



Chemia - laboratorium

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Studia stacjonarne, Rok I, Semestr zimowy 2013/14



Dr hab. inż. Tomasz Brylewski

e-mail: brylew@agh.edu.pl

tel. 12-617-5229

Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
A3, I p., pokój 105

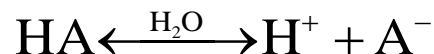
Konsultacje: wtorek 10:00-11:00

Równowagi jonowe w wodnych roztworach elektrolitów, część II

- wyprowadzenie prawa rozcieńczeń Ostwalda,
- zastosowanie prawa równowagi chemicznej do równowag w roztworach elektrolitów (**rozwiązywanie zadań**),
- auto-dysocjacja wody,
- definicja iloczynu jonowego wody i wyprowadzenie jego wyrażenia,
- pojęcie pH i pOH roztworów wodnych (**rozwiązywanie zadań**).

Dysocjacja elektrolityczna - równanie Ostwalda

→ Z równania na dysocjację słabego kwasu:



wynika, że $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$

→ jeśli c - początkowe stężenie molowe elektrolitu, a α - stopień dysocjacji, to stężenia obu rodzajów jonów będą równe:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c,$$

natomiast stężenie niezdisocjowanych cząsteczek:

$$[\text{HA}] = c - c \cdot \alpha = (1 - \alpha)c.$$

→ po podstawieniu tych wyrażeń we wzorze na stałą dysocjacji K_k otrzymujemy:

$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Dysocjacja elektrolityczna - równanie Ostwalda, cd.

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

Prawo rozcieńczeń Ostwalda (1888 r.) – określa zależność między stopniem dysocjacji, stałą dysocjacji i stężeniem początkowym elektrolitu.



Wilhelm Ostwald
1853-1932

Dla elektrolitów słabo zdysocjowanych na jony, w roztworach niezbyt rozcieńczonych, α jest liczbą bardzo małą, można przyjąć, że $1 - \alpha \approx 1$, wtedy:

$$K_k = \alpha^2 \cdot c$$



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

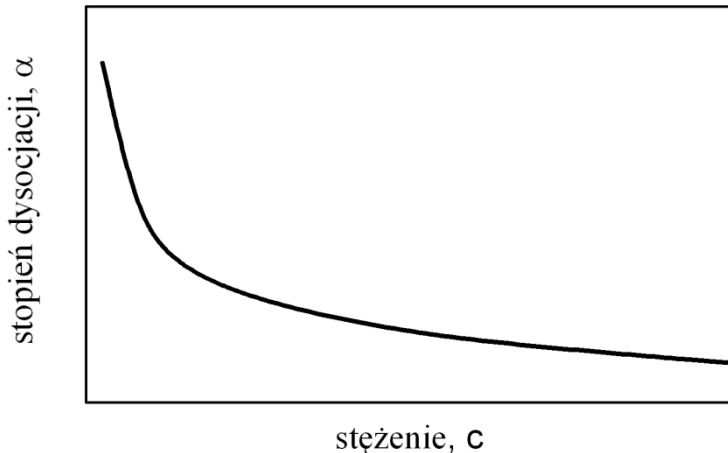
Uprozczone równanie Ostwalda, gdy:

$$\begin{array}{l} \nearrow \alpha \leq 0,05 \\ \text{lub} \\ \rightarrow \frac{c}{K_k} \geq 400 \end{array}$$

Dysocjacja elektrolityczna - równanie Ostwalda, cd.

→ *Prawo rozcieńczeń Ostwalda:*

Stopień dysocjacji słabego elektrolitu jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stężenia tego elektrolitu w roztworze i wprost proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stałej dysocjacji.



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



Wniosek: gdy stężenie roztworu $\downarrow \Rightarrow$ stopień dysocjacji \uparrow , natomiast stała równowagi jest niezmienna.



Zastosowanie prawa równowagi chemicznej do równowag w elektrolitach - rozwiązywanie zadań

Celem zadań rachunkowych związanych z równowagą jonową w roztworach wodnych jest:

- obliczanie stałych i stopni dysocjacji słabych elektrolitów,
- obliczanie stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych w roztworach kwasów, zasad i soli.



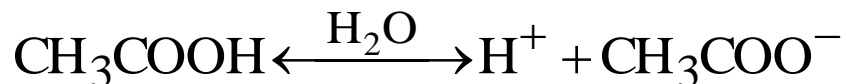
Zastosowanie prawa równowagi chemicznej do równowag w elektrolitach - rozwiązywanie zadań, cd.

Zadanie 1

Stożenie dysocjacji kwasu octowego w roztworze wodnym o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ wynosi $0,019$ w temperaturze 25°C . Obliczyć stężenie jonów wodorowych, octanowych i cząsteczek niezdisocjowanych kwasu oraz jego stałą dysocjacji.

