



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

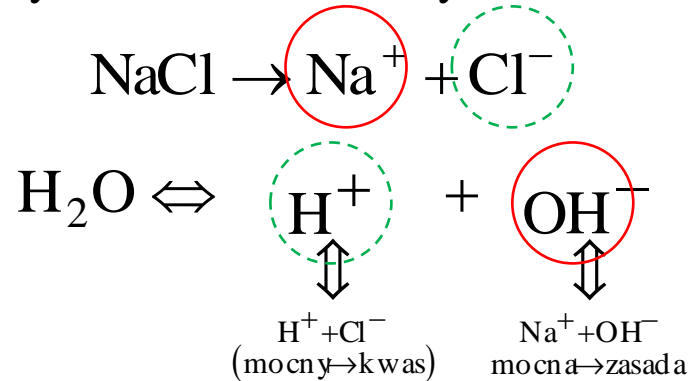
Konsultacje: wtorek 10:00-11:00

Równowagi jonowe w wodnych roztworach elektrolitów, część III

- pojęcie, rodzaje i podział hydrolizy soli,
- pH roztworu soli hydrolizującej,
- definicja roztworu buforowego i jego rola,
- istota działania wybranych roztworów buforowych,
- pH buforu octanowego i amonowego oraz wpływ dodatku mocnego kwasu i mocnej zasady,
- zagadnienie pojemności buforowej.

Hydroliza soli - pojęcie

Sole mocnych kwasów i mocnych zasad \Rightarrow roztwory wodne o odczynie obojętnym, np.:



\rightarrow odmiennie zachowują się w roztworach wodnych:

- sole mocnych kwasów i słabych zasad (np. NH_4Cl) \Rightarrow odczyn kwaśny
- sole mocnych zasad i słabych kwasów (np. CH_3COONa) \Rightarrow odczyn zasadowy
- sole słabych zasad i słabych kwasów ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) \Rightarrow odczyn obojętny ?

Hydroliza - reakcja jonów powstałych z dysocjacji soli z jonami powstałymi z auto-dysocjacji wody (oddziaływanie pomiędzy rozpuszczoną solą i wodą).

Termin „Hydroliza” pochodzi od greckiego słowa „Lysis” oznaczającego rozluźnianie; hydroliza oznacza dosłownie „rozluźnianie lub łamanie przez wodę”.

Hydroliza soli

- rodzaje i podział

Rozróżniamy dwa zasadnicze typy hydrolizy:

- hydroliza cząsteczkowa - reakcja cząsteczek związku chemicznego z cząsteczkami wody lub jonami pochodzącymi z auto-dysocjacji wody,
- hydroliza jonowa - reakcja pomiędzy jonami powstałymi z dysocjacji związku chemicznego a jonami powstałymi z auto-dysocjacji wody.

Sól (mocny elektrolit) jest zdysocjowana całkowicie lub częściowo na jony, woda (słaby elektrolit) jest w słabym stopniu zdysocjowana na jony H^+ i OH^- \Rightarrow ewentualne produkty reakcji hydrolizy soli to:

- słaby kwas,
- słaba zasada,
- słaby kwas i słaba zasada.

Hydrolizę soli dzieli się na:

- hydrolizę soli utworzonych przez mocne zasady i słabe kwasy,
- hydrolizę soli utworzonych przez słabe zasady i mocne kwasy,
- hydrolizę soli utworzonych przez słabe zasady i słabe kwasy.

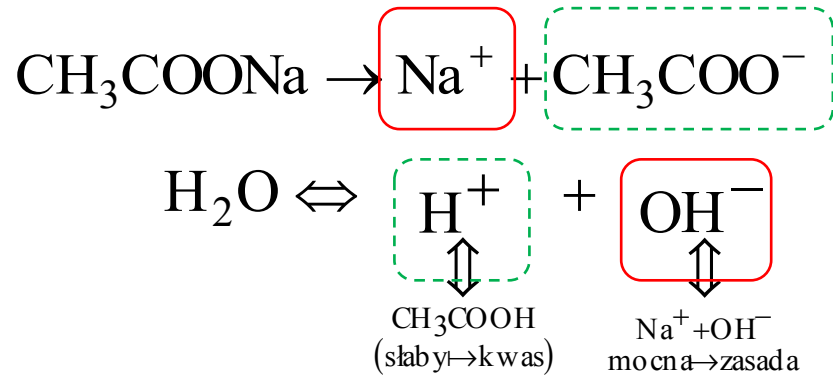
Hydrolizie nie ulegają sole mocnych kwasów i mocnych zasad.

