocjacji elektrolitycznej.
- właściwości chemiczne jonów różnią się zupełnie od własności obojętnych atomów i cząsteczek

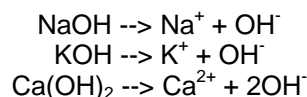
W 1887 r. Arrhenius podał definicję kwasów, zasad i soli.

Kwasami są związki chemiczne, które podczas rozpuszczania w wodzie dysocjują całkowicie lub częściowo na kationy wodorowe i aniony reszt kwasowych. Dysocjację tą można przedstawić następująco:



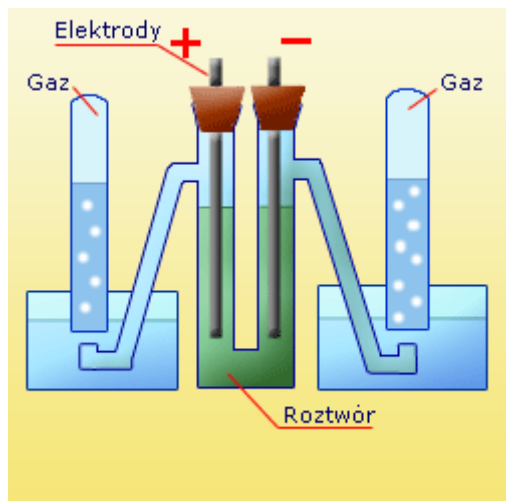
Kwasy takie jak HNO_3 , które w czasie dysocjacji odczepiają jeden kation wodorowy nazywamy *jednoprotonowymi*. Kwasy posiadające w cząsteczkach dwa atomy wodoru zdolne do oddysocjowania w postaci kationów - *dwuprotonowymi*, trzy-, *trójprotonowymi*

Zasady są to związki chemiczne, które podczas rozpuszczania w wodzie dysocjują całkowicie lub częściowo na aniony wodorotlenowe OH^- i kationy metali. A oto równania dysocjacji niektórych zasad.



Sole są produktami reakcji kwasów z zasadami. Związki te w temperaturze pokojowej występują na ogół w stanie stałym, krystalicznym i mają budowę jonową, czyli składającą się z kationów metali lub kationu amonowego i anionów reszt kwasowych. Proces rozpuszczania soli w wodzie polega zatem na przechodzeniu do roztworu istniejących już w kryształach kationów i anionów. Jonowa budowa soli tłumaczy również zdolności przewodzenia prądu przez stopione sole.

Stopień dysocjacji



Rys. 1 Przewodzenie prądu przez roztwory elektrolitów

Badania jakie prowadzono nad elektrolitami wykazały, że mimo takiego samego stężenia molowego różnych elektrolitów w roztworze, różnią się one zdolnością przewodzenia prądu elektrycznego. Za przykład może nam posłużyć badanie zdolności przewodzenia prądu elektrycznego przez roztwory kwasu HCl i kwasu octowego (CH_3COOH). Do badania możemy wykorzystać zestaw przedstawiony na rys.1 z tą różnicą, gdzie w obwód włączony jest miliamperomierz. Porównujemy wartości natężeń prądów płynących w obwodzie. Tak przeprowadzone badanie wykazuje, że przez roztwór kwasu octowego płynie prąd o znacznie mniejszym natężeniu niż w roztworze HCl. Dowodzi to, że w roztworze kwasu octowego znajduje się znacznie mniej nośników prądu elektrycznego, którymi są jony. A to oznacza, że w roztworze kwasu octowego dysocjacji uległa znacznie mniejsza ilość cząsteczek. Takie elektrolity, które w roztworach wodnych dobrze przewodzą prąd elektryczny noszą nazwę elektrolitów mocnych a elektrolity, które przy tym samym stężeniu do elektrolitów mocnych wykazują znacznie słabsze przewodnictwo elektryczne nazywane są elektrolitami słabymi.

