



Politechnika  
Wrocławska

# Podstawy Chemii Nieorganicznej

## Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:  
CHC012001 I



## RÓWNOWAGI W ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

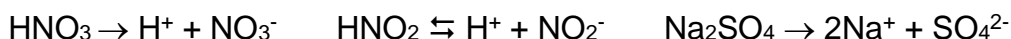
Opracowanie: Teresa Tłaczała, Jerzy Wódka, Piotr Drożdżewski, Rafał Wysokiński

### 1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

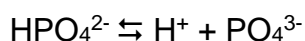
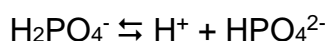
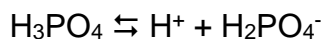
**Elektrolitami** nazywamy substancje, które po stopieniu lub rozpuszczeniu rozpadają się na jony dodatnie i ujemne, czyli ulegają **dysocjacji elektrolitycznej**. Obecność jonów, cząsteczek naładowanych elektrycznie powoduje, że roztwory elektrolitów przewodzą prąd elektryczny. Roztwory wodne elektrolitów to głównie roztwory kwasów, zasad i soli.

#### 1.1 Dysocjacja elektrolityczna

Równania dysocjacji elektrolitycznej można przedstawić następująco:



Kwasy wieloprotonowe i zasady wielowodorotlenowe dysocjują stopniowo. Dla przykładu, dysocjacja kwasu fosforowego (V) zachodzi zgodnie z równaniami:



Rozpad substancji na jony może być całkowity lub tylko częściowy, co w powyższych równaniach obrazuje strzałka skierowana w prawo oznaczająca całkowitą dysocjację elektrolitu lub strzałki skierowane w przeciwnych kierunkach, oznaczające częściową dysocjację elektrolitu (proces równowagowy). Właściwość ta jest ilościowo opisywana poprzez stopień dysocjacji.

**Stopień dysocjacji** ( $\alpha$ ), jest stosunkiem liczności tej części elektrolitu, która uległa dysocjacji ( $n$ ) do całkowitej (początkowej) liczności elektrolitu w roztworze ( $n_0$ ).

$$\alpha = \frac{n}{n_0} = \frac{c}{c_0}$$

Stopień dysocjacji częściowej określa się poprzez stężenie molowe ( $c$ ) jonów powstałych w wyniku dysocjacji, oraz całkowite (analityczne, początkowe, przed dysocjacją) stężenie elektrolitu ( $c_0$ ).

Stopień dysocjacji może przyjmować wartości w zakresie  $0 < \alpha \leq 1$ , zależnie od rodzaju elektrolitu, stężenia roztworu, obecności innych elektrolitów (szczególnie zawierających jony wspólne z jonami elektrolitu badanego), właściwości rozpuszczalnika oraz temperatury. Elektrolity, które dysocjują całkowicie ( $n = n_0$ ) nazywa się **mocnymi**, a jeżeli dysocjują w niewielkim stopniu ( $n < n_0$ ) - **słabymi**.

**Elektrolity mocne** są w roztworach wodnych, niezależnie od stężenia, całkowicie zdysocjowane na jony, czyli ich stopień dysocjacji jest praktycznie równy jedności. Należą do nich wszystkie sole, niektóre kwasy jak: solny, bromowodorowy, azotowy(V), chlorowy(VII) oraz wodorotlenki litowców.

**Elektrolity słabe**, to elektrolity dla których w roztworze wodnym o stężeniu około 0,1 mol/dm<sup>3</sup> stopień dysocjacji nie przekracza kilku procent (często przyjmuje się umowną granicę  $\alpha \leq 0,03$ ). Należą do nich między innymi kwasy: azotowy(III), węglowy(IV), cyjanowodorowy, octowy (oraz inne kwasy organiczne) oraz zasady jak: wodny roztwór amoniaku, wodorotlenki metali ciężkich.

**Dysocjacja elektrolityczna elektrolitów słabych** jest reakcją odwracalną, równowagową, co w równaniu reakcji dysocjacji zaznacza się  $\rightleftharpoons$ . Równowagę między powstałymi jonami a cząsteczkami niezdisocjowanymi opisuje stała dysocjacji.

**Stała dysocjacji K** dla reakcji:



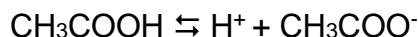
zgodnie z prawem działania mas określana jest przez stosunek iloczynu stężeń produktów dysocjacji do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych w stanie równowagi:

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

gdzie [A<sup>+</sup>], [B<sup>-</sup>], [AB] to liczby równe stężeniom molowym jonów i cząsteczek niezdisocjowanych w stanie równowagi, podzielonym przez stężenie standardowe równe 1 mol/dm<sup>3</sup>).