Hydroliza soli

- pH roztworu soli hydrolizującej

Hydroliza soli utworzonych przez mocne zasady i słabe kwasy: CH_3COONa

Podczas rozpuszczania octanu sodu w wodzie tworzą się Na^+ i CH_3COO^- oraz H^+ i OH^- pochodzące z auto-dysocjacji wody \Rightarrow jony H^+ łączą się z jonami octanowymi tworząc słaby kwas octowy:



[odczyn zasadowy]

\rightarrow jony OH^- z wody nie łączą się z kationami Na^+ soli \Rightarrow mocna zasada $\text{NaOH} \Rightarrow$ po ustaleniu się równowagi: $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+] \Rightarrow$ roztwór alkaliczny.

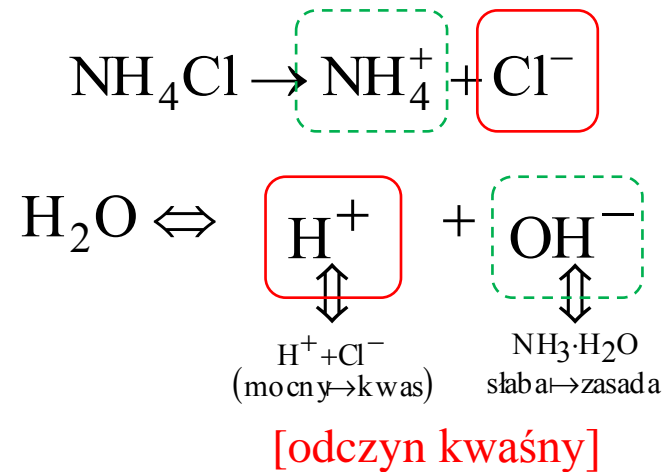
Hydroliza – ustalenie się równowagi pomiędzy wszystkimi jonami obecnymi w roztworze, a więc pomiędzy jonami H^+ i OH^- powstałymi z auto-dysocjacji wody oraz kationami i anionami powstałymi z dysocjacji soli.

Hydroliza soli

- pH roztworu soli hydrolizującej, cd.

Hydroliza soli utworzonych przez słabe zasady i mocne kwasy: NH_4Cl

Podczas rozpuszczania chlorku amonu w wodzie tworzą się NH_4^+ i Cl^- oraz H^+ i OH^- pochodzące z auto-dysocjacji wody \Rightarrow wiązanie jonów OH^- przez kationy NH_4^+ soli:



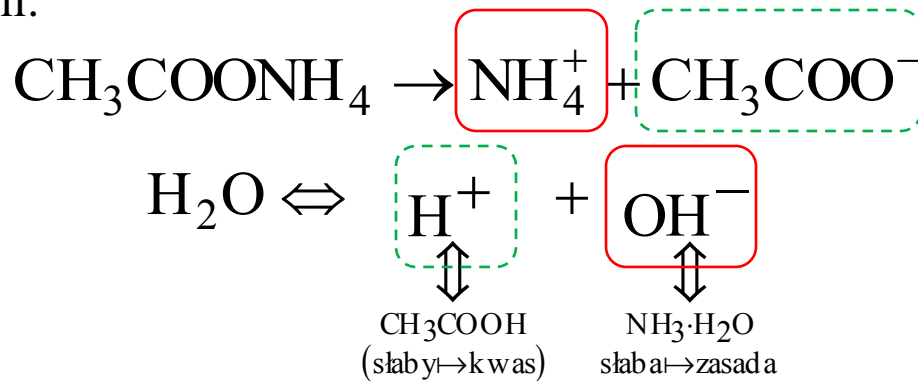
\rightarrow jony H^+ z wody nie łączą się z anionami Cl^- soli \Rightarrow mocny kwas HCl \Rightarrow po ustaleniu się równowagi: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ \Rightarrow roztwór kwaśny.

Hydroliza soli

- pH roztworu soli hydrolizującej, cd.

Hydroliza soli utworzonych przez słabe zasady i słabe kwasy: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Podczas rozpuszczania octanu amonu w wodzie tworzą się NH_4^+ i CH_3COO^- oraz jony H^+ i OH^- pochodzące z auto-dysocjacji wody \Rightarrow wiązanie jonów H^+ i OH^- przez kationy NH_4^+ i aniony CH_3COO^- soli:



[odczyn w przybliżeniu obojętny]

\rightarrow stałe dysocjacji $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_z = 1,79 \times 10^{-5}$) oraz CH_3COOH ($K_k = 1,85 \times 10^{-5}$) $\approx \Rightarrow$ wiązanie jonów H^+ i OH^- zachodzi w jednakowym stopniu \Rightarrow odczyn w przybliżeniu obojętny.

