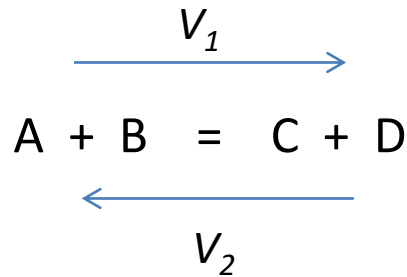


Równowagi w roztworach wodnych

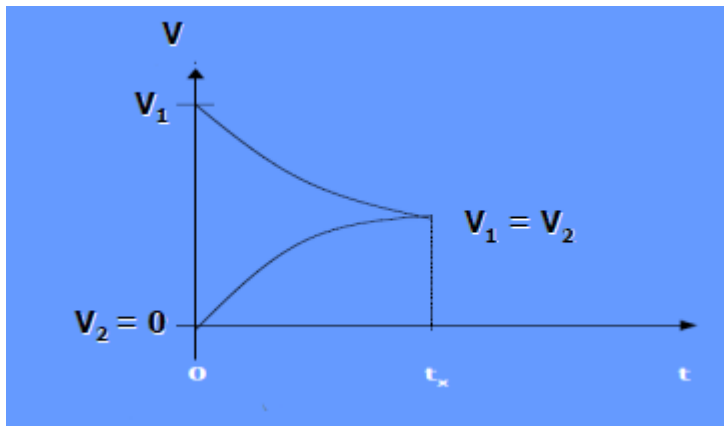
- Stan i stała równowagi reakcji chemicznej ogólnie
- Roztwory, rozpuszczalność, rodzaje stężeń, iloczyn rozpuszczalności
- Reakcje dysocjacji
- Stopień dysocjacji
- Prawo rozcieńczeń Ostwalda
- Autodysocjacja wody
- pH roztworów

Stan i stała równowagi reakcji chemicznej



Szybkości reakcji: $v_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B$ $v_2 = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$

W stanie równowagi reakcji: $v_1 = v_2$ czyli $k_1 \cdot c_A \cdot c_B = k_2 \cdot c_C \cdot c_D$



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K$$

K - stała równowagi reakcji

Stan i stała równowagi reakcji chemicznej

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \text{const.}$$

Stała równowagi reakcji chemicznej (K) jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danej reakcji i zależną tylko od temperatury.

albo inaczej:

W stanie równowagi chemicznej stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń molowych substratów reakcji jest w danej temperaturze, dla danej reakcji wielkością stałą. Jest to prawo działania mas Guldberga i Waagego (1867).

w konsekwencji:

Dodanie, lub usunięcie z układu reagenta spowoduje zmianę stężenia pozostałych, tak aby przywrócić stan równowagi. Podobnie jest ze zmianami ciśnienia dla reakcji przebiegających w fazie gazowej. Jest to reguła przekory Le Chateliera.

Stan i stała równowagi reakcji chemicznej

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \text{const.}$$

Stała równowagi reakcji chemicznej (K) jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danej reakcji i zależną tylko od temperatury.

albo inaczej:

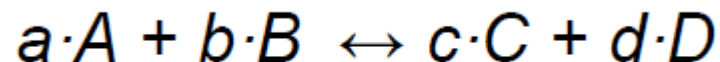
W stanie równowagi chemicznej stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń molowych substratów reakcji jest w danej temperaturze, dla danej reakcji wielkością stałą. Jest to prawo działania mas Guldberga i Waagego (1867).

w konsekwencji:

Dodanie, lub usunięcie z układu reagenta spowoduje zmianę stężenia pozostałych, tak aby przywrócić stan równowagi. Podobnie jest ze zmianami ciśnienia dla reakcji przebiegających w fazie gazowej. Jest to reguła przekory Le Chateliera.

Stan i stała równowagi reakcji chemicznej

Oczywiście dla reakcji:



Stała równowagi wynosi:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

gdzie: a, b, c, d – współczynniki stechiometryczne reakcji,
a [X] – stężenie molowe reagenta

Prawo działania mas i stała równowagi chemicznej odnoszą się do wszystkich reakcji odwracalnych, np. **reakcji dysocjacji jonowej soli, kwasów i zasad**, reakcji powstawania **związków kompleksowych** i in.

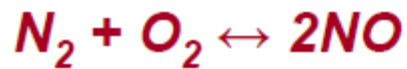
Na następnym przeźroczu przykład obliczeń ze stała równowagi reakcji



Stan i stała równowagi reakcji chemicznej

Zadanie:

Zbadaj wpływ zmiany stężenia jednego ze substratów na stan równowagi (ilość produktu) dla reakcji syntezy tlenku azotu(II)



$$T=2400^\circ\text{C} = \text{const.}, \quad K_c = 4 \cdot 10^{-3} = \text{const.}$$

$N_2 : O_2 = 1:1$ x - stężenie NO	$N_2 : O_2 = 4:1$ y - stężenie NO
$K = \frac{[NO]^2}{[O_2][N_2]}$	$K = \frac{[NO]^2}{[O_2][N_2]}$
$4 \cdot 10^{-3} = \frac{[x]^2}{[1 - \frac{x}{2}][1 - \frac{x}{2}]}$	$4 \cdot 10^{-3} = \frac{[y]^2}{[4 - \frac{y}{2}][1 - \frac{y}{2}]}$
$X = 0,03$	$y = 0,05$

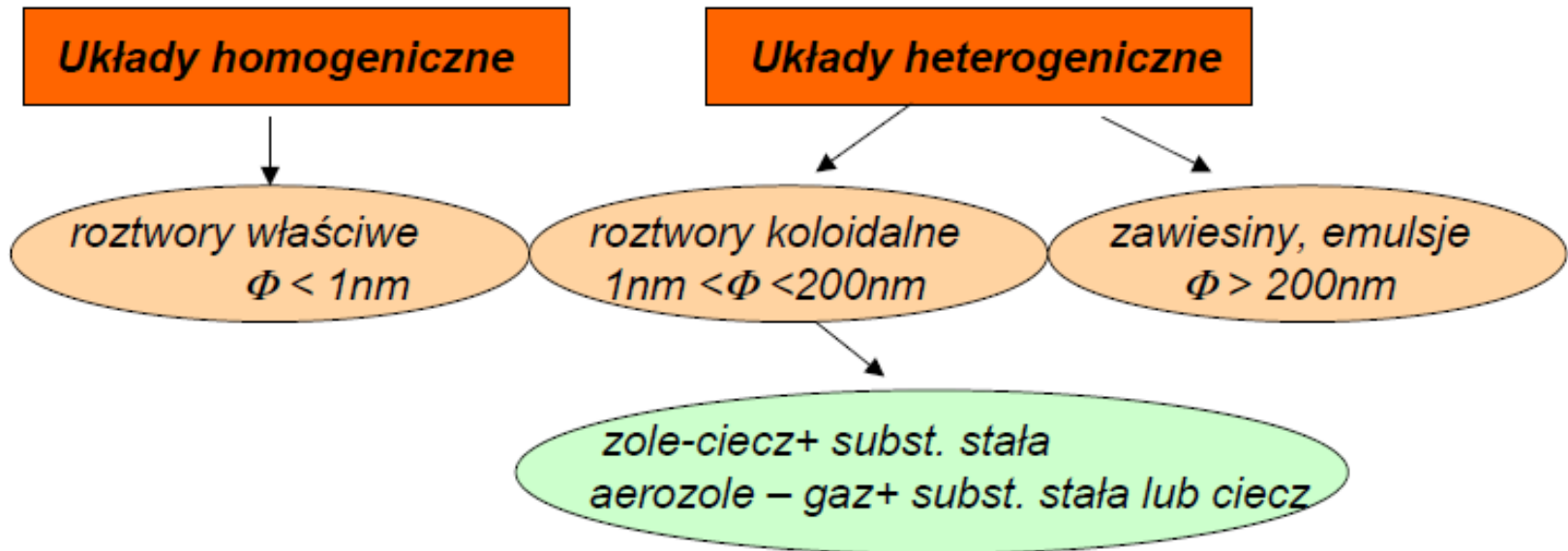
Wniosek:

Wzrost stężenia jednego z substratów (np. tańszego) powoduje przesunięcie równowagi w kierunku syntezy produktu (z lewa na prawo) – tym samym zwiększenie wydajność reakcji

Roztwory

Roztworem nazywamy jednorodny układ, złożony z **rozpuszczalnika** i **fazy rozpuszczonej** (**układ dyspersyjny**, złożony z fazy dyspersyjnej (rozpuszczalnika) i fazy zdyspergowanej (substancji rozpuszczonej)).

- Roztwory wodne i niewodne (woda, aceton, etanol)
- Roztwory elektrolitów i nieelektrolitów



Roztwory wodne

Roztwory wodne:

- roztwory elektrolitów – substancja rozpuszczona w postaci jonów
- roztwory nieelektrolitów – substancja rozpuszczona to cząsteczki elektrycznie obojętne (związki organiczne, tlenki i wodoroki nie reagujące z wodą)

Proces rozpuszczania:

Etap I - proces endotermiczny ($-C_I$):

- pokonanie sił spójności między cząsteczkami substancji rozpuszczanej,
- pokonanie sił spójności między cząsteczkami rozpuszczalnika.