Wartość stałej dysocjacji określa moc elektrolitu i zależy od temperatury, rodzaju rozpuszczalnika i siły jonowej roztworu. Znajomość wartości stałej dysocjacji umożliwia obliczenie stężeń jonów powstałych w wyniku dysocjacji słabych elektrolitów.

Przykładowo, dla roztworu kwasu octowego dysocjującego zgodnie z równaniem:



wyrażenie na stałą dysocjacji K<sub>a</sub> ma postać:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Równowagowe stężenia jonów wodorowych i octanowych powstałych w wyniku dysocjacji są sobie równe  $[H^+] = [CH_3COO^-]$ , natomiast równowagowe stężenie cząsteczek niezdisocjowanych wynika z różnicy pomiędzy stężeniem całkowitym (analitycznym) kwasu c<sub>0</sub> i stężeniem jonów powstałych w wyniku dysocjacji:  $[CH_3COOH] = c_0 - [H^+]$ ,

Korzystając z powyższych zależności, wyrażenie na stałą dysocjacji można przedstawić:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]}$$

Jeżeli dysocjacja jest tak mała, że  $[H^+] \ll c_0$  (różnica co najmniej 2 rzędów), to stężenie jonów wodorowych w mianowniku można pominąć, co daje wzór uproszczony:

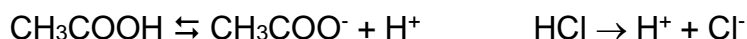
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_0}$$

### **Wpływ wspólnego jonu na dysocjację słabego elektrolitu**

Jeżeli do roztworu słabego elektrolitu wprowadzi się mocny elektrolit, zawierający wspólne jony ze słabym elektrolitem, to zgodnie z regułą przekory (reguła Le Chateliera i Browna) następuje cofnięcie (zmniejszenie) dysocjacji i przesunięcie położenia równowagi reakcji dysocjacji słabego

elektrolitu w kierunku cząsteczek niezdisocjowanych. Ilustrują to dwa poniższe przykłady dla kwasu octowego:

a) W roztworze  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w obecności  $\text{HCl}$  zachodzą reakcje dysocjacji:



Równowagowe stężenie jonów wodorowych  $[\text{H}^+]$  jest stężeniem sumarycznym jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji obydwu kwasów:

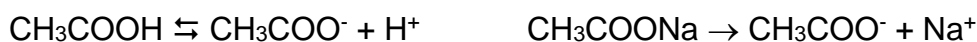
$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_a + [\text{H}^+]_{\text{HCl}}$$

Wyrażenie na stałą dysocjacji kwasu octowego w obecności kwasu solnego ma więc postać:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{([\text{H}^+]_a + [\text{H}^+]_{\text{HCl}}) \cdot [\text{H}^+]_a}{c_0 - [\text{H}^+]_a}$$

Jeżeli stężenie jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji kwasu octowego jest dużo mniejsze od stężenia kwasu solnego ( $[\text{H}^+]_a \ll [\text{H}^+]_{\text{HCl}}$ ), to całkowite stężenie jonów wodorowych w takim roztworze jest praktycznie równe stężeniu kwasu solnego ( $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}}$ ) i w wyrażeniu na stałą równowagi można dokonać odpowiednich uproszczeń.

b) W roztworze zawierającym  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $\text{CH}_3\text{COONa}$  następuje częściowa dysocjacja kwasu i całkowita dysocjacja soli:



W stanie równowagi stężenia jonów i cząsteczek niezdisocjowanych w tym roztworze opisują zależności:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_a$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_a + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_s = [\text{H}^+] + c_s$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - [\text{H}^+]$$

Wyrażenie na stałą dysocjacji kwasu octowego w obecności octanu sodu ma postać:

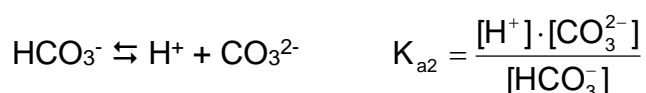
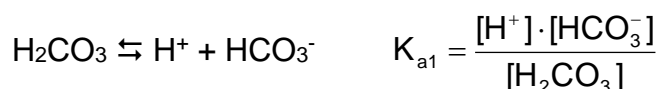
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{H}^+] + c_s)}{c_0 - [\text{H}^+]}$$

Przy założeniu, że stężenie jonów pochodzących z dysocjacji słabego elektrolitu  $[\text{H}^+] \ll c_s$  i  $[\text{H}^+] \ll c_0$  stężenie jonów wodorowych można obliczyć korzystając z wzoru uproszczonego:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot c_s}{c_0}$$

### Dysocjacja kwasów wieloprotonowych i zasad wielowodorotlenowych

W przypadku kwasów wieloprotonowych i zasad wielowodorotlenowych poszczególne etapy dysocjacji charakteryzują kolejne stałe dysocjacji, przy czym  $K_1 \gg K_2 \gg K_n$ . Na przykład kwas węglowy(IV) dysocjuje dwustopniowo, a stałe dysocjacji mają postać:



Wartości stałych dysocjacji roztworów wodnych wybranych kwasów i zasad podano w tabeli 1.

