



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 I

- elektrolity i nieelektrolity (definicje),
- mechanizm dysocjacji elektrolitycznej i hydratacji jonów,
- pojęcie wielostopniowej dysocjacji elektrolitycznej kwasów,
- podział elektrolitów,
- moc elektrolitów (stopień dysocjacji i stała dysocjacji).

Dysocjacja elektrolityczna - wprowadzenie

Substancje chemiczne dzieli się na:

- **elektrolity** (przewodzące prąd elektryczny),
- **nielektrolity** (nie przewodzące prądu elektrycznego).



Elektrolity:

- kwasy,
- zasady,
- sole.

Nielektrolity:

- większość substancji organicznych.



Dysocjacja elektrolityczna - pojęcia

→ S. Arrhenius wyjaśnił wyjątkowe właściwości roztworów elektrolitów, podając **teorię dysocjacji elektrolitycznej** → w wodzie elektrolity rozpadają się w większym lub w mniejszym stopniu na jony.

Jony – to atomy lub grupy atomów obdarzone ładunkiem elektrycznym, mające specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne, różne od właściwości odpowiednich atomów lub grup atomów.

W zależności od ładunku jony dzielą się na:

- kationy (jon dodatni),
- aniony (jon ujemny),

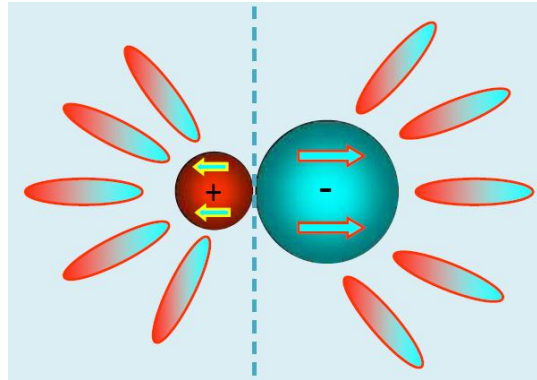
Dysocjacja elektrolityczna – odwracalny proces rozpadu związku chemicznego na jony pod wpływem rozpuszczalnika, przebiegający całkowicie w dużym rozcieńczeniu.

Molaryzacja – proces przeciwny do dysocjacji.

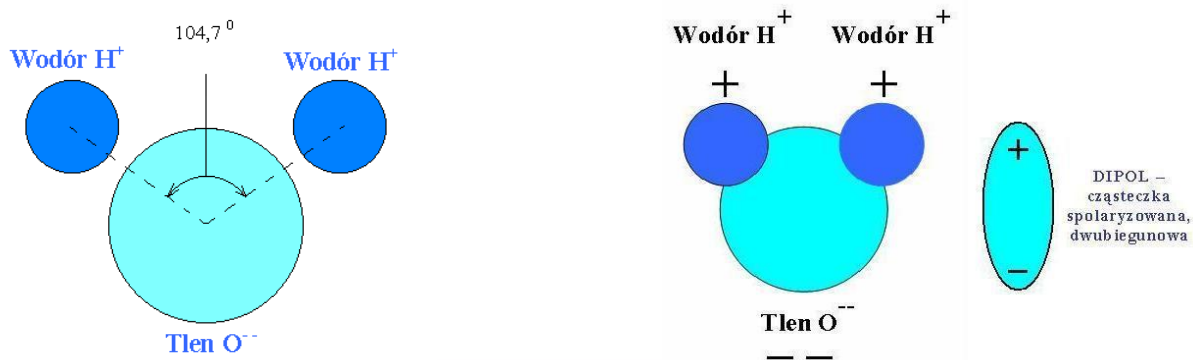
Dysocjacja elektrolityczna

- mechanizm dysocjacji elektrolitycznej

→ W wodzie (rozpuszczalniku) o dużej stałej dielektrycznej $\epsilon \approx 81$ siły wzajemnego przyciągania między jonami w sieci krystalicznej związku są osłabione, jony zostają oderwane, substancja ulega rozpuszczeniu, zaś jony swobodnie poruszają się w roztworze.