Etap II - proces egzotermiczny ($+C_{II}$):

- **solwatacja** – przyłączanie polarnych cząsteczek rozpuszczalnika do jonów lub cząsteczek substancji rozpuszczonej
- **hydratacja** – **solwatacja** w roztworach wodnych

Roztwory wodne

Rozpuszczanie kryształów o wiązaniach jonowych

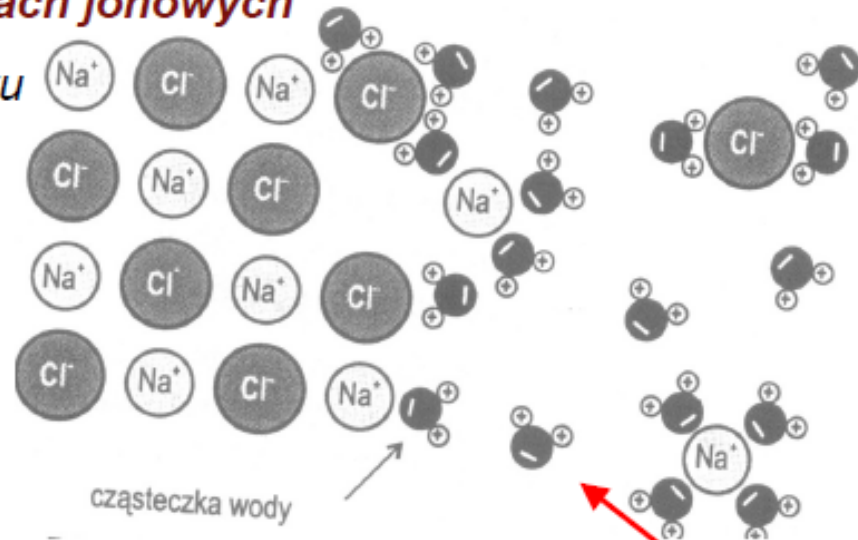
Oddziaływania między jonami w ośrodku o przenikalności dielektrycznej ϵ_r :

$$F = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

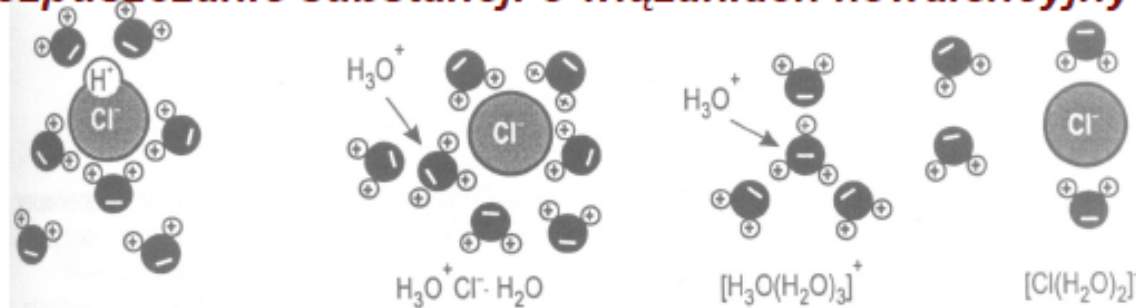
Woda: $\epsilon_r = 80$ (25°C)

Alkohol: $\epsilon_r = 26$

Benzen: $\epsilon_r = 2,3$



Rozpuszczanie substancji o wiązaniach kowalencyjnych



cząsteczka HCl (gaz) - stadium pośrednie - roztwór

proces
egzotermiczny
 $-C_I + C_{II} > 0$

Roztwory wodne

Rozpuszczanie – jest procesem odwracalnym, można odzyskać rozpuszczoną substancję przez odparowanie rozpuszczalnika.

Rozpuszczalność ciał stałych na ogół wzrasta z temperaturą, rozpuszczalność gazów – maleje z temperaturą.

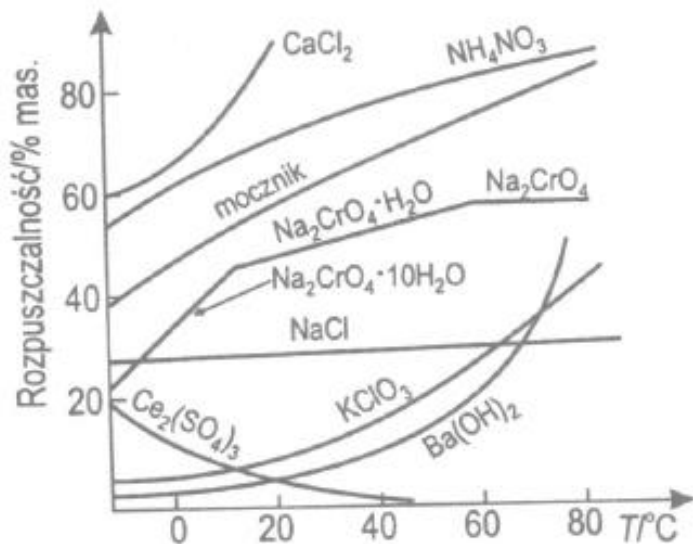
Roztworzenie - przejście substancji stałej do roztworu w wyniku reakcji chemicznej, zwykle nie jest procesem odwracalnym, np. $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$

Rozpuszczalność – masa substancji rozpuszczonej (wyrażona w gramach), rozpuszczona w 100 g rozpuszczalnika ($T, p = \text{const.}$), potrzebna do utworzenia roztworu nasyconego.

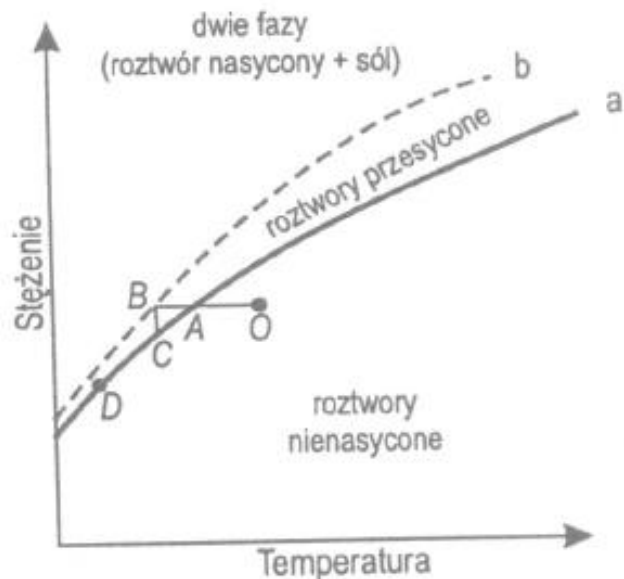
Roztwór nasycony – roztwór zawierający maksymalną ilość substancji rozpuszczonej (dla T i $p = \text{const.}$) - stan równowagi dynamicznej między szybkością rozpuszczania i szybkością wydzielania się substancji rozpuszczonej.

Roztwór przesycony – roztwór zawierający nadmiar substancji rozpuszczonej, która nie krystalizuje z powodu braku zarodków krystalizacji (równowaga pozorna)

Roztwory wodne - rozpuszczalność



Rozpuszczalność = $f(T)$



Rozpuszczalność + krystalizacja

Krzywa a – rozpuszczalność, krzywa b – maksymalne przesylenie równowaga pozorna – między a i b; OA – ochładzanie roztworu nienasyconego; A – stan nasycenia; AB – przesylenie (zamiast AC); B – maksymalne przesylenie

Roztwory wodne - stężenie roztworów

Stężenie roztworu – stosunek ilości substancji rozpuszczonej do ilości rozpuszczalnika lub roztworu

Stężenie procentowe masowe

$$C_p = \frac{m_s}{m_r} 100\% = \frac{m_s}{m_s + m_{\text{rozp.}}} 100\%$$

m_s – masa subst. rozpuszczonej, [g], [kg]

m_r – masa roztworu [g], [kg]

m_{rozp} – masa rozpuszczalnika, [g], [kg]

Stężenie procentowe objętościowe

$$C_p = \frac{V_s}{V_r} 100\% = \frac{V_s}{V_s + V_{\text{rozp.}}} 100\%$$

V_s – obj. subst. rozpuszczonej [cm³],[dcm³]

V_r – obj. roztworu [cm³], [dcm³]

V_{rozp} – obj. rozpuszczalnika [cm³], [dcm³]

Stężenie molowe

$$C_M = \frac{n_s}{V_r} = \frac{m_s}{M_s \cdot V_r} [\text{mol} / \text{dcm}^3]$$

m_s – masa subst. rozpuszczonej [g]

n_s – liczba moli subst. rozpuszczonej [mol]

V_r – obj. roztworu [dcm³]

M_s – masa molowa subst. rozpuszczonej [g/mol]

Roztwory wodne - stężenie roztworów

Stężenie molarne

$$C_m = \frac{n_s}{m_r} = \frac{m_s}{M_s \cdot m_r} [\text{mol} / \text{kg}]$$

m_s – masa subst. rozpuszczonej, [g]
 n_s – liczba moli subst. rozpuszczonej, [mol]
 m_r – masa rozpuszczalnika, [kg]
 M_s – masa molowa subst. rozpuszczonej, [g/mol]

Stężenie normalne

$$C_N = \frac{n_G}{V_r} = \frac{m_s}{G_s \cdot V_r} [\text{wal} / \text{dcm}^3]$$

m_s – masa subst. rozpuszczonej [g]
 n_G – liczba gramorównoważników subst. rozpuszczonej [wal]
 V_r – objętość roztworu [dcm³]
 G_s – gramorównoważnik subst. rozpuszczonej [g/wal]

Ułamek molowy

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad X_A + X_B = 1$$
$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

X_A – względna zawartość substancji A
 X_B – względna zawartość substancji B
 n_A – liczba moli substancji A
 n_B – liczba moli substancji B

Roztwory wodne

Własności/zjawiska związane z roztworami

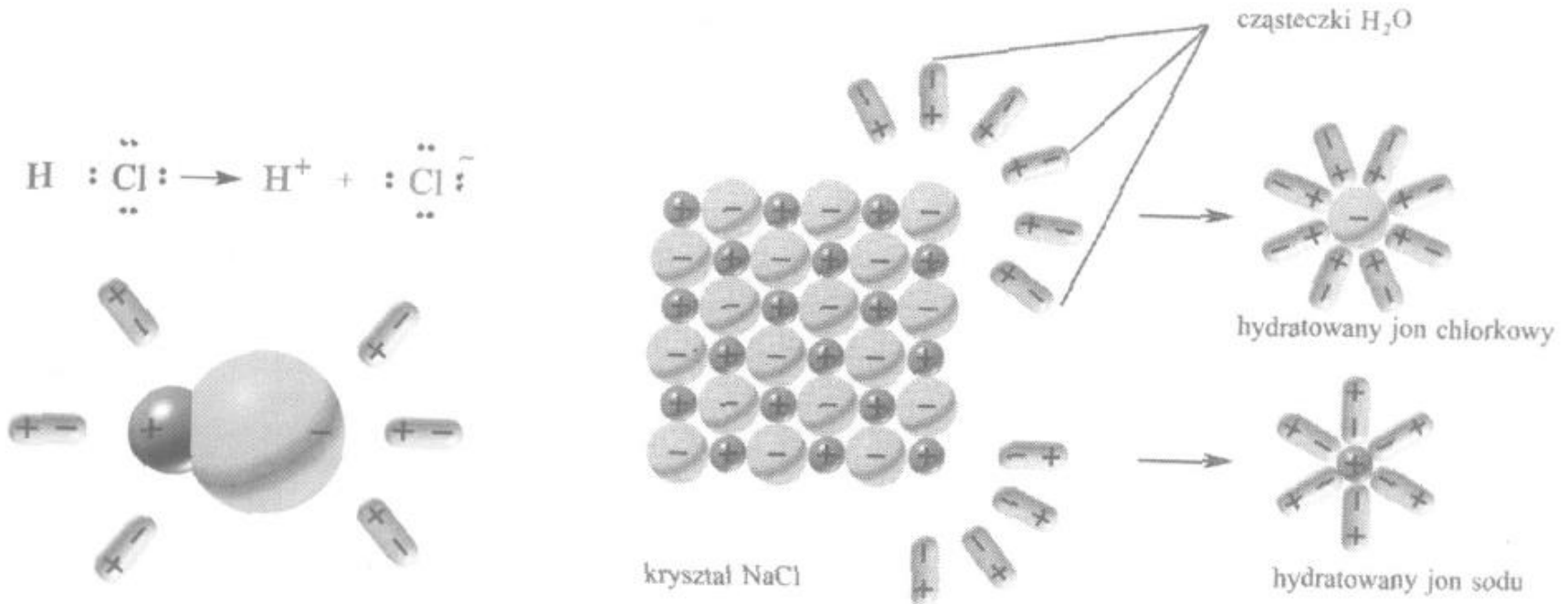
1. Prężność par nad roztworem
2. Temperatura wrzenia i krzepnięcia
3. Dyfuzja w roztworach
4. Osmoza
5. Dysocjacja elektrolityczna
6. Aktywność jonów
7. Stała dysocjacji elektrolitycznej
8. Hydroliza
9. Rozpuszczalność

} Właściwości
koligatywne

Dysocjacja elektrolityczna

Dysocjacja elektrolityczna – proces rozpadu substancji na jony pod wpływem rozpuszczalnika.