Tabela 1. Stałe dysocjacji wybranych elektrolitów. Podane wartości  $pK = -\log K$ . ( $T = 298K, I = 0$ )

Elektrolit	Reakcja dysocjacji	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
HNO <sub>2</sub>	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	3,15		
HF	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	3,18		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$		1,99	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	2,15	7,18	12,38
HIO <sub>3</sub>	$HIO_3 \rightleftharpoons H^+ + IO_3^-$	0,85		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	6,35	10,32	
H <sub>2</sub> S	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	6,98	12,6	
CH <sub>3</sub> COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	4,79		
NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	4,76		
Zn(OH) <sub>2</sub>	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + OH^-$ $Zn(OH)^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + OH^-$	4,88	6,31	

Zależność między stałą dysocjacji, stopniem dysocjacji i stężeniem elektrolitu opisuje prawo rozcieńczeń Ostwalda. Korzystając z definicji stopnia dysocjacji  $\alpha$ , stężenie produktów dysocjacji  $[A^+]$ ,  $[B^-]$  i cząsteczek niezdysoncjowanych  $[AB]$  w stanie równowagi można wyrazić jako funkcję  $\alpha$  i stężenia całkowitego  $c_0$ . Stała dysocjacji  $K$  ma wówczas postać:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)}$$

Dokładne określenie, jak stężenie elektrolitu wpływa na stopień dysocjacji wymaga rozwiązania równania kwadratowego:

$$\alpha^2 c_0 + \alpha K - K = 0$$

jednak przy założeniu, że  $1 - \alpha \cong 1$  ( $\alpha < 0.01$ ) można skorzystać z wzoru uproszczonego:

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K}{c_0}}$$

Z wzoru uproszczonego wynika, że stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z jego stężenia w roztworze.

### Iloczyn jonowy wody

Do elektrolitów bardzo słabych należy woda dysocjująca według równania:



Stała równowagi reakcji dysocjacji wody (autodysocjacji) ma postać:

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

Stężenie  $[H_2O]$  w czystej wodzie i w roztworach rozcieńczonych można przyjąć za wielkość stałą

( $c_{\text{H}_2\text{O}} = 55,4 \text{ mol/dm}^3$ ). Ponieważ iloczyn  $K[\text{H}_2\text{O}]$  dla ustalonej siły jonowej jest wielkością stałą, iloczyn stężeń jonów  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  definiowany jest jako **iloczyn jonowy wody  $K_w$** .

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

Logarytmując obustronnie zależność  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  i korzystając z definicji pH i pOH otrzymuje się wyrażenie na iloczyn jonowy wody w postaci:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

Wartość  $\text{p}K_w = -\log K_w = 14,00$  przy sile jonowej  $I = 0$  w temperaturze 298K.

Jeżeli jony  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  powstają wyłącznie z dysocjacji wody to  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , czyli  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , co oznacza, że roztwór jest obojętny. Roztwory, w których stężenie jonów wodorowych  $[\text{H}^+]$  jest większe od stężenia jonów wodorotlenowych są kwaśne ( $\text{pH} < 7$ ); w roztworach zasadowych  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  a z iloczynu jonowego wody wynika, że  $\text{pH} > 7$ .

## 1.2. Hydroliza

Reakcje dysocjacji słabych kwasów i zasad są reakcjami odwracalnymi. Oznacza to, że niezdisocjowane cząsteczki tych słabych elektrolitów mogą się tworzyć, jeżeli w roztworze będą odpowiednie jony, jak reszty kwasowe (aniony) słabych kwasów i jony wodorowe lub kationy słabych zasad i jony wodorotlenowe. Takie przypadki mają miejsce w roztworach soli pochodzących od:

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

Wymienione sole dostarczają aniony lub kationy występujące w słabych kwasach lub zasadach, a jony wodorowe lub wodorotlenowe są pobierane z produktów autodysocjacji wody. W wyniku łączenia się odpowiednich jonów powstają niewielkie (równowagowe) ilości cząsteczek słabych kwasów lub zasad. Pobieranie jonów wodorowych lub wodorotlenowych zakłóca równowagę autodysocjacji wody co powoduje, że roztwory wymienionych rodzajów soli mają odczyn kwaśny lub zasadowy. Ze względu na udział wody (rozpuszczalnika), reakcje takie nazywane są **reakcjami hydrolizy**.