Do elektrolitów mocnych należą prawie *wszystkie sole oraz niektóre kwasy i zasady* (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , KOH). *Elektrolitami słabymi są; kwasy - HF, HNO_2 , H_2S , CH_3COOH , H_2CO_3 , zasady - $\text{Cu}(\text{OH})_2$, NH_4OH .*

Wielkością opisującą w sposób ilościowy dysocjację elektrolitów w roztworze jest stopień dysocjacji. Pojęcie to po raz pierwszy wprowadził Arrhenius i jest ono często wykorzystywane do porównywania mocy elektrolitów.

Stopień dysocjacji elektrolitu określa się stosunkiem liczby moli cząsteczek zdysocjowanych na jony do liczby moli cząsteczek substancji rozpuszczonej.

$$\alpha = \frac{n_z \cdot 100\%}{n_w}$$

gdzie: (α) - stopień dysocjacji, x - liczba moli cząsteczek zdysocjowanych na jony, n - liczba moli cząsteczek substancji rozpuszczonej

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
- od stężenia roztworu
- nieznacznie od temperatury
- od obecności innych elektrolitów w roztworze

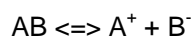
Rodzaj elektrolitu. Podstawowym czynnikiem decydującym o wartości stopnia dysocjacji jest siła wiązania w cząsteczce, która podlega dysocjacji. Przykładem może być cząsteczka HF. Mimo że wiązanie H-F jest znacznie bardziej polarne jak wiązanie H-Cl, HF jest słabym elektrolitem a HCl jest mocnym elektrolitem. Częściowo odpowiedzialne za to jest bardzo silne wiązanie H-F, w wyniku czego wodór oddziela się z trudnością.

Rodzaj rozpuszczalnika. Zmiana rozpuszczalnika może w sposób znaczący wpłynąć na wartość stopnia dysocjacji. Na przykład, w porównywalnych warunkach, HCl w wodzie jest w 100% zdysocjowany, a w benzenie dysocjacja HCl jest mniejsza niż 1%.

Stężenie roztworu. Pomiary wykazały, że stopień dysocjacji wzrasta z rozcieńczeniem elektrolitu i w roztworach bardzo rozcieńczonych wszystkie elektrolity wykazują stopień dysocjacji zbliżony do jedności, tzn. niemal wszystkie cząsteczki lub zgrupowania jonów substancji rozpuszczonej ulegają zdysocjowaniu na jony.

Stała dysocjacji

Dysocjację słabych elektrolitów można traktować jako odwracalną reakcję chemiczną. Słaby elektrolit, o wzorze ogólnym AB, ulega w roztworze wodnym dysocjacji według równania:



W stanie równowagi równanie można wyrazić zależnością:

$$K_c = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

gdzie:

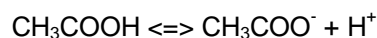
K_c - nosi nazwę stałej dysocjacji,

$[A^+]$, $[B^-]$ - stężenia molowe jonów

$[AB]$ - stężenie molowe cząsteczek niezdisocjowanych

Stała K_c jest wielkością praktycznie biorąc stałą w określonej temperaturze, niezależną od stężenia. Dlatego może służyć jako miara mocy elektrolitów. Im elektrolit jest mocniejszy, tym wartość stałej K_c jest większa.

Przykład dla kwasu octowego CH_3COOH , który jak wiemy jest zaliczany do słabych kwasów.



$$K_c = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Odpowiednio dla elektrolitu mocnego wartość $K_c > 1$. Przyjęto umownie, że dla elektrolitów słabych wartości K_c wynoszą odpowiednio - $10^{-7} < K_c < 10^{-3}$.