Elektrolity – substancje, które podczas rozpuszczania rozpadają się na jony. W wodzie najlepiej dysocjują substancje o wiązaniach jonowych i kowalencyjnych spolaryzowanych.

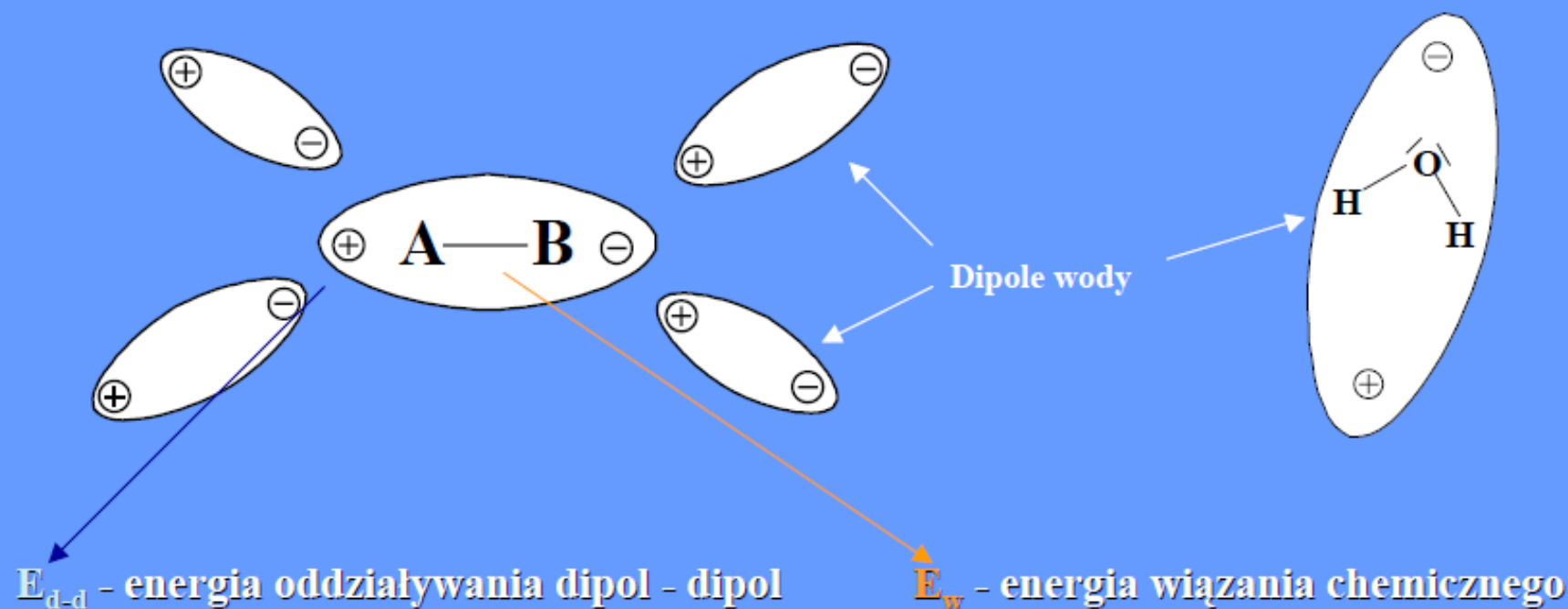


związki kowalencyjne

związki jonowe

Reakcje dysocjacji elektrolitycznej:

- Jaka jest rola wody w procesie dysocjacji elektrolitycznej?



$E_{d-d} < E_w \Rightarrow$ Nieelektrolity: Cl_2, N_2, benzen

$E_{d-d} > E_w \Rightarrow$ **Elektrolity mocne:** $NaCl, H_2SO_4, KOH$

$E_{d-d} = E_w \Rightarrow$ **Elektrolity słabe:** H_2SO_3, H_2CO_3, NH_4OH

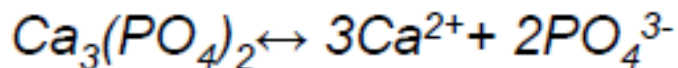
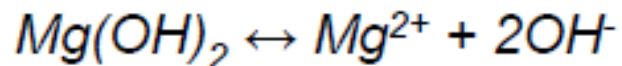
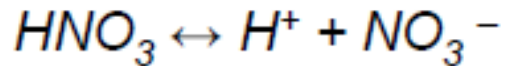
TABELA ROZPUSTCZALNOŚCI WODOROTLENKÓW I SOLI

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻	○	○	○	△	△	○	★	★	☆	☆	★	☆	★	☆	☆	★	★	☆	★
Cl ⁻	○	○	○	○	○	○	☆	○	☆	○	●	○	●	○	●	●	●	○	●
Br ⁻	○	○	○	○	○	○	★	△	△	—	●	○	●	○	●	●	●	○	●
I ⁻	○	○	○	○	○	○	★	★	★	★	—	★	●	○	●	●	—	○	●
S ²⁻	○	○	○	△	△	○	★	★	★	★	★	★	★	☆	★	★	★	☆	★
SO ₃ ²⁻	○	○	○	○	☆	☆	☆	☆	☆	△	—	○	★	△	☆	★	—	☆	●
SO ₄ ²⁻	○	○	○	○	△	☆	△	○	☆	○	●	○	●	○	●	●	●	○	●
NO ₃ ⁻	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	●	○	○	●	○	○	●
CO ₃ ²⁻	○	○	○	☆	☆	☆	★	★	☆	☆	★	★	★	☆	★	☆	★	☆	★
PO ₄ ³⁻	○	○	○	☆	☆	☆	★	☆	☆	☆	★	☆	★	☆	☆	☆	★	☆	★
SiO ₃ ²⁻	○	○	○	☆	☆	☆	★	☆	☆	☆	★	☆	★	☆	★	★	★	☆	★
MnO ₄ ⁻	●	●	●	●	●	●	●	—	●	●	●	—	●	●	—	●	●	●	●
CrO ₄ ²⁻	●	●	●	●	△	★	★	★	★	★	★	★	★	★	★	○	○	☆	★
CH ₃ COO ⁻	○	○	○	○	○	○	☆	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●
C ₂ O ₄ ²⁻	○	○	○	△	☆	☆	☆	☆	☆	☆	★	☆	★	☆	△	★	○	○	○



Dysocjacja elektrolityczna - stopień dysocjacji

Sól
Kwas
Zasada



W roztworze panuje równowaga między cząsteczkami niezdysonowanymi i jonami.

Stopień dysocjacji – stosunek liczby cząsteczek N (moli cząsteczek n) rozpadających się na jony do ogólnej liczby cząsteczek (moli cząsteczek) wprowadzonych do roztworu.

$$\alpha = \frac{N_{zd}}{N_0} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{n_{zd}}{n_0} \cdot 100\%$$

$$0 < \alpha < 1$$

$$0\% < \alpha < 100\%$$

Stopień dysocjacji α zależy od:

- rodzaju elektrolitu
- stężenia roztworu (α wzrasta z rozcieńczeniem roztworu)
- temperatury (wzrasta ze wzrostem)
- obecności innych substancji w roztworze

Dysocjacja elektrolityczna – moc elektrolitów

Elektrolity mocne ($\alpha \approx 100\%$):

- część kwasów nieorganicznych, np. HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄,
- wodorotlenki litowców i berylowców (z wyjątkiem Be(OH)₂ i Mg(OH)₂),
- prawie wszystkie rozpuszczalne sole (wyjątek: niektóre sole rtęci, kadmu i cynku).

Elektrolity słabe ($\alpha =$ kilka%):

- część kwasów nieorganicznych, np. H₂S, HCN, H₂CO₃, H₂SO₃, H₃BO₃,
- część wodorotlenków nieorganicznych, np. NH₄OH, większość wodorotlenków metali II- i III- wartościowych,
- większość kwasów organicznych, np. CH₃COOH, HCOOH.

Elektrolity średniej mocy:

- H₃PO₄, H₃AsO₄, Mg(OH)₂.

Stale dysocjacji, stopnie dysocjacji, pH roztworu

Związek	Stała dysocjacji	Stężenie [mol/dm ³]	Stopnie dysocjacji [%]				pH
			α_1	α_2	α_3	α_4	
NH ₃	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	10	0,13	-	-	-	12,1
		1	0,42	-	-	-	11,6
		0,1	1,3	-	-	-	11,1
		0,01	4,15	-	-	-	10,6
H ₂ S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 10^{-14}$	0,1	0,077	0,001	-	-	4,1
		0,01	0,24	0,002	-	-	4,6
		0,001	0,77	0,001	-	-	5,1
H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	0,1	32,8	0,14	-	-	1,5
		0,01	70	0,3	-	-	2,2
		0,001	94	0,8	-	-	3,0
H ₂ SO ₄	$K_1 = 1 \cdot 10^3$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	10	99	3,4	-	-	-1,0
		1	99,9	10	-	-	0
		0,1	100	29	-	-	0,9
		0,01	100	65	-	-	1,8
H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	10	2,7	0,048	0,01	-	0,6
		1	8,3	0,087	0,013	-	1,1
		0,1	23,9	0,16	0,018	-	1,6
		0,01	57	0,33	0,026	-	2,2
H ₃ BO ₃	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	0,5	0,00034	0,010	0,30	-	4,8
		0,1	0,0076	0,015	0,37	-	5,1
		0,01	0,024	0,027	0,49	-	5,6
		0,001	0,076	0,048	0,65	-	6,1
		0,0001	0,24	0,086	0,87	-	6,6
HF	$K = 6,3 \cdot 10^{-4}$	10	0,79	-	-	-	1,1
		5	1,12	-	-	-	1,2
		1	2,48	-	-	-	1,6
		0,1	7,63	-	-	-	2,1
HClO	$K = 5 \cdot 10^{-8}$	0,1	0,07	-	-	-	4,2
		0,01	0,22	-	-	-	4,6
		0,001	0,7	-	-	-	5,2