### Hydroliza soli mocnych zasad i słabych kwasów ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) oraz słabych zasad i mocnych kwasów ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

Dobrymi przykładami soli ulegających hydrolizie są  **$\text{CH}_3\text{COONa}$**  i  **$\text{NH}_4\text{Cl}$** . Po rozpuszczeniu w wodzie sole te, jako mocne elektrolity, ulegają całkowitej dysocjacji:



a następnie anion słabego kwasu lub kation słabej zasady hydrolizuje według reakcji:



Jak wynika z powyższych równań roztwór soli słabego kwasu i mocnej zasady ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) będzie miał odczyn zasadowy natomiast roztwór wodny soli słabej zasady i mocnego kwasu ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) będzie miał odczyn kwaśny,

Reakcje hydrolizy są reakcjami równowagowymi, a stałe równowagi tych reakcji (stałe hydrolizy anionu słabego kwasu lub kationu słabej zasady) wyrażone są przez stosunek iloczynu stężeń jonów i cząsteczek powstałych w wyniku hydrolizy do stężenia jonów ulegających hydrolizie.

$$K_{h_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad K_{h_b} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Wartości stałych hydrolizy nie są stabelaryzowane, gdyż związane są ze stałymi dysocjacji słabego elektrolitu i iloczynem jonowym wody, a można je obliczyć w następujący sposób:

– pomnożenie stałej hydrolizy anionu  $K_{h_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$  przez  $1 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^]}$  daje  $K_{h_a} = \frac{K_w}{K_a}$

– pomnożenie stałej hydrolizy kationu  $K_{h_b} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^]}$  przez  $1 = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$  daje  $K_{h_b} = \frac{K_w}{K_b}$

Znając wartości stałych hydrolizy, pH roztworów wodnych hydrolizujących soli można obliczyć przekształcając odpowiednio powyższe równania.

Jak wynika z reakcji hydrolizy jonów octanowych, w stanie równowagi stężenia cząsteczek kwasu i jonów wodorotlenowych są sobie równe

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

a stężenie jonów octanowych, które nie uległy hydrolizie (stężenie równowagowe) jest równe

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s - [\text{OH}^-],$$

gdzie  $c_s$  oznacza stężenie całkowite (analityczne) soli.

Korzystając z powyższych zależności, stałą hydrolizy można wyrazić przez stężenie jonów wodorotlenowych i stężenie analityczne jonów ulegających hydrolizie:

$$K_{h_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_s - [\text{OH}^-]}$$

Jeśli  $c_s$  jest dużo większe od  $[\text{OH}^-]$ , (dwa rzędy) to powyższe równanie upraszcza się do postaci:

$$K_{h_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_s}$$

Analogiczne równania można sformułować dla hydrolizy jonów amonowych. Uwzględniając, że w stanie równowagi :  $[\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}]$ , oraz  $[\text{NH}_4^+] = c_s - [\text{H}^+]$ , otrzymujemy:

$$K_{h_b} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_s - [\text{H}^+]} \quad \text{lub} \quad K_{h_b} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_s} \quad \text{jeśli} \quad c_s \gg [\text{H}^+]$$

Często do opisu ilościowego hydrolizy stosowany jest **stopień hydrolizy ( $\beta$ )**, zdefiniowany jako stosunek liczności (stężenia) jonów, które uległy hydrolizie do początkowej liczności (stężenia) jonów powstałych w wyniku dysocjacji rozpuszczonej soli.

$$\beta = \frac{n}{n_s} = \frac{c}{c_s}$$

Liczność (stężenie) jonów, które uległy hydrolizie wyraża się poprzez licznosc (stężenie) odpowiedniego produktu hydrolizy ( $\text{OH}^-$  lub  $\text{H}^+$ ), np. dla roztworów soli:

$$\text{CH}_3\text{COONa} \quad \beta = [\text{OH}^-] / c_s \quad \text{NH}_4\text{Cl} \quad \beta = [\text{H}^+] / c_s$$

Podstawiając do wzorów na stałą hydrolizy  $K_h$  stężenia jonów wyrażone przez stopień hydrolizy ( $c = \beta \cdot c_s$ ) otrzymujemy:

$$K_h = \frac{c_s \cdot \beta^2}{1 - \beta} \quad \text{lub jeśli } \beta < 0,01 \quad K_{h_a} = c_s \cdot \beta^2$$

Z otrzymanych zależności wynika, że stopień hydrolizy maleje ze wzrostem stężenia soli (rośnie ze wzrostem rozcieńczenia soli).

### **Hydroliza soli typu $AlCl_3$ , $Na_2CO_3$**

Hydroliza jonów o ładunku różnym od  $\pm 1$  przebiega wieloetapowo a dla każdego etapu określa się oddzielne stałe hydrolizy, na podstawie odpowiednich stałych dysocjacji.