Rozwiązanie:

Z równania dysocjacji kwasu octowego:



wynika, że stężenia obu jonów będą jednakowe:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot c$$

gdzie α - stopień dysocjacji, c - stężenie początkowe kwasu octowego.

Zatem:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = (0,019) \cdot (0,05 \text{ mol/dm}^3) = 9,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Zastosowanie prawa równowagi chemicznej do równowag w elektrolitach - rozwiązywanie zadań, cd.

Natomiast stężenie niezdisocjowanej części kwasu octowego wynosi:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (c - c \cdot \alpha) = (1 - \alpha) \cdot c$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - 0,019) \cdot 0,05 \text{ mol/dm}^3 = 0,049 \text{ mol/dm}^3$$

Wobec tego:

$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(9,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3)^2}{0,049 \text{ mol/dm}^3} = 1,84 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Stałą K_k obliczono także ze wzoru Ostwalda:

$$K_k = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{(0,019)^2 \cdot 0,05 \text{ mol/dm}^3}{1 - 0,019} = 1,84 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

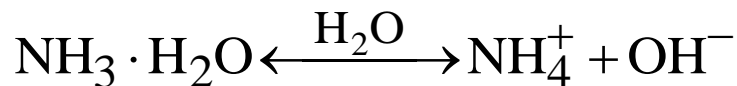
Zastosowanie prawa równowagi chemicznej do równowag w elektrolitach - rozwiązywanie zadań, cd.

Zadanie 2

Obliczyć stężenie roztworu wodorotlenku amonu, w którym jest on zdysocjowany w 5%. Stała dysocjacji tego związku wynosi $1,84 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Rozwiązanie:

Wodorotlenek amonu w wodzie ulega dysocjacji:



Stosując wzór na stałą równowagi:

$$K_z = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad \text{ponieważ } 1 - \alpha \approx 1 \text{ oraz } \alpha \leq 0.05$$

zatem:

$$K_z = c \cdot \alpha^2 \quad \Rightarrow \quad c = \frac{K_z}{\alpha^2}$$



Zastosowanie prawa równowagi chemicznej do równowag w elektrolitach - rozwiązywanie zadań, cd.

Zamieniając stopień dysocjacji wyrażony w procentach na wyrażony w ułamku:

$$\alpha = \frac{5,0}{100} = 0,05$$

Stężenie rozpuszczonego w wodzie wodorotlenku amonu wynosi więc:

$$c = \frac{1,84 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3}{(0,05)^2} = 7,4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Auto-dysocjacja wody

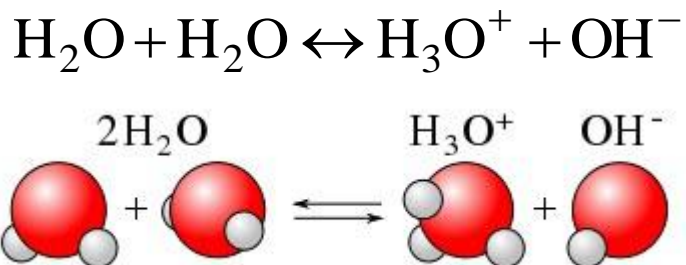
Przewodnictwo elektryczne wody bardzo niskie \Rightarrow auto-dysocjacja zachodząca w bardzo małym stopniu wg reakcji:



\rightarrow reakcja o bardzo dużym znaczeniu w chemii roztworów wodnych.

Zapis tej reakcji niezgodny z rzeczywistością \Rightarrow w roztworze wodnym kation H^+ nie może istnieć (stanowiłby wolny proton),

\rightarrow podczas procesu dysocjacji wody odbywa się przeniesienie protonu od jednej cząsteczki wody do drugiej, wg reakcji:

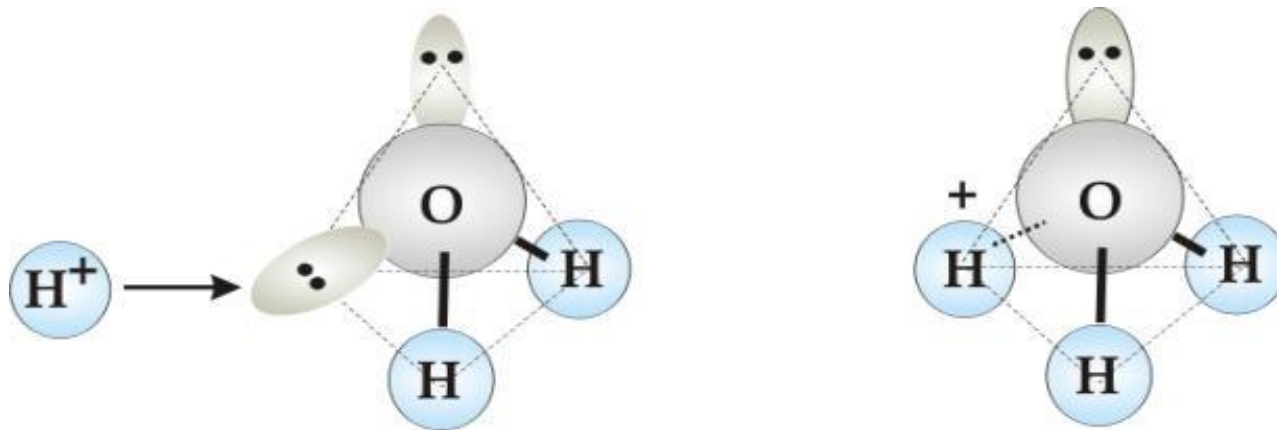


gdzie: H_3O^+ - jon hydroniowy (uwodniony proton), OH^- - jon wodorotlenkowy.

Autodysocjacja wody, cd.

Jon hydroniowy – kation wodorowy hydratyzowany jedną cząsteczką wody.

→ Oddziaływanie jonu wodorowego z cząsteczką wody - bardzo silne - energia oddziaływania w jonie = **711,4 kJ/mol**.



Dwa wiązania atomowe oraz dwie wolne pary elektronów tworzą czworościan: w środku znajduje się tlen - jedna para elektronów wiąże jon H^+ zajmujący pozycję narożną w czworościanie.

Iloczyn jonowy wody

Dla uproszczenia reakcję auto-dysocjacji przedstawia się w postaci:



a jej stała równowagi:

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

Stężenie cząsteczek wody jest praktycznie stałe, więc:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Iloczyn dwóch wielkości stałych w warunkach $T = 22^\circ\text{C}$ i $p = 1,013 \text{ bar}$

$$K_d = 1,8 \times 10^{-16} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{g}}{18\text{g}} = 55,5 \text{ mol/dm}^3$$

jest wielkością stałą i nosi nazwę **iloczynu jonowego wody**:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = (1,8 \times 10^{-16} \text{ mol/dm}^3) \cdot (55,5 \text{ mol/dm}^3) \cong 1 \times 10^{-14} (\text{mol/dm}^3)^2$$

Iloczyn jonowy wody, cd.

→ Iloczyn jonowy wody - iloczyn stężeń jonów H^+ i jonów OH^- :

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/dm}^3)^2$$

ponieważ $[H^+] = [OH^-]$, więc:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

→ Iloczyn jonowy wody zachowuje wartość stałą w danej temperaturze.

Praktyczny wniosek: niezależnie jak zmieniałyby się stężenia jonów H^+ i OH^- , ich iloczyn w dowolnym roztworze zachowują wartość stałą równą 10^{-14}

Iloczyn jonowy wody, cd.

Zależność:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/dm}^3)^2$$

musi być spełniona we wszystkich roztworach wodnych.

→ weźmy pod uwagę 0,01 M HCl, dla którego:

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M} \gg [\text{H}^+]_{\text{auto-dysocjacja}}$$

Zgodnie z równaniem:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

stężenie jonów wodorotlenowych znacznie się zmniejsza:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ M}$$

Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych

Pomiędzy stężeniem jonów H^+ i OH^- w roztworach wodnych \Rightarrow współzależność

\rightarrow dla celów praktycznych podajemy stężenie jonów H^+

– czysta woda	$[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$	roztwór obojętny
– do wody dodajemy kwasu	$[H^+] > 10^{-7} \text{ M}$	roztwór kwaśny
– do wody dodajemy zasady	$[H^+] < 10^{-7} \text{ M}$	roztwór zasadowy

Każdy roztwór wodny, niezależnie od odczynu, zawiera zawsze jony H^+ i $OH^- \Rightarrow$ odczyn roztworu można scharakteryzować ilościowo $\rightarrow [H^+]$ lub $[OH^-]$.

Kłopot z podawaniem stężeń w formie ujemnych potęg liczby 10 \Rightarrow wprowadzono za Sørensenem pojęcie **pH** lub **pOH**:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log[H^+] \quad \text{lub} \quad \text{pOH} = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log[OH^-]$$

def \rightarrow ujemny log ze stężenia jonów H^+ lub OH^- .

Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych, cd.