H ₂ CrO ₄	K ₁ = 1,8·10 ⁻¹ K ₂ = 3,2·10 ⁻⁷	1	34,4	0,096	-	-	0,5
		0,1	71,6	0,21	-	-	1,1
		0,01	95	0,58	-	-	2
H ₄ SiO ₄	K ₁ = 2·10 ⁻¹⁰ K ₂ = 2·10 ⁻¹² K ₃ = 1·10 ⁻¹² K ₄ = 1·10 ⁻¹²	1	0,0014	0,038	1,4	11,1	4,8
		0,1	0,0046	0,067	1,8	12,7	5,4
		0,01	0,014	0,12	2,4	14,5	5,8
HCN	K = 7,5·10 ⁻¹⁰	1	0,0027	-	-	-	4,6
		0,1	0,0087	-	-	-	5
		0,01	0,027	-	-	-	5,6
H ₂ CO ₃	K ₁ = 4,5·10 ⁻⁷ K ₂ = 4,7·10 ⁻¹¹	0,1	0,21	0,047	-	-	3,7
		0,01	0,67	0,084	-	-	4,2
		0,001	2,1	0,15	-	-	4,7
H ₂ C ₂ O ₄ Czyli (COOH) ₂	K ₁ = 5,4·10 ⁻² K ₂ = 5,4·10 ⁻⁵	1	20,7	1,6	-	-	0,7
		0,1	51,3	3,2	-	-	1,3
		0,01	86,2	7,6	-	-	2
HCOOH	K = 1,8·10 ⁻⁴	10	0,42	-	-	-	1,4
		1	1,33	-	-	-	1,9
		0,1	4,15	-	-	-	2,4
		0,01	12,5	-	-	-	2,9
CH ₃ COOH	K = 1,8·10 ⁻⁵	10	0,13	-	-	-	1,9
		1	0,42	-	-	-	2,4
		0,1	1,33	-	-	-	2,9
		0,01	4,15	-	-	-	3,4
		0,001	12,5	-	-	-	3,9

Źródło: „Zbiór zadań z chemii dla szkół ponadgimnazjalnych – zakres rozszerzony” K. M. Pazdro

Dysocjacja elektrolityczna – aktywność jonów

- Mocne elektrolity są dobrymi **przewodnikami prądu**.
- Przepływ prądu związany jest z przepływem masy (jonów).
- Elektrolity nazywane są przewodnikami elektryczności drugiego rodzaju.
- Przewodnictwo maleje ze wzrostem stężenia. Wtedy $\alpha < 100\%$ i dochodzi do oddziaływań elektrostatycznych między jonami różnoimiennymi.

Aktywność jonów - wyraża „efektywne” stężenie jonu, np. w przewodzeniu prądu

$$a = f \cdot C$$

f – współczynnik aktywności

C – stężenie roztworu

a – wyznaczone jest doświadczalnie na podstawie przewodnictwa ($a < \alpha$, $f < 1$). $f=1$ – dla roztworów o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu.

Co to jest siła jonowa roztworu??

Stała dysocjacji elektrolitycznej

Reakcja dysocjacji w roztworach **słabych elektrolitów** jest odwracalna i ustala się dynamiczna równowaga między cząsteczkami niezdysojowanymi i jonami.



$$K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

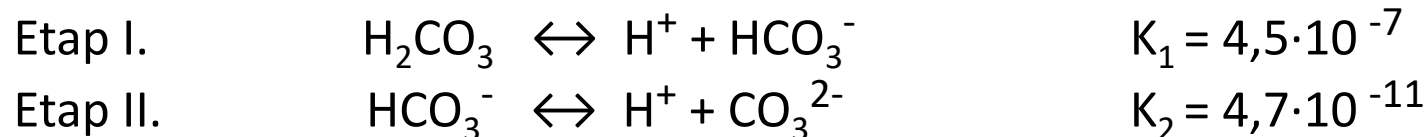
$$K_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Mg(OH)}_2]}$$

Stosunek iloczynu stężeń jonów do stężenia cząsteczek niezdysojowanych (nawet wtedy, gdy równanie wyrażamy w ujęciu Brönsteda) nazywamy **stałą równowagi reakcji dysocjacji** K_d lub krótko – **stałą dysocjacji**.

- **stała dysocjacji** jest miarą mocy słabych elektrolitów
- stała K_d jest charakterystyczna dla danego elektrolitu
- nie zależy od stężenia elektrolitu (nie wyznacza się dla mocnych elektrolitów),
- jej wartość rośnie ze wzrostem temperatury.

Stała dysocjacji elektrolitycznej

Dysocjacja wielostopniowa (np. H_2CO_3 , H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$):



- Dysocjacja w kolejnych etapach dysocjacji słabnie: $K_1 > K_2 > K_3$
- **Elektrolity słabe:** $K < 10^{-4}$
- **Elektrolity średniej mocy:** $10^{-4} < K < 10^{-2}$
- **Elektrolity mocne:** $K > 1$ (nie określa się stałej dysocjacji)

H_2SO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	
H_2SO_4	$K_1 = \text{ok. } 10^3$	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	
HF	$K = 6,3 \cdot 10^{-4}$		
HNO_3	$K = 25$		
H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	$K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3 = 1,4 \cdot 10^{-9}$		
AgOH	$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$		
$\text{NH}_3 (\text{aq})$	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$		
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$		
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$;	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$	$K_3 = 1,4 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$		

Zależność stopnia dysocjacji słabego elektrolitu od stężenia roztworu - prawo rozcieńczeń Ostwalda

Dla słabych elektrolitów, dysocjujących na jeden jon dodatni i jeden ujemny:

$$\text{Stopień dysocjacji: } \alpha = \frac{n_{zd}}{n_0}$$

$n_0 = c$ – stężenie molowe roztworu

$$n_{zd} = \alpha \cdot c$$

$$\alpha \ll 1 \quad K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \approx \alpha^2 \cdot c$$



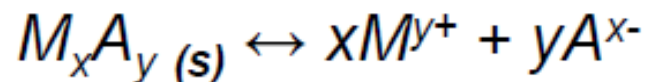
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Wnioski:

- stopień dysocjacji słabych elektrolitów wzrasta wraz ze wzrostem rozcieńczenia roztworu,
- wszystkie roztwory o skrajnie małym rozcieńczeniu są zdysocjowane całkowicie,
- im większa wartość stałej dysocjacji, tym większa wartość stopnia dysocjacji i tym mocniejszy elektrolit.

Rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności

Iloczyn rozpuszczalności określa się dla roztworów nasyconych, pozostających w równowadze z nadmiarem substancji rozpuszczanej. Dla substancji słabo rozpuszczalnej, dysocjującej na jony, ustala się równowaga:



Stała dysocjacji:
$$K_{M_x A_y (s)} = \frac{[M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y}{[M_x A_y]_{(s)}}$$

Ponieważ $[M_x A_y]_{(s)} = \text{const.}$ ← stężeni substancji w fazie stałej

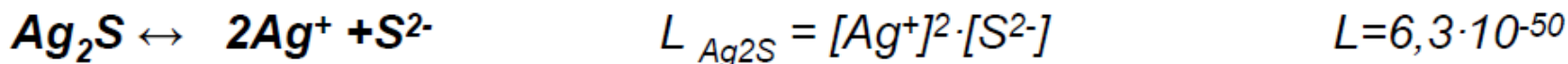
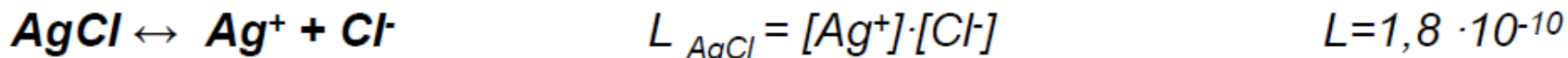
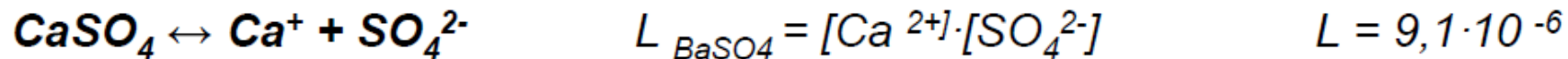
Stałą dysocjacji można zastąpić wyrażeniem:

Iloczyn rozpuszczalności \rightarrow
$$L_{M_x A_y (s)} = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y$$

Iloczyn rozpuszczalności – iloczyn stężeń jonów trudno rozpuszczalnego elektrolitu w jego roztworze nasyconym. Jest on miarą rozpuszczalności substancji w danej temperaturze.

Rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności

Przykłady



Na podstawie L możemy obliczyć rozpuszczalność związku w mol/litr lub w g/100ml: $L_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$ x - stężenie jonów S^{2-}