Na przykład, jony  $CO_3^{2-}$  hydrolizują dwuetapowo według reakcji:



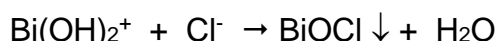
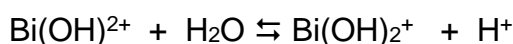
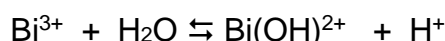
a stałe hydrolizy mają postać:

$$K_{h1} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad K_{h2} = \frac{[H_2CO_3] \cdot [OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

Ze względu na znaczne różnice w wartościach stałych hydrolizy (z powodu różnych wartości stałych dysocjacji  $K_{a2} < K_{a1}$ ), pierwszy etap hydrolizy jest dominujący i to on przeważnie decyduje o pH roztworu. Z tego samego powodu, kolejne etapy hydrolizy zachodzą w dużo mniejszym stopniu i dlatego zapis równania hydrolizy jonu  $CO_3^{2-}$  w postaci:  $CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2OH^-$  jest błędny!

### **Hydroliza soli z wydzieleniem osadu**

Rozpuszczalne w wodzie związki chemiczne bizmutu(III), antymonu(III), antymonu(V), cyny(II) hydrolizują z wydzieleniem osadów. W przypadku chlorku bizmutu(III) zachodzą następujące reakcje:



W wyniku reakcji powstaje osad chlorku tlenku bizmutu(III).

Podobnie zachodzi hydroliza jonów  $Sb^{3+}$ . Natomiast jony  $Sb^{5+}$  hydrolizują z wydzieleniem osadu  $SbO_2Cl$ . Kationy  $Sn^{2+}$ , w wodnych roztworach chlorków, w wyniku hydrolizy tworzą osad  $SnOHCl$ .

Przez dodanie mocnego kwasu do tak wytrąconego osadu następuje jego rozтворzenie w wyniku wzrostu stężenia jonów wodorowych przesuwających równowagę dwóch pierwszych etapów hydrolizy w stronę substratów. Fakt ten wykorzystuje się w chemii podczas sporządzania roztworów wodnych związków niektórych metali. Po rozpuszczeniu, jeżeli roztwór jest mętny, to dodaje się do niego mocny kwas (zawierający taki sam anion jaki ma rozpuszczona sól) aż do zaniku zmętnienia, lub rozpuszczenia osadu. Z powodu tego dodatkowego zakwaszenia, roztwory takie nie nadają się do badania hydrolizy.

### **1.3. Aktywność**

Na właściwości jonów i cząsteczek w roztworze wodnym mają wpływ m.in. temperatura, inne jony lub cząsteczki, ich ładunki i stężenia. Wskutek wzajemnego przyciągania się różnoimiennych

jonów, hydratacji oraz tworzenia się par jonowych elektrolit przeważnie zachowuje się tak, jakby jego stężenie było mniejsze od rzeczywistego. To zmniejszone, efektywne stężenie jonów elektrolitu określa się jako **aktywność (a)**.

Między aktywnością danego jonu ( $a_i$ ) a jego stężeniem ( $c_i$ ) istnieje następująca zależność:

$$a_i = \gamma_i c_i$$

gdzie  $\gamma_i$  to współczynnik aktywności

Wartości liczbowe  $\gamma_i$  (są one przeważnie mniejsze od jedności, a w bardzo rozcieńczonych roztworach równe jedności) zależą od stężeń wszystkich jonów obecnych w roztworze i ich ładunków, czyli od tzw. **siły jonowej roztworu** definiowanej zależnością:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

gdzie  $c_i$  - stężenie molowe jonu ( $\text{mol/dm}^3$ ),  $z_i$  - ładunek jonu

Współczynnik aktywności  $i$ -tego jonu można obliczyć z równania Debye'a-Hückela:

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

gdzie A, B - stałe empiryczne, a - promień jonu, I - siła jonowa

Aktywności (zamiast stężeń) stosuje się w dokładnych definicjach wielu wielkości jak np.: pH, czy stałe równowagi.

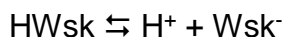
#### 1.4. Pomiar kwasowości roztworu (pH)

Do najczęściej stosowanych metod określania pH należą: metoda potencjometryczna i wskaźnikowa.

W **metodzie potencjometrycznej** wykorzystuje się zależność między potencjałem odpowiednich elektrod a stężeniem kationów wodorowych w roztworze. Do pomiaru pH stosuje się przyrządy zwane **pehametrami** z których odczytuje się bezpośrednio wartość pH roztworu.

W **metodzie wskaźnikowej** wykorzystuje się odpowiednie związki chemiczne, których barwa zależy od pH. Związki te (**wskaźniki**) mogą być dodawane do badanego roztworu, lub naniesione na odpowiedni papier (bibułę) jako tzw. **papierki wskaźnikowe**.