Znając $[H^+]$ lub $[OH^-]$ roztworu \Rightarrow obliczyć pH lub pOH - i odwrotnie - znając pH lub pOH \Rightarrow obliczyć $[H^+]$ lub $[OH^-]$, korzystając z wzorów:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad \text{lub} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Z powiązania pojęcia pH i pOH wynika zależność:

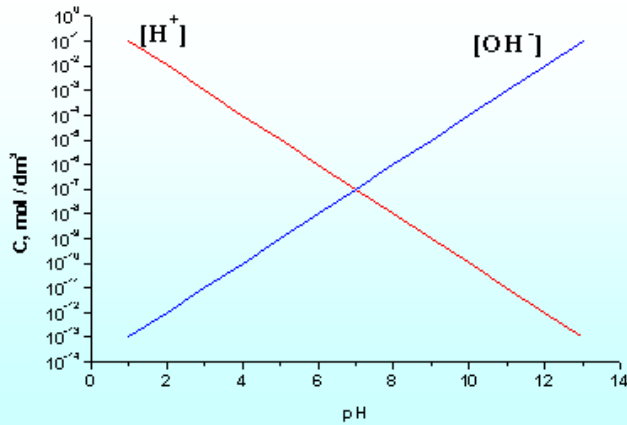
$$pH + pOH = 14$$

\rightarrow korzystając z definicji pH odczyny roztworów przyjmują wartości:

- pH = 7 odczyn obojętny
- pH < 7 odczyn kwaśny
- pH > 7 odczyn zasadowy

Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych, cd.

W rozcieńczonych roztworach wodnych pH przyjmuje wartości od 0 do 14:



Krańcowe wartości pH odpowiadają stężeniu jonów H^+ w przybliżeniu:

- 1M HCl \rightarrow pH = 0
- 1M NaOH \rightarrow pH = 14





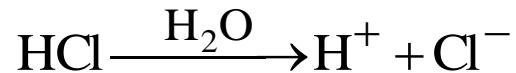
Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych - rozwiązywanie zadań

Zadanie 3

Obliczyć wykładnik wodorowy pH dla 0,05 M roztworu HCl.

Rozwiązanie:

Ponieważ dysocjacja HCl jest całkowita ($\alpha=1$):



zatem z każdej cząsteczki HCl tworzy się jeden jon H^+

$$[\text{H}^+] = c \cdot \alpha = 0,05\text{M}$$

czyli:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0,05) = 1,3$$

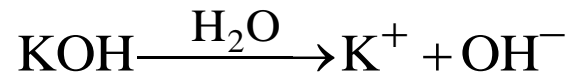
Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych - rozwiązywanie zadań, cd.

Zadanie 4

Obliczyć wykładnik wodorowy pH dla 0,05M roztworu KOH.

Rozwiązanie:

Ponieważ dysocjacja KOH jest całkowita ($\alpha=1$):



zatem z każdej cząsteczki KOH tworzy się jeden jon OH^-

$$[\text{OH}^-] = c \cdot \alpha = 0,05\text{M}$$

W oparciu o iloczyn jonowy wody:

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

Obliczono stężenie jonów H^+ oraz pH roztworu KOH:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-2}} = 2 \times 10^{-13} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2,0 \times 10^{-13}) = 12,7$$



Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych - rozwiązywanie zadań, cd.

Zadanie 5

Obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze, którego $\text{pH} = 3,5$.

Rozwiązanie:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3,5$$

$$\log[\text{H}^+] = -3,5$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5}$$

zatem:

$$[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-4} \text{ M}$$

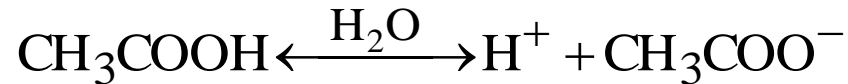
Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych - rozwiązywanie zadań, cd.

Zadanie 6

Obliczyć pH dla 0,1 M roztworu kwasu octowego w temperaturze 25°C, w której stała dysocjacji tego kwasu wynosi $1,8 \times 10^{-5}$.

Rozwiązanie:

Wzór na stałą dysocjacji kwasu octowego wynosi:



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

Ponieważ $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, a $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ przyjęto za równe stężeniu początkowemu c , oraz uwzględniając fakt, że: $\frac{c}{K_k} \geq 400$

zatem:

$$K_k = c \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha^2 = \frac{K_k}{c} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_k}{c}}$$

Pojęcie pH i pOH roztworów wodnych - rozwiązywanie zadań, cd.

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = \sqrt{\frac{K_k}{c}} \cdot c = \sqrt{\frac{K_k \cdot c^2}{c}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_k \cdot c}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \sqrt{K_k \cdot c} = -\frac{1}{2} \log K_k - \frac{1}{2} \log c$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(1,8 \times 10^{-5}) + (-\frac{1}{2} \log 10^{-1}) = -\frac{1}{2} \log 1,8 - \frac{1}{2} (-5) - \frac{1}{2} (-1) = \frac{1}{2} (0,25) + 2,5 + 0,5$$

$$\text{pH} \approx 3,13$$