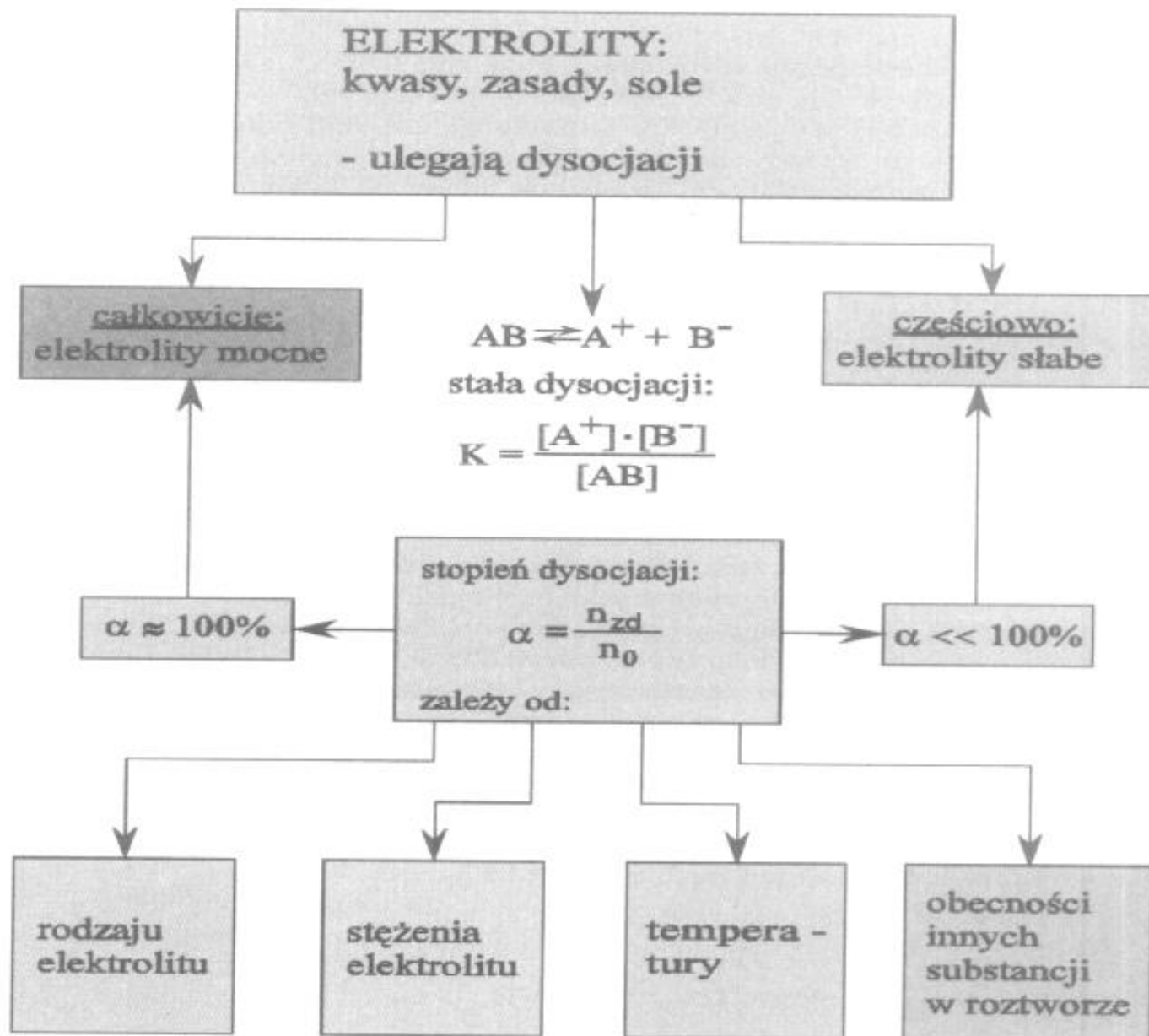
$$x = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} \quad [\text{mol/litr}] \rightarrow x \cdot M/10 \quad [\text{g/100ml}] \quad M - \text{masa molowa } \text{Ag}_2\text{S}$$

Jeżeli: $[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] < L$ – roztwór nienasycony

$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = L$ - roztwór nasycony

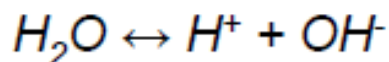
$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] > L$ – z roztworu wytrąca się osad

PODSUMOWANIE

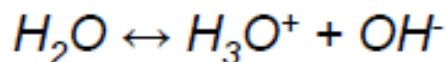


Dysocjacja wody, pH roztworów

Woda jest słabym elektrolitem



lub



Stała dysocjacji:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$[H_2O] = 55,55 \text{ mol/dm}^3$$

$$(1000g = n \cdot M_{H_2O} \quad M_{H_2O} = 18g/mol)$$

Iloczyn jonowy wody:

$$L_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

- roztwór obojętny

- roztwór kwaśny

- roztwór zasadowy

Dysocjacja wody, pH roztworów

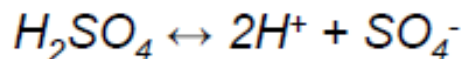
pH (współczynnik Sörensen) – ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych

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

- $pH = 7$ - roztwór obojętny
- $pH < 7$ - roztwór kwaśny
- $pH > 7$ - roztwór zasadowy

Stężenie rzeczywistych elektrolitów: $C_j = f \cdot C_M \cdot \alpha \cdot n$

Przykład:



$$C_M = 0,005; \alpha = 1, f = 1, n = 2$$

$$[H^+] = 0,005 \cdot 1 \cdot 2 = 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$$

$$pH = 2$$

C_M – stężenie molowe

α - stopień dysocjacji

n - liczba jonów powstających z jednej cząsteczki elektrolitu

f – współczynnik aktywności jonów

Skala pH

Małe stężenia podaje się jako ujemny logarytm:

$$\text{pX} = -\log[\text{X}]$$

Jeżeli $\text{X} = \text{H}^+$ to:

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

Dzięki równowadze:



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

nawet w roztworze zasadowym

(np. 0,1M NaOH)

są jony H^+ o stężeniu

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-13}$$

czyli **pH=13**

pH wybranych substancji naturalnych

	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$
1,0 M NaOH	14	1×10^{-14}	1×10^0
0,1 M NaOH	13	1×10^{-13}	1×10^{-1}
Woda wapienna $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12	1×10^{-12}	1×10^{-2}
Amoniak $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11	1×10^{-11}	1×10^{-3}
Boraks	10	1×10^{-10}	1×10^{-4}
Soda Na_2CO_3	9	1×10^{-9}	1×10^{-5}
Woda morska	8	1×10^{-8}	1×10^{-6}
Mleko, krew	7	1×10^{-7}	1×10^{-7}
Deszcz	6	1×10^{-6}	1×10^{-8}
Kawa, banany	5	1×10^{-5}	1×10^{-9}
Pomidory	4	1×10^{-4}	1×10^{-10}
Ocet, Coca-cola!	3	1×10^{-3}	1×10^{-11}
Sok cytrynowy	2	1×10^{-2}	1×10^{-12}
Sok żołądkowy	1	1×10^{-1}	1×10^{-13}
1,0 M HCl	0	1×10^0	1×10^{-14}

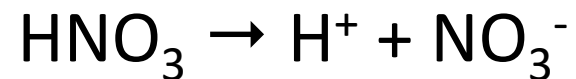
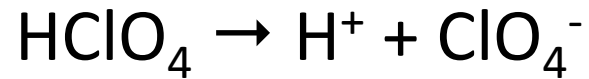
Pytania kontrolne

PYTANIA KONTROLNE

1. Zdefiniować pojęcia: dysocjacja elektrolityczna, stała dysocjacji, stopień dysocjacji.
2. Jaką zależność określa prawo rozcieńczeń Ostwalda?
3. Co to jest hydroliza soli?
4. Które sole ulegają hydrolizie?
5. Co to jest iloczyn jonowy wody?
6. Podać definicję pH.
7. Obliczyć pH następujących roztworów:
 - a) 0,1 M HCN (zakładając, że $\alpha = 0,01\%$),
 - b) 0,1 M NH_4OH (zakładając, że $\alpha = 1\%$).
8. Obliczyć stężenie H^+ i OH^- w roztworach wodnych o pH równych
 - a) pH = 7,
 - b) pH = 4,
 - c) pH = 9.

Jak obliczyć pH?

- Dla mocnych kwasów:



$$\text{pH} = -\log c_{\text{Kw}}$$

Jak obliczyć pH?

- Dla słabych kwasów:



Wzór wyprowadza się na podstawie równania na stałą dysocjacji:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{kw} - [\text{H}^+]}$$

Jak obliczyć pH?

- Dalsze postępowanie zależy od mocy kwasu.
- Dla kwasów słabych: $[H^+] \ll c_{kw}$ czyli $c_{kw}/K_a > 400$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{kw}}$$

$$[H^+]^2 = K_a \cdot c_{kw}$$

$$pH = -\log \sqrt{K_a \cdot c_{kw}}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_a - \frac{1}{2} \log c_{kw}$$

Jak obliczyć pH?

- Dla kwasów średniej mocy:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{kw} - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot c_{kw} = 0$$

- Stężenie jonów H^+ otrzyma się po rozwiązaniu równania kwadratowego (jeden z pierwiastków tego równania nie posiada sensu fizycznego)

Przykłady obliczania pH roztworów

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:

$$C = C \cdot \alpha \cdot n \quad (\text{VIII})$$

gdzie:

C – stężenia molowe elektrolitu

α – stopień dysocjacji

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



zatem (korzystając ze wzoru VIII):

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

czyli:

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

Odpowiedź: pH roztworu wynosi 3.

Przykłady obliczania pH roztworów

Przykład 2.

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

Rozwiązanie:



Stężenie jonów wodorotlenowych (obliczone na podstawie wzoru VIII) wynosi:

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

Korzystając ze wzoru na iloczyn jonowy wody (wzór V) obliczamy stężenie jonów wodorowych $[\text{H}^+]$

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

stąd:

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

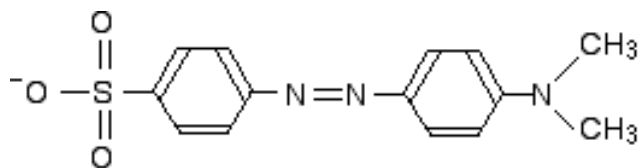
Odpowiedź: pH roztworu roztworu wodorotlenku magnezu wynosi 11.

Jak zmierzyć pH?

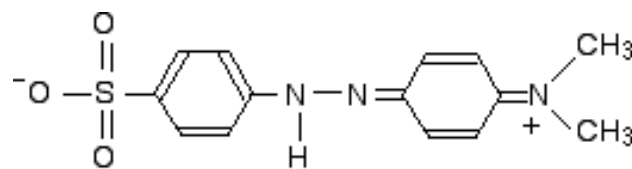
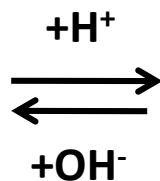
- Wskaźniki – to słabe kwasy/zasady, które przy określonej wartości pH odszczepiają/przyłączają jony wodorowe, co powoduje zmianę ich struktury, a tym samym zmianę barwy.

Jak zmierzyć pH?

- Oranz metylowy

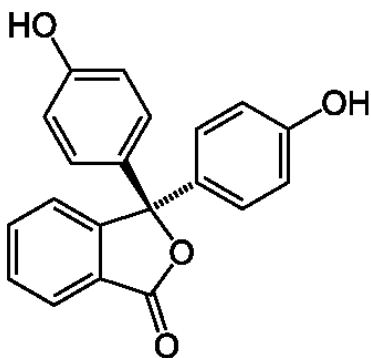


Forma żółta

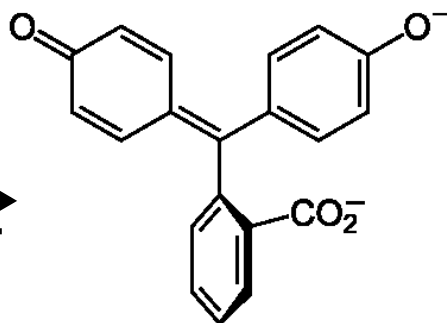
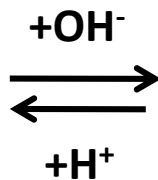


Forma czerwona

- Fenoloftaleina



Forma bezbarwna

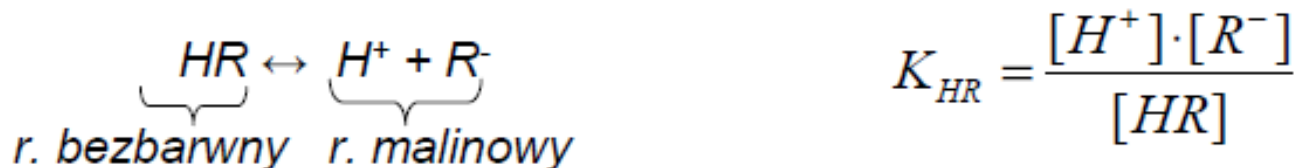


Forma malinowa

Wskaźniki kwasowo - zasadowe

Wskaźniki (indykatory) – słabo zdysocjowane kwasy lub zasady organiczne, których jony wykazują odmienne zabarwienie niż niezdisocjowane cząsteczki.