Wskaźnikami pH są związki organiczne, o charakterze słabych kwasów lub zasad, których jony posiadają inne zabarwienie niż cząsteczki niezdysocjowane. Po wprowadzeniu wskaźnika do roztworu wodnego następuje jego częściowa dysocjacja i ustala się stan równowagi między jonami i cząsteczkami niezdysocjowanymi. Dysocjację wskaźnika o charakterze kwasu (HWsk) lub zasady (WskOH) wyrażają równania:



W przypadku wskaźnika kwasowego HWsk wzrost stężenia jonów wodorowych przesuną równowagę reakcji w lewą stronę, zwiększając stężenie cząsteczek niezdysocjowanych HWsk, których barwa staje się dominująca. Dodatek jonów  $\text{OH}^-$  (zobojętnianie jonów  $\text{H}^+$ ) przesuną równowagę w prawo, zwiększając stężenie jonów  $\text{Wsk}^-$ , które decydują o barwie roztworu lub papierka wskaźnikowej. **Analogicznie działa wskaźnik o charakterze zasady WskOH.**

Stała dysocjacji wskaźnika HWsk wyrażona jest równaniem:



$$K_{\text{HWsk}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Wsk}^-]}{[\text{HWsk}]}$$

Barwa roztworu zależy od stosunku stężeń formy zdysocjowanej i niezdisocjowanej wskaźnika. Stosunek ten jest ściśle związany ze stężeniem jonów wodorowych. Jeżeli stężenie jonów wodorowych  $[\text{H}^+]$  jest równe  $K_{\text{HWsk}}$ , połowa wskaźnika uległa dysocjacji; roztwór ma barwę pośrednią między barwami formy zdysocjowanej i niezdisocjowanej, Gdy stosunek stężeń  $[\text{Wsk}^-]/[\text{HWsk}] > 10$  widoczna jest tylko barwa jonów wskaźnika, natomiast gdy  $[\text{Wsk}^-]/[\text{HWsk}] < 0,1$  o zabarwieniu roztworu decyduje niezdisocjowana forma wskaźnika.

Każdy wskaźnik ma określony przedział pH (zakres czułości wskaźnika  $\delta$ ), w którym zachodzą widoczne zmiany barwy roztworu. Zakres ten zależy od jego stałej dysocjacji. Zakres zmiany barwy obejmuje najczęściej około dwie jednostki pH. W tabeli 2 podano przykładowo barwy części stosowanych wskaźników.

Tabela 2. Zakres zmiany barwy niektórych wskaźników.

Wskaźnik	pK	Zakres czułości wskaźnika $\delta$	Zabarwienie w roztworze o pH		
			pH < $\delta$	pH = $\delta$	pH > $\delta$
Błękit tymolowy	1,65	1,2 - 2,8	czerwone	pomarańczowe	żółte
Oranż metylowy	3,4	3,1 - 4,4	czerwone	pomarańczowe	żółte
Czerwień metylowa	5,0	4,2 - 6,2	czerwone	pomarańczowe	żółte
Błękit bromotymolowy	7,1	6,6 - 7,6	żółte	zielone	niebieskie
Lakmus	6,0	5,0 - 8,0	czerwone	fioletowe	niebieskie
Czerwień krezolowa	8,1	7,2 - 8,8	żółte	pomarańczowe	czerwone
Fenoloftaleina	9,4	8,3 - 10,0	bezbarwne	różowe	purpurowo-czerwone

Oprócz roztworów wskaźników, do określania pH, można stosować papierki wskaźnikowe, czyli paski bibuły nasyconej odpowiednimi wskaźnikami. Mogą zawierać one jeden wskaźnik, jak np. papierki lakmusowe lub być nasycone mieszaniną wskaźników tak dobranych, że kolor papierków zmienia się przechodząc przez różne zabarwienia w szerokim zakresie pH. Papierki wskaźnikowe mogą być stosowane tylko razem z załączoną wzorcową skalą barw. Porównując zabarwienie zwilżonego badanym roztworem papierka wskaźnikowego ze skalą barw, odczytuje się przybliżoną wartość pH.

## 2. LITERATURA:

1. A.Bielański, **Podstawy chemii nieorganicznej**, PWN, Warszawa 2002.
2. Jabłoński, T.Palewski, L.Pawlak, W.Walkowiak, B.Wróbel, B.Ziółek, W.Żyrnicki, **Obliczenia w chemii nieorganicznej**, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
3. T.Lipiec, Z.S.Szmal, **Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej**, PZWL, Warszawa 1996.