Związek pomiędzy stopniem dysocjacji a stałą dysocjacji ujmuje ogólnie tzw. **prawo rozcieńczeń Oswalda**

$$K_c = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

gdzie c - molowe stężenie wyjściowe $[\text{mol/dm}^3]$

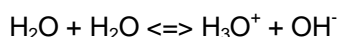
Dla elektrolitów słabych wartość stopnia dysocjacji jest bardzo mała. Wtedy wynik odejmowania $[1 - \alpha]$ jest bliskie 1 i możemy zapisać:

$$K_c = c\alpha^2$$

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 Oswalda słuszne jest jedynie w przypadku roztworów elektrolitów słabych i bardzo rozcieńczonych.

Aktywność jonów w roztworach. Skala pH

Woda ulega autoprotolizie w/g równania:



Równowaga pomiędzy jonami $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ a niezdysonowaną wodą można wyrazić stałą równowagi

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Ponieważ stężenie czystej wody w wodzie jest wielkością stałą to iloczyn $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ jest również wielkością stałą i nazywany jest *iloczynem jonowym wody K_w* .

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$

W temperaturze 298,15°K stężenie jonów hydroniowych w czystej wodzie jest równe stężeniu jonów wodorotlenowych i wynosi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Podobnie jak w czystej wodzie, również we wszystkich roztworach obojętnych $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$. W roztworach kwaśnych $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ a w roztworach zasadowych $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$. Posługiwanie się tak małymi stężeniami jest niewygodne w zapisach i obliczeniach. Dlatego przyjęto wyrażać aktywność jonów wodorowych w roztworze w tzw. **skali pH**.

pH definiujemy jako ujemny logarytm dziesiętny z wartości liczbowej stężenia jonów hydroniowych

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

analogicznie

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Roztwory, których pH jest niższe od 7 mają odczyn kwaśny, tym bardziej kwaśny, im niższe jest pH roztworu, np. roztwór o pH = 1 ma w jednostce objętości 1000 razy więcej jonów wodorowych niż roztwór o pH = 4.

Roztwory, których pH jest wyższe od 7 mają odczyn zasadowy, tym bardziej zasadowy im wyższe jest pH roztworu.

Skala pH obejmuje roztwory od pH = 0 do roztworów silnie alkalicznych o pH = 14. W roztworach obojętnych pH = 7.

pH	0	3	7	11	14
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol/dm ³	10^0	10^{-3}	10^{-7}	10^{-11}	10^{-14}

Przykłady zadań

• Przykład 1

Jaka jest wartość wykładnika stężenia jonów hydroniowych w roztworze, w którym stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³? Jaki jest odczyn roztworu?

Rozwiązanie Do obliczenia pH korzystamy ze wzoru $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3 \cdot 10^{-8}) = 7,52$$

Odpowiedź Odczyn roztworu jest zasadowy, ponieważ $\text{pH} > 7,00$

• Przykład 2

Jakie jest stężenie molowe kwasu, jeżeli wykładnik stężenia jonów wodorowych $\text{pH} = 1,60$?
Uwaga - dysocjacja kwasu jest pełna

Rozwiązanie

Sposób 1 - wykorzystanie wzoru $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,60$

Korzystając z tablic logarytmicznych lub kalkulatora odczytamy że,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Sposób 2 - korzystamy z zależności $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,6} = 10^{(-2+0,4)} = 10^{0,4} \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Odpowiedź Roztwór kwasu jest 0,025 molowy

• Przykład 3

Obliczyć stężenie jonów wodorowych i pH roztworu 0,1 molowego kwasu octowego, jeżeli wartość stałej dysocjacji kwasu wynosi $K_c = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Rozwiązanie Do obliczenia stężenia jonów wodorowych korzystamy z równania na stałą dysocjacji kwasu octowego.

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

W stanie równowagi $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$

oraz $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (c-x)$

stąd

$$K_c = x^2 / (c-x)$$

ponieważ x jest w porównaniu z c bardzo małe to możemy zapisać że, $(c-x) = c$
wtedy

$$K_c = x^2 / c$$

Po wstawieniu danych, przekształceniu i obliczeniu otrzymamy że $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³

Odpowiedź $\text{pH} = -\log(1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87$