Np. fenoloftaleina: niezdisocjowane cząsteczki są bezbarwne, aniony R^- są malinowe.



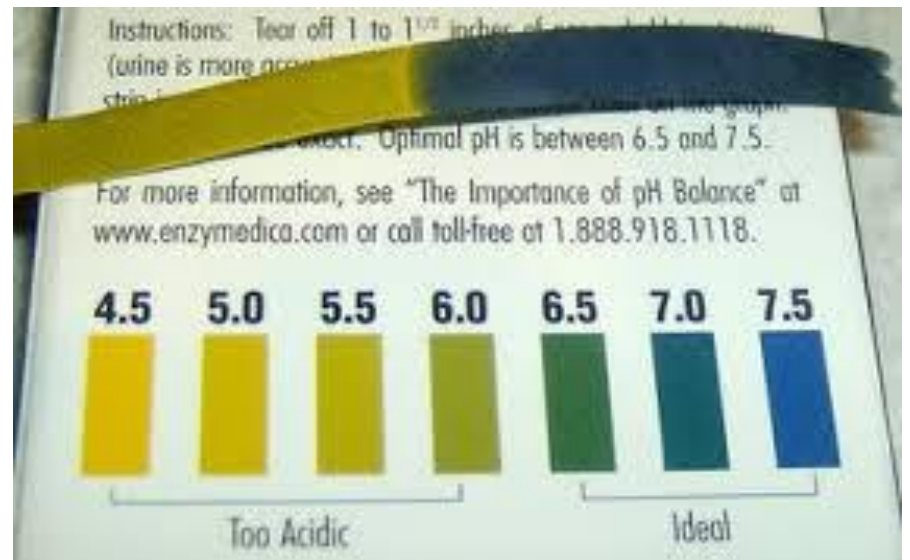
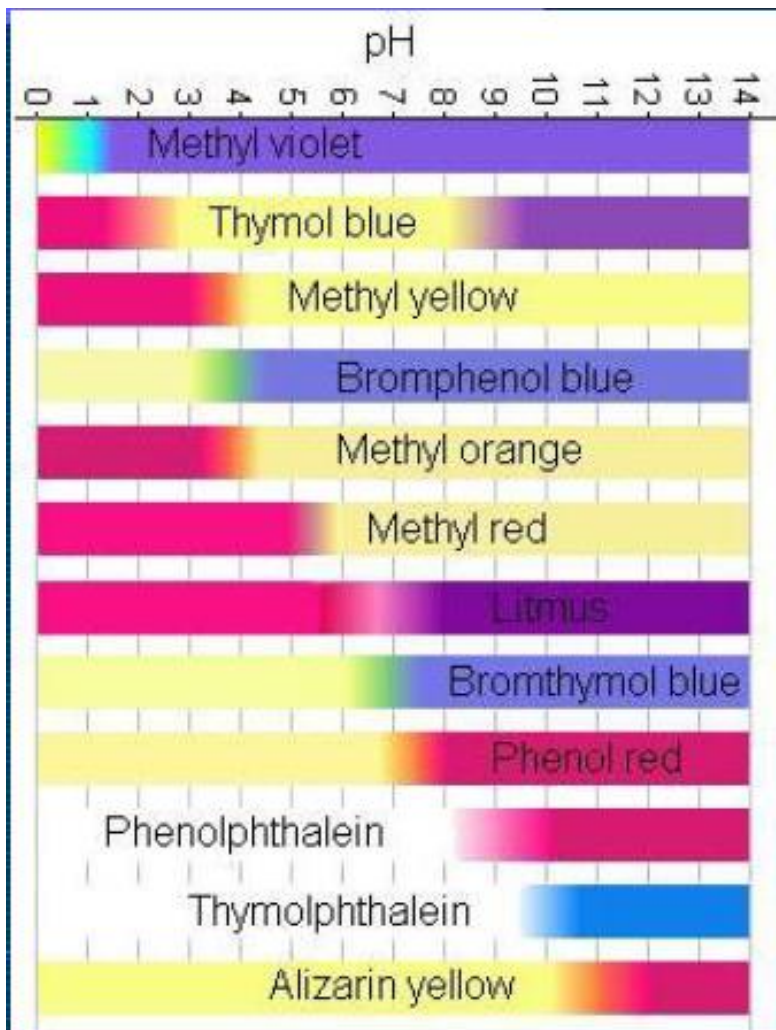
- po dodaniu kwasu H^+ - reakcja przebiega w lewo – roztwór jest bezbarwny,

-po dodaniu zasady – reakcja przebiega w prawo – roztwór malinowy

Gdy w roztworze jest 50% cząsteczek zdysocjowanych –pojawia się barwa pośrednia. Każdy wskaźnik ma określony zakres pH, w którym następuje zmiana barwy.

Wskaźniki kwasowo - zasadowe

Wskaźnik	Barwa wskaźnika w roztworze		Zakres pH, w którym następuje zmiana barwy
	o pH niższym od zakresu zmiany	o pH wyższym od zakresu zmiany	
Błękit tymolowy	czerwona	fioletowa	1,2 - 2,8
Oranż metylowy	czerwona	żółta	3,1 - 4,4
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2 - 6,0
Błękit bromotymolowy	żółta	niebieska	6,0 - 7,6
Lakmus	czerwona	niebieska	5,0 - 8,0
Fenoloftaleina	bezbarwna	czerwona	8,3 - 10,0

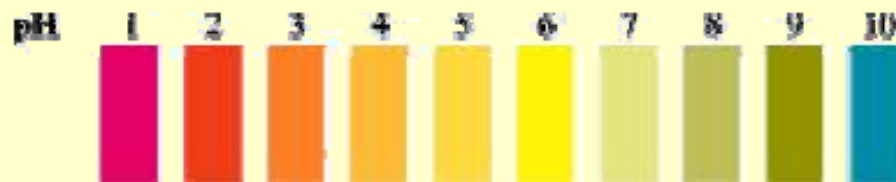


zmiany barw wskaźników w zależności od pH roztworu

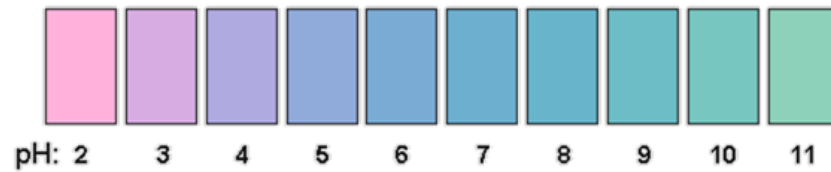
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
FIOLET METYLOWY											
niebieski		fioletowy									
ORANŻ METYLOWY											
czerwony			żółty								
CZERWIŃ METYLOWA											
buraczkowy								żółty			
BŁĘKIT BROMOTYMOLOWY											
żółty							niebieski				
FENOLOFTALEINA											
bezbarwny									malinowy		
ŻÓŁCIEŃ ALIZARYNOWA											
niebieski										zielony	

Pełna zmiana barwy zachodzi zwykle w zakresie 2 jednostek pH

mieszanina wskaźników na bibule
wskaźnika uniwersalnego

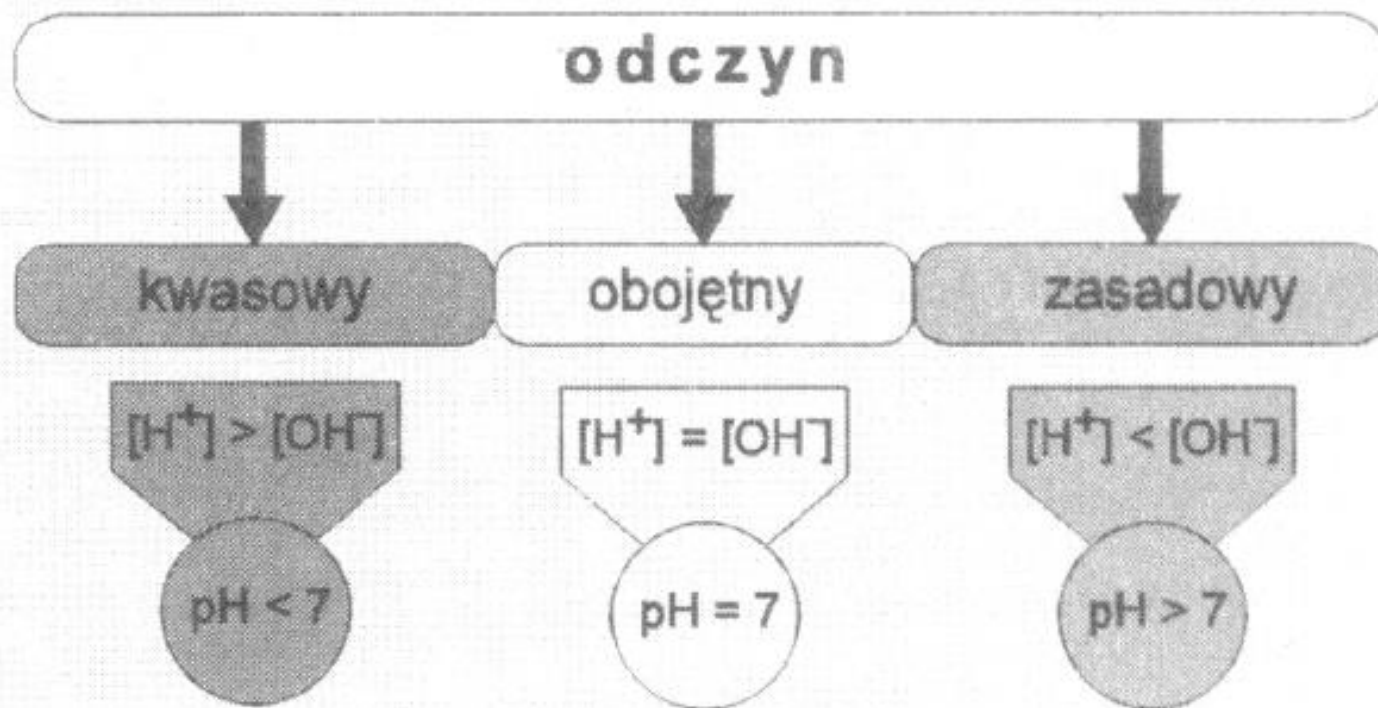


Wskaźnik z soku z czerwonej kapusty





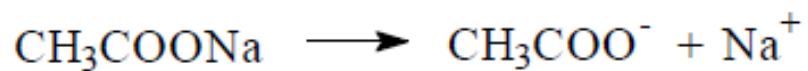
Dysocjacja wody, pH roztworów



Hydroliza soli

Sole, ze względu na **jonowy charakter wiązania**, w roztworach wodnych ulegają całkowitej **dysocjacji**. Sole słabych kwasów lub zasad ulegają następnie hydrolizie.