### 3. PYTANIA KONTROLNE:

1. Wskazać, które z wymienionych substancji są elektrolitami i podać równania ich dysocjacji:  
 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
2. Podać wzory substancji, które rozpuszczone w wodzie dysocjują na następujące jony:  
a)  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  b)  $\text{K}^+$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  c)  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ .
3. Zdefiniować stałą dysocjacji elektrolitu i podać od jakich czynników zależy jej wartość.
4. Podać równania dysocjacji kwasu siarkowodorowego oraz wyrażenia na kolejne stałe dysocjacji, uszeregować występujące w roztworze jony, według malejących wartości ich stężeń.
5. Jaki jest stopień dysocjacji kwasu octowego, jeżeli jego 0,25 M roztwór ma  $\text{pH} = 2,70$ ?
6. Jaki jest stopień dysocjacji amoniaku, jeżeli jego 1,00 M roztwór ma  $\text{pH} = 11,63$ ?
7. Obliczyć stopień dysocjacji roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o stężeniu 1,7 M. ( $\text{pK}_a = 4,55$ )
8. Przy jakim stężeniu roztworu kwasu azotowego(III) jego stopień dysocjacji będzie równy 0,10? ( $\text{pK}_a = 2,87$ )
9. Jak zmieni się stopień dysocjacji mocnego i słabego elektrolitu po 9-krotnym rozcieńczeniu?
10. Omówić wpływ wspólnych jonów na dysocjację słabych elektrolitów.
11. Obliczyć zmianę  $\text{pH}$  roztworu kwasu octowego stężeniu  $1,00 \text{ mol/dm}^3$  po dodaniu do  $200 \text{ cm}^3$  tego roztworu  $1,0 \text{ cm}^3$  kwasu solnego o stężeniu  $0,60 \text{ mol/dm}^3$ . ( $\text{pK}_a = 4,55$ )
12. Obliczyć zmianę  $\text{pH}$   $0,300 \text{ M}$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  po dodaniu do  $150 \text{ cm}^3$  tego roztworu  $750 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . ( $\text{pK}_a = 4,55$ )
13. Obliczyć masę chlorku amonu, który należy dodać do  $6,0 \text{ cm}^3$   $0,10 \text{ M}$  roztworu amoniaku, aby stężenie jonów wodorotlenowych zmalało dwukrotnie. ( $\text{pK}_b = 4,33$ )
14. Co to jest iloczyn jonowy wody i  $\text{pH}$  roztworu?
15. Obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze, w którym stężenie jonów wodorotlenowych wynosi  $3,16 \cdot 10^{-4}$ , a  $\text{pK}_w = 14,00$ .
16. Jaki będzie odczyn następujących roztworów soli:  
a)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , b)  $\text{NaNO}_2$ , c)  $\text{KNO}_3$ , d)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ?  
Podać, który jon ulega hydrolizie i napisać odpowiednie reakcje hydrolizy.
17. Obliczyć  $\text{pH}$  i stopień hydrolizy następujących roztworów:  
a)  $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pK}_b = 4,75$ ,  $\text{pK}_w = 14,2$ )  
b)  $0,4 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  ( $\text{pK}_a = 4,55$ ,  $\text{pK}_w = 14,2$ )
18. Za pomocą jakiego związku chemicznego można cofnąć hydrolizę następujących jonów:  
a)  $\text{NO}_2^-$ , b)  $\text{Ni}^{2+}$ , c)  $\text{HPO}_4^{2-}$ , d)  $\text{Sb}^{3+}$ , e)  $\text{CN}^-$ , f)  $\text{NH}_4^+$  ?
19. Jak zmieni się równowaga reakcji hydrolizy odpowiednich jonów po dodaniu roztworu  $\text{NaOH}$  do wodnego roztworu następujących soli:  
a)  $\text{KNO}_2$ , b)  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , c)  $\text{KCN}$  d)  $\text{SnCl}_2$  ?
20. Jak zmieni się równowaga reakcji hydrolizy odpowiednich jonów po dodaniu roztworu kwasu solnego do roztworu wodnego następujących soli:  
a)  $\text{SnCl}_2$ , b)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , c)  $\text{KNO}_2$ , d)  $\text{K}_2\text{SO}_3$  ?
21. Rozpuszczono w wodzie stały  $\text{BiCl}_3$ . Wytrącił się biały osad. W jaki sposób można zapobiec tworzeniu się osadu? Napisać odpowiednie reakcje.
22. Wymienić najczęściej stosowane wskaźniki  $\text{pH}$ . Podać mechanizm ich działania.

#### 4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ

(doświadczenia wykonać w grupach)

##### Doświadczenie 1. Sprawdzanie odczynu roztworów papierkami wskaźnikowymi

Odczynniki: 0,10 M kwas solny (HCl); 0,10 M kwas octowy (CH<sub>3</sub>COOH); 0,10 M wodny roztwór amoniaku (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O); 0,10 M wodorotlenek sodu (NaOH); 0,10 M chlorek sodu (NaCl); 0,10 M chlorek amonu (NH<sub>4</sub>Cl); 0,10 M octan sodu (CH<sub>3</sub>COONa); 0,10 M węglan potasu (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); 0,10 M chlorek żelaza(III) (FeCl<sub>3</sub>)-bez dodatku HCl; papierki wskaźnikowe o zakresach pH równych 1-14(12); 4,6–6,8; 9–13.