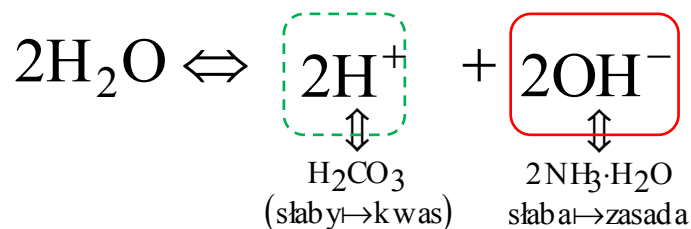
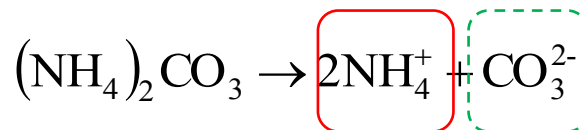
Wyczuwa się jednoczesny zapach kwasu octowego i amoniaku \Rightarrow proces hydrolizy roztworu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ przebiega dwutorowo.

Hydroliza soli

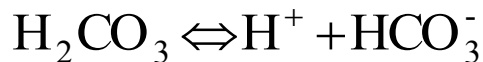
- pH roztworu soli hydrolizującej, cd.

Hydroliza soli utworzonych przez słabe zasady i słabe kwasy:

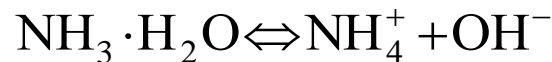
Gdy zasada będzie mocniejsza w porównaniu z kwasem, odczyn roztworu po hydrolizie \Rightarrow słabo alkaliczny, np.:



[odczyn słabo alkaliczny]



$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,31 \times 10^{-7}$$



$$K_z = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,79 \times 10^{-5}$$

$$K_k < K_z$$



Roztwory buforowe - rola i definicja

Dodatek niewielkiej ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady do wody lub roztworów związków chemicznych \Rightarrow duża zmiana pH roztworu.

\rightarrow w szeregu reakcji wykorzystywanych w chemii analitycznej (wytrącanie osadów), w procesach biochemicznych zachodzących w organizmach żywych lub w procesach technologicznych (fermentacja, procesy galwanizacyjne) konieczne jest zapewnienie ściśle określonej i w przybliżeniu stałej kwasowości środowiska.

Rola roztworów buforowych:

– utrzymanie w przybliżeniu stałej kwasowości środowiska, pomimo wprowadzania do niego mocnych kwasów lub mocnych zasad.

Definicja roztworów buforowych:

– roztwory słabych kwasów i ich soli z mocnymi zasadami lub słabych zasad i ich soli z mocnymi kwasami.

Roztwory buforowe - rodzaje

Najczęściej stosowane w praktyce roztwory buforowe:

- bufor octanowy CH_3COOH i CH_3COONa $3,5 < \text{pH} < 6$
- bufor fosforanowy NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 $5,5 < \text{pH} < 8$
- bufor boranowy H_3BO_4 i NaB_4O_7 $7 < \text{pH} < 9$
- bufor amonowy $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i NH_4Cl $8 < \text{pH} < 11$
- bufory o złożonym składzie

→ **Mechanizm działania roztworów buforowych** \Rightarrow z zawartości w nich jonów stanowiących pułapki wiążące jony H^+ lub OH^- (wprowadzane do roztworu przez mocne kwasy lub zasady) w **słabo zdysocjowane kwasy lub zasady**.

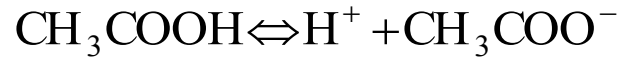
Roztwory buforowe

- istota działania buforu octanowego

Roztwory buforowe złożone z mieszanin słabych kwasów z ich solami:

→ Mieszanina buforowa:

- CH₃COOH
- CH₃COONa



$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = K_k \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad / \cdot (-\log)$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_k - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_k - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

gdzie: $\text{p}K_k$ - ujemny logarytm ze stałej dysocjacji kwasu → wykładnik mocy kwasu,

→ kwas octowy prawie całkowicie niezdisocjowany $\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_k$, octan sodu całkowicie zdisocjowany $\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s$, więc:

$$\text{pH} = \text{p}K_k - \log \frac{c_k}{c_s}$$

Roztwory buforowe - pH buforu octanowego

Mieszanina buforowa:

- $\text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow c_k = 0,1 \text{ M}$
- $\text{CH}_3\text{COONa} \Rightarrow c_s = 0,1 \text{ M}$
- $\Rightarrow K_k = 1,86 \times 10^{-5}$

$$\text{pH} = -\log K_k - \log \frac{c_k}{c_s}$$

→ pH mieszaniny buforowej:

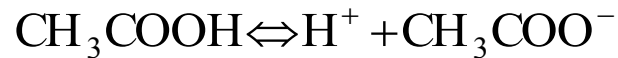
$$\text{pH} = -\log(1,86 \times 10^{-5}) - \log \frac{0,1}{0,1}$$

$$\text{pH} = 4,73$$

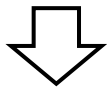
Roztwory buforowe

- pH buforu octanowego, cd.