Reakcje dysocjacji



Reakcje hydrolizy



Stałe reakcji hydrolizy

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Solwoliza – proces rozkładu następujący w roztworze pod wpływem rozpuszczalnika

Hydroliza – proces rozkładu następujący w roztworze pod wpływem rozpuszczalnika, gdy rozpuszczalnikiem jest woda.

Hydroliza soli

Zależność pomiędzy stałą hydrolizy a stałą dysocjacji

Niech:
$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H_3O^+]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]}$$

Jeśli:
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$
 i
$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

To:
$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

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

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Czyli:
$$pK_h + pK_a = 14;$$

$$pK_h + pK_b = 14;$$

$$pK_h + pK_a + pK_b = 14$$

dla soli słabego
kwasu

dla soli słabej
zasady

dla soli słabego kwasu
i słabej zasady

Hydroliza soli

Zależność pomiędzy stałą hydrolizy a stałą dysocjacji

$$pK_h + pK_a = 14;$$

dla soli słabego
kwasu

$$pK_h + pK_b = 14;$$

dla soli słabej
zasady

$$pK_h + pK_a + pK_b = 14$$

dla soli słabego kwasu
i słabej zasady

pH soli hydrolizującej

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

Patrz np. http://www.kik.amu.edu.pl/files/PDF/hydroliza_soli.pdf

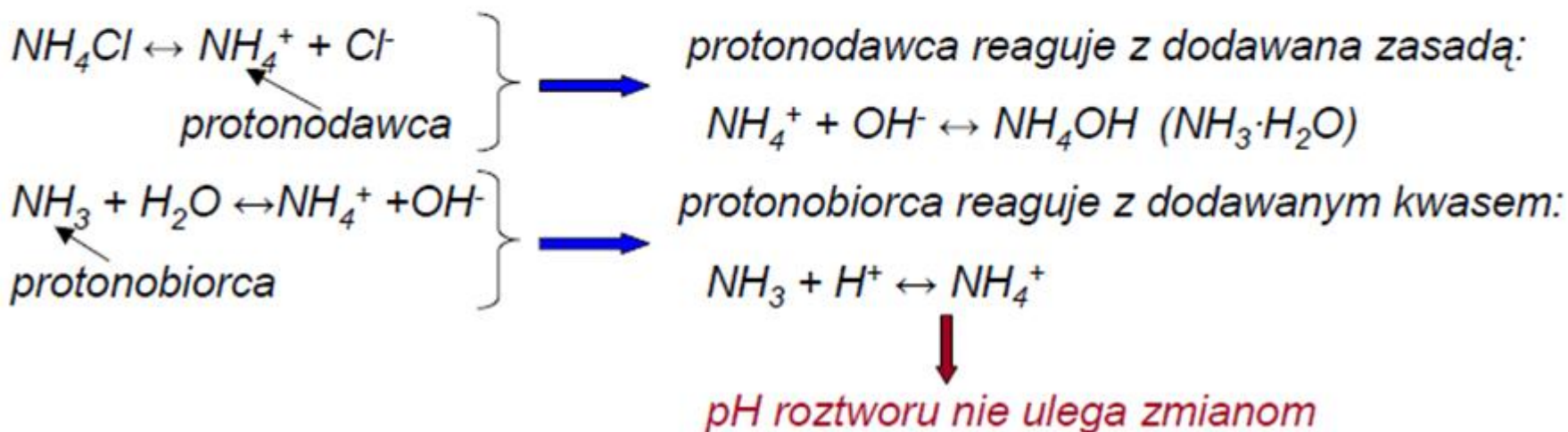
Roztwory buforowe

Bufory – mieszaniny mające zdolność przeciwdziałania zmianom pH.

Składają się ze słabych kwasów lub słabych zasad i ich soli.

Bufor amonowy: NH_4OH ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) -słaba zasada

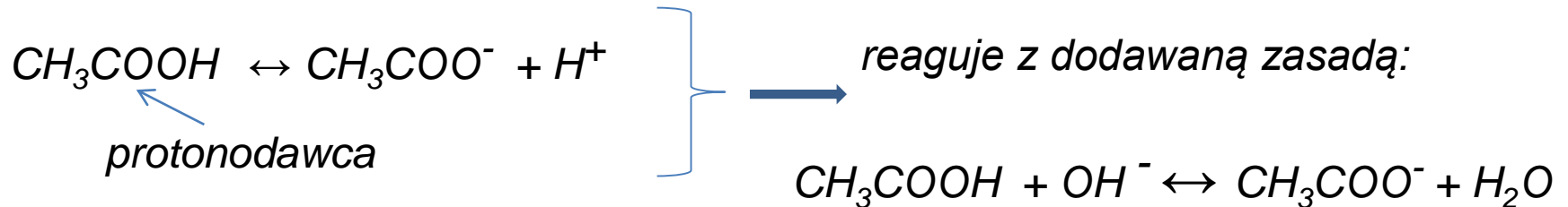
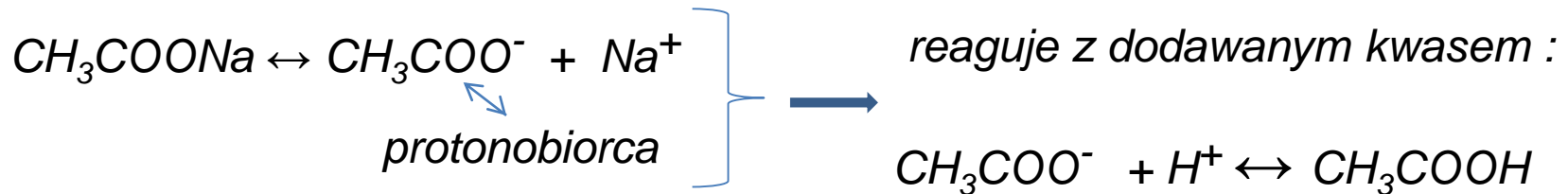
NH_4Cl - sól tej zasady i mocnego kwasu



Mieszaniną buforową jest każdy układ zawierający protonodawcę i protonobiorcę.

Roztwory buforowe

Bufor octanowy: CH_3COOH - słaby kwas
 CH_3COONa - sól tego kwasu i mocnej zasady

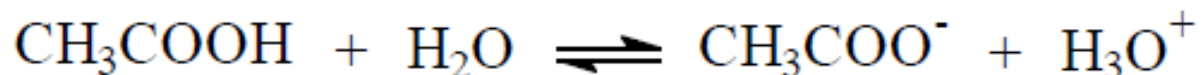


pH roztworu nie ulega zmianom

Mieszaniną buforową jest każdy układ zawierający protonodawcę i protonobiorcę.

pH roztworu buforowego

Weźmy roztwór słabego kwasu octowego z octanem sodu (bufor octanowy).
Kwas octowy dysocjuje wg równania:



stała dysocjacji:
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Ponieważ sól jest całkowicie zdysocjowana, w roztworze jest nadmiar jonów octanowych, co powoduje przesunięcie równowagi dysocjacji kwasu w lewo. W związku z tym można przyjąć, że stężenie jonów octanowych w roztworze, jest równe stężeniu soli, a stężenie niezdisocjowanego kwasu – stężeniu kwasu.

Czyli:
$$K_a = \frac{[\text{sól}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{kwas}]}$$
 zatem:
$$\text{pH} = \log \frac{[\text{sól}]}{[\text{kwas}]} + \text{p}K_a$$

pH roztworu buforowego

Analogicznie dla buforu zasadowego:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[sol]}{[zasada]} \quad pH = 14 - pK_b + \log \frac{[sol]}{[zasada]}$$

Własności roztworu buforowego:

- pH nie zmienia się wraz z rozcieńczeniem
- pH zmienia się nieznacznie pod wpływem niewielkiego dodatku kwasu lub zasady
- zmieniając stosunek stężeń kwasu/zasady i soli można regulować pH buforu

pH roztworu buforowego

Wpływ roztworu buforowego na zmianę pH

1 litr czystej wody (pH = 7)

1 litr roztworu buforowego (1M CH₃COOH i 1M CH₃COONa (pH = 4,7569)

dodajemy 1 ml kwasu solnego o stężeniu 1 mol/l, czyli 0,001 mola H₃O⁺

więc stężenie jonów hydroniowych wyniesie 10⁻³, a więc pH = 3

0,001 mola H₃O⁺ zareaguje z 0,001 mola jonów CH₃COO⁻, więc stężenie soli zmaleje do 0,999 mol/l, a stężenie kwasu wzrośnie do 1,001 mol/l, stąd pH wyniesie 4,7561, więc zmiana pH jest praktycznie do zaniedbania.

analogicznie sytuacja wyglądałaby przy dodaniu zasady.