**Celem ćwiczenia** jest określenie odczynu (kwaśny obojętny, zasadowy) wodnych roztworów różnych elektrolitów poprzez pomiar przybliżonych wartości pH, przy pomocy **papierków wskaźnikowych**.

1. W dziewięciu wgłębieniach płytki porcelanowej umieścić skrawki papierka wskaźnikowego „uniwersalnego” obejmującego zakres pH = 1 – 14(12). Na skrawki papierków wskaźnikowych nanieść po jednej kropli roztworów wymienionych w poniższej tabeli. Po upływie około 0,5 minuty porównać zabarwienie papierków wskaźnikowych z odpowiednią skalą barw i odczytać wartość pH.
2. W przypadku wartości pH bliskiej 7 lub 14(12) wykonać dodatkowy pomiar używając bardziej dokładnych papierków wskaźnikowych obejmujących zakresy pH = 4,6 – 6,8 lub pH = 9 – 13.

**UWAGA!** Poniższa tabela znajduje się również w formularzu sprawozdania i tam należy wpisywać wyniki pomiarów (do obliczenia stężenia jonów OH<sup>-</sup> użyć pK<sub>w</sub> = 14,00).

Nr	Roztwór	Wartość pH według papierka wskaźnikowego o zakresie pH = 1-14(12)	Wartość pH według papierków wskaźnikowych o zakresach pH = 4,6–6,8; 9–13	Stopień dysocjacji	Stopień hydrolizy (jeżeli zachodzi)
1	0,10 M HCl				
2	0,10 M CH <sub>3</sub> COOH				
3	0,10 M NaCl				
4	0,10 M NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O				
5	0,10 M NaOH				
6	0,10 M NH <sub>4</sub> Cl				
7	0,10 M CH <sub>3</sub> COONa				
8	0,10 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
9	0,10 M FeCl <sub>3</sub>				

3. Napisać w sprawozdaniu zachodzące w roztworach reakcje dysocjacji elektrolitycznej i hydrolizy (jeżeli zachodzi).

## Doświadczenie 2. Dysocjacja słabego elektrolitu [HA] – Prawo Rozcieńczeń Ostwalda

**Odczynniki:** 1,0 M roztwór kwasu octowego ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ );

**Sprzęt:** pehametr z elektrodą zintegrowaną; zlewka  $50 \text{ cm}^3$  (5 sztuk); pipeta jednomicowa  $5,00 \text{ cm}^3$ ; pipeta wielomicowa co najmniej  $20,0 \text{ cm}^3$

**UWAGA!** Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi pehametru.

1. Do zlewki o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  nalać  $20 \text{ cm}^3$  roztworu  $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ .
2. Elektrodę zintegrowaną pehametru opłukać wodą destylowaną z tryskawki, delikatnie osuszyć skrawkiem papierowego ręcznika (nie dotykając szklanej bańki we wnętrzu obudowy elektrody), a następnie zanurzyć w przygotowanym roztworze  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i ostrożnie wymieszać elektrodą roztwór. Dokonać odczytu pH po ustabilizowaniu się wskazań pehametru (około 30 sekund).
3. Stężenie roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , jego rozcieńczenie (odwrotność stężenia) oraz wartość pH zanotować w tabeli, zawartej w formularzu sprawozdania.
4. Po zmierzeniu pH, pobrać pipetą jednomicową  $5 \text{ cm}^3$  roztworu i przenieść do kolejnej zlewki. Dodać  $15 \text{ cm}^3$  wody destylowanej (odmierzonej pipetą wielomicową) i zmierzyć pH (roztwór należy dokładnie wymieszać elektrodą przed odczytem pH).
5. Podobnie przygotować kolejne trzy roztwory i zmierzyć ich pH, a wyniki zanotować w sprawozdaniu.
6. Sprawozdanie przedłożyć prowadzącemu zajęcia w celu uzyskania podpisu zatwierdzającego wykonanie pomiarów.
7. Uzupełnić sprawozdanie:
  - Obliczyć stężenie jonów wodorowych w badanych roztworach.
  - Obliczyć stopień dysocjacji kwasu w badanych roztworach.  
Przeanalizować, czy zmiana stopnia dysocjacji zależy od pierwiastka kwadratowego ze zmiany rozcieńczenia.
  - Obliczyć wartość stałej dysocjacji kwasu (korzystając ze wzoru dokładnego) na podstawie stężenia jonów wodorowych w poszczególnych roztworach.
  - Sporządzić wykres zależności stopnia dysocjacji  $\alpha$  od  $1/c_a$ , ilustrujący Prawo Rozcieńczeń Ostwalda.