Dodatek HCl ($c_k^d = 0,01 \text{ M}$) do buforu octanowego:



$$\text{pH} = -\log K_k - \log \frac{c_k + c_k^d}{c_s - c_k^d}$$



$$\text{pH} = -\log(1,86 \times 10^{-5}) - \log \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01}$$

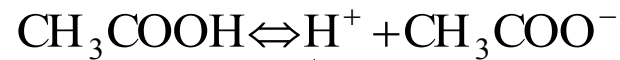
$$\text{pH} = 4,64$$

Po dodaniu $0,01 \text{ M}$ HCl do mieszaniny buforowej \Rightarrow jony H^+ zostaną związane przez jony CH_3COO^- na niezdisocjowane cząsteczki $\text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow$ nieznaczna zmiana pH.

Roztwory buforowe

- pH buforu octanowego, cd.

Dodatek NaOH ($c_z^d = 0,01 \text{ M}$) do buforu octanowego:



$$\text{pH} = -\log K_k - \log \frac{c_k - c_z^d}{c_s + c_z^d}$$



$$\text{pH} = -\log(1,86 \times 10^{-5}) - \log \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01}$$

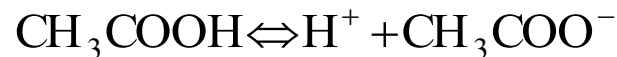
$$\text{pH} = 4,82$$

Po dodaniu $0,01 \text{ M}$ NaOH do mieszaniny buforowej \Rightarrow jony OH^- będą wiązane przez jony H^+ na niezdisocjowane cząsteczki H_2O \Rightarrow ubytek jonów H^+ w roztworze będzie wyrównywał się w wyniku dalszej dysocjacji $\text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow$ nieznaczna zmiana pH.

Roztwory buforowe

- pH buforu octanowego, cd.

Rozcieńczenie mieszaniny buforowej, np. 100 razy:



$$\text{pH} = -\log K_k - \log \frac{c_k \cdot x}{c_s \cdot x}$$

gdzie: x - rozcieńczenie.



$$\text{pH} = -\log(1,86 \times 10^{-5}) - \log \frac{0,1 \cdot 0,01}{0,1 \cdot 0,01}$$

$$\text{pH} = 4,73$$

W wyniku rozcieńczania roztworu buforowego \Rightarrow nie obserwuje się zmiany pH \Rightarrow wraz z rozcieńczeniem roztworu $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} \uparrow \Rightarrow$ obecność CH_3COONa cofa dysocjację kwasu octowego.

Roztwory buforowe

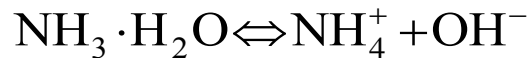
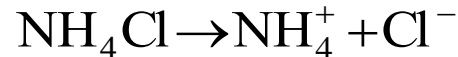
- istota działania buforu amonowego

Roztwory buforowe złożone z mieszanin słabych zasad z ich solami:

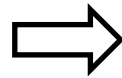
Mieszanina buforowa:

- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- NH_4Cl

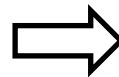


$$K_z = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$



$$[\text{OH}^-] = K_z \cdot \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad / \cdot (-\log)$$

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_z - \log \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

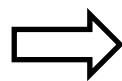


$$\text{pOH} = \text{p}K_z - \log \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

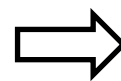
gdzie: $\text{p}K_z$ - ujemny logarytm ze stałej dysocjacji zasady \rightarrow wykładnik mocy zasady

\rightarrow wodorotlenek amonu jest prawie całkowicie niezdisocjowany $\Rightarrow [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = c_z$,
 chlorek amonu całkowicie zdisocjowany $\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = c_s$:

$$\text{pOH} = \text{p}K_z - \log \frac{c_z}{c_s}$$



$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$



$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_z + \log \frac{c_z}{c_s}$$

Roztwory buforowe - pH buforu octanowego

Mieszanina buforowa:

- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\Rightarrow c_z = 0,1 \text{ M}$
- NH_4OH $\Rightarrow c_s = 0,1 \text{ M}$
- $\Rightarrow K_z = 1,79 \times 10^{-5}$

$$\text{pH} = 14 - \log K_k + \log \frac{c_z}{c_s}$$

→ pH mieszaniny buforowej:

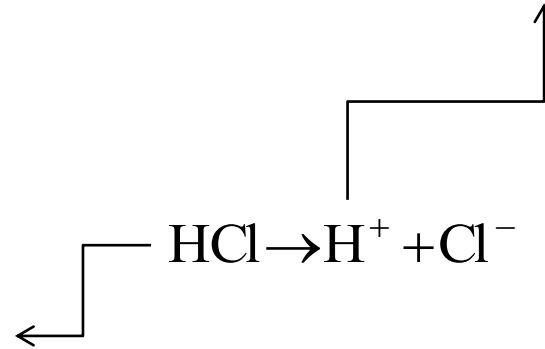
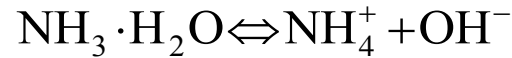
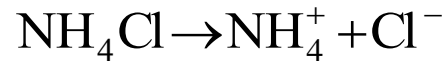
$$\text{pH} = 14 - \log(1,79 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,1}{0,1}$$

$$\text{pH} = 9,25$$

Roztwory buforowe

- obliczanie pH buforu amonowego

Dodatek HCl ($c_k^d = 0,01 \text{ M}$) do buforu amonowego:



$$\text{pH} = 14 - \log K_z + \log \frac{c_z - c_k^d}{c_s + c_k^d}$$



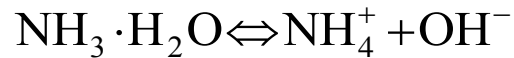
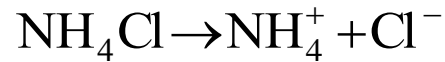
$$\text{pH} = 14 - \log(1,79 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01}$$

$$\text{pH} = 9,16$$

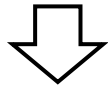
Roztwory buforowe

- obliczanie pH buforu amonowego, cd.

Dodatek NaOH ($c_z^d = 0,01\text{M}$) do buforu amonowego:



$$\text{pH} = 14 - \log K_z + \log \frac{c_z + c_z^d}{c_s - c_z^d}$$



$$\text{pH} = 14 - \log(1,79 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01}$$

$$\text{pH} = 9,34$$

Roztwory buforowe - pojemność buforowa

Dodatek mocnego kwasu lub mocnej zasady nie może być zbyt wielki \Rightarrow dochodzi do przekroczenia **pojemności buforowej** \Rightarrow **znaczna zmiana pH**.

Pojemność buforowa:

– ilościowa miara zdolności roztworu buforowego do utrzymywania w przybliżeniu stałego pH mimo dodatku mocnego kwasu lub mocnej zasady – określa się jako liczba moli mocnego jednozasadowego kwasu lub mocnej jednowodorotlenowej zasady, która po dodaniu do 1 dm³ roztworu buforowego zmienia jego pH o jednostkę.

- najlepsze właściwości posiadają bufory, których wartość pH jest zgodna z pK_k kwasu lub pK_z zasady,
- w I etapie przygotowania buforu istotny jest wybór składników \Rightarrow pK musi być bliskie wymaganego pH (nie różniło się więcej niż o jednostkę) \rightarrow przedział jest granicą działania buforującego, gdy:

$$|pH - pK| > 1$$

Po przekroczeniu \Rightarrow efekt buforujący jest niewielki.

Istota hydrolizy - ćwiczenie

Ćwiczenie

Do trzech kolejnych uprzednio przepłukanych wodą destylowaną probówek nasypać kilka kryształków soli: NH_4Cl , CH_3COONa oraz NaCl . Po ich rozpuszczeniu w wodzie destylowanej zbadać papierkiem uniwersalnym odczyn roztworów. Napisać odpowiednie równania chemiczne i uzasadnić otrzymane wyniki.

Istota roztworów buforowych - ćwiczenie

Ćwiczenie

Sporządzić roztwór buforowy przez zmieszanie:

– 5 ml 1 n CH_3COOH

– 5 ml 1 n CH_3COONa

Sporządzony roztwór podzielić na trzy części. Zmierzyć pH roztworu w 1 probówce za pomocą papierka uniwersalnego. Do drugiej probówki dodać 0,5 ml 1 n HCl, natomiast do trzeciej dodać 0,5 ml NaOH. Zmierzyć pH tych mieszanin przy użyciu papierka uniwersalnego. Przeprowadzić obserwacje i zanotować wnioski.