Pojemność buforowa

$$\beta = \frac{dn}{dpH} \approx \frac{\Delta n}{\Delta pH}$$

Δn - liczba moli mocnego jednoprotowego kwasu (lub zasady) dodana do roztworu buforowego (w przeliczeniu na 1 dm³)

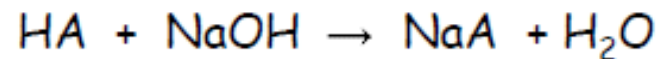
ΔpH - zmiana pH wywołana tym dodatkiem

Obliczanie pojemności buforowej

Przykład 1: Bufor kwasowy (HA + NaA)

Dodajemy zasadę (NaOH)

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_k}$$



- stężenie soli NaA rośnie
- stężenie kwasu HA maleje
- pH rośnie

$$pH + \Delta pH = pK_a + \log \frac{c_s + \Delta n}{c_k - \Delta n}$$

$$\Delta pH = \log \frac{c_s + \Delta n}{c_k - \Delta n} - \log \frac{c_s}{c_k}$$

trzeba wyliczyć Δn

Pojemność buforowa

$$\beta = \frac{dn}{dpH} \approx \frac{\Delta n}{\Delta pH}$$

Δn - liczba moli mocnego jednoprotowego kwasu (lub zasady) dodana do roztworu buforowego (w przeliczeniu na 1 dm³)

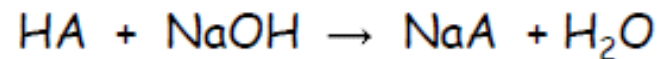
ΔpH - zmiana pH wywołana tym dodatkiem

Obliczanie pojemności buforowej

Przykład 1: Bufor kwasowy (HA + NaA)

Dodajemy zasadę (NaOH)

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_k}$$



- stężenie soli NaA rośnie
- stężenie kwasu HA maleje
- pH rośnie

$$pH + \Delta pH = pK_a + \log \frac{c_s + \Delta n}{c_k - \Delta n}$$

$$\Delta pH = \log \frac{c_s + \Delta n}{c_k - \Delta n} - \log \frac{c_s}{c_k}$$

trzeba wyliczyć Δn

Obliczanie pojemność buforowej cd.

$$\Delta pH = \log \frac{c_s + \Delta n}{c_k - \Delta n} - \log \frac{c_s}{c_k}$$

$$10^{\Delta pH} = \frac{c_s + \Delta n}{c_k - \Delta n} \cdot \frac{c_k}{c_s}$$

$$10^{\Delta pH} (c_k c_s - c_s \Delta n) = c_k c_s + c_k \Delta n$$

$$\Delta n = \frac{c_k c_s (10^{\Delta pH} - 1)}{(c_k + 10^{\Delta pH} c_s)}$$

Jeżeli $c_k = c_s = 0.1 \text{ M}$
i $\Delta pH = 0.1$

$$\Delta n = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot (1,259 - 1)}{(0,1 + 1,259 \cdot 0,1)} = 0,0115$$

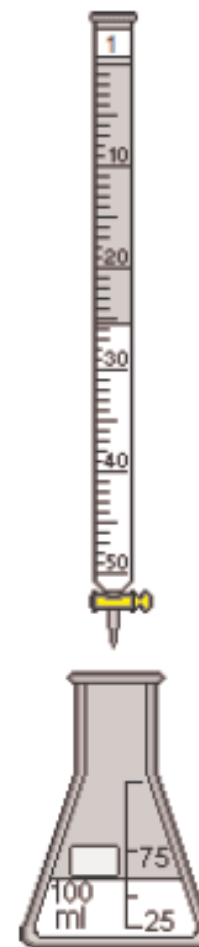
$$\beta = \frac{0,0115}{0,1} = 0,115$$

Zastosowanie pomiarów pH

- miareczkowanie kwasu zasadą (alkacymetria)

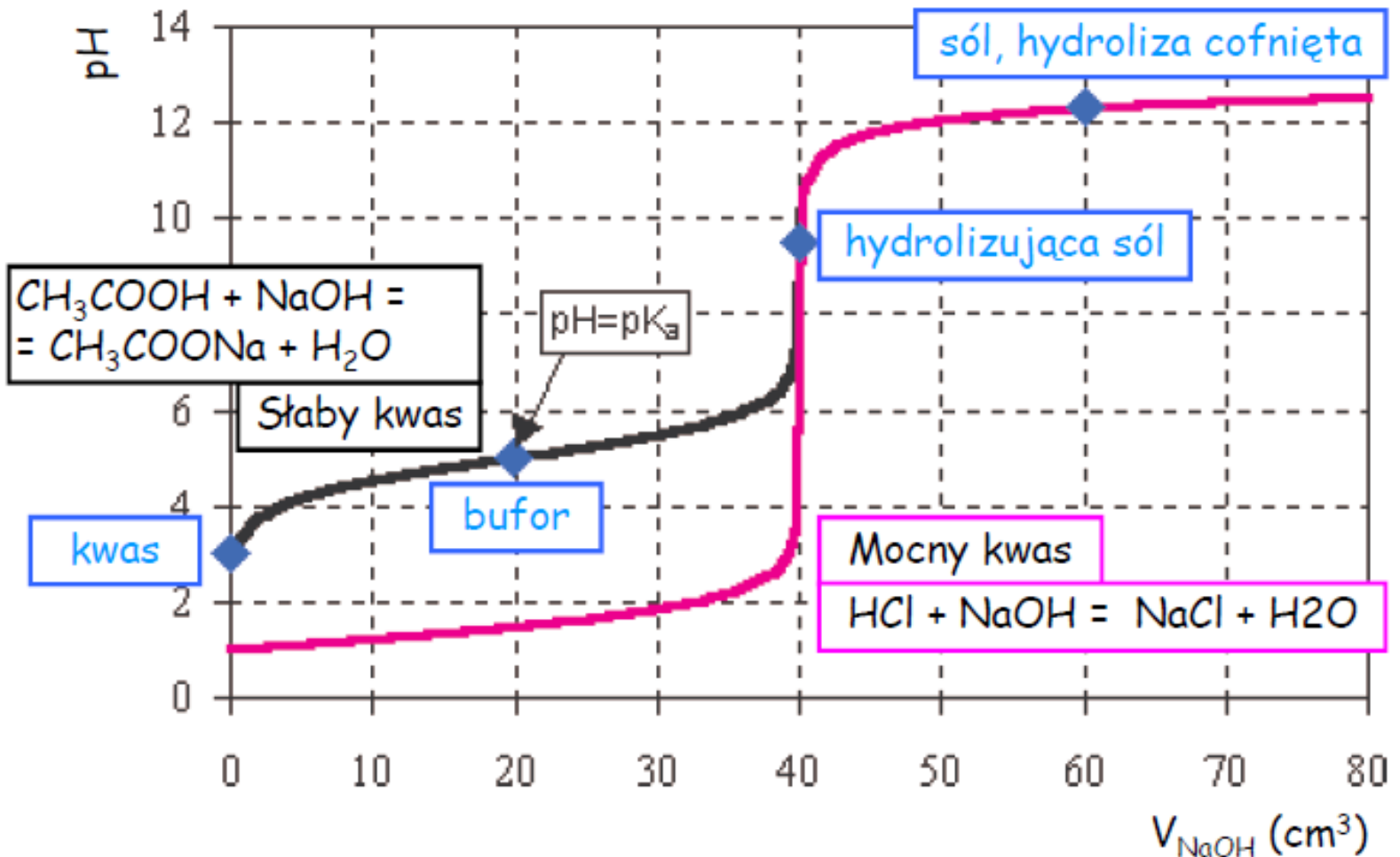
Miareczkowanie (ang. titration)

- technika chemicznej analizy ilościowej polegająca na dodawaniu roztworu reagenta o znanym stężeniu (titranta) z biurety do roztworu substancji, której stężenie jest oznaczane
- dla punktu końcowego miareczkowania objętość zużytego titranta odpowiada ilości oznaczanej substancji
- w reakcjach zobojętniania pomiar pH można wykorzystać do wykrycia punktu końcowego miareczkowania

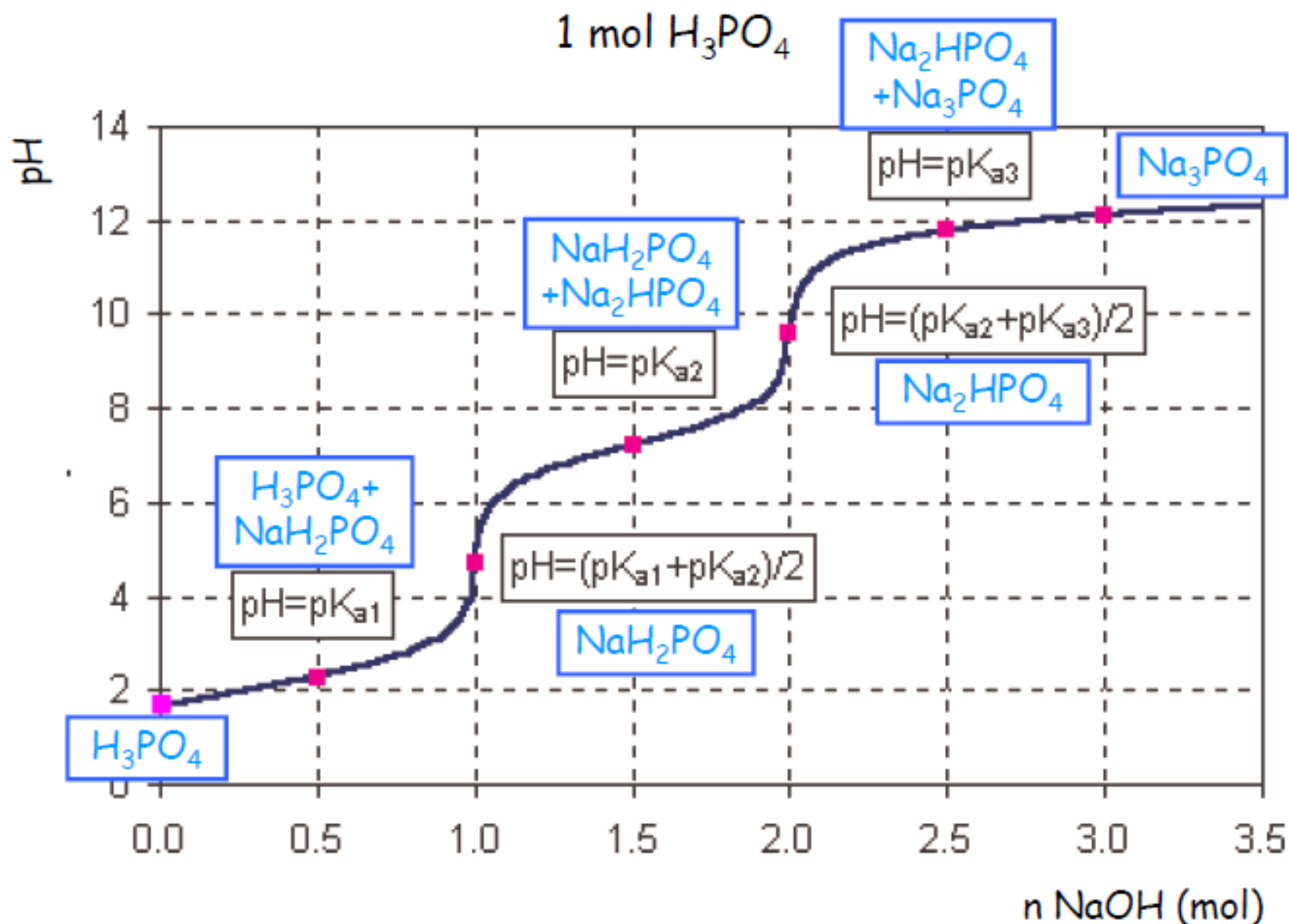


Krzywe miareczkowania

Zależności pH od objętości roztworu NaOH podczas zobojętniania 40 cm³ 0,1 M roztworu słabego lub mocnego kwasu



Krzywa miareczkowania kwasu trójprotonowego



Modele kwasów i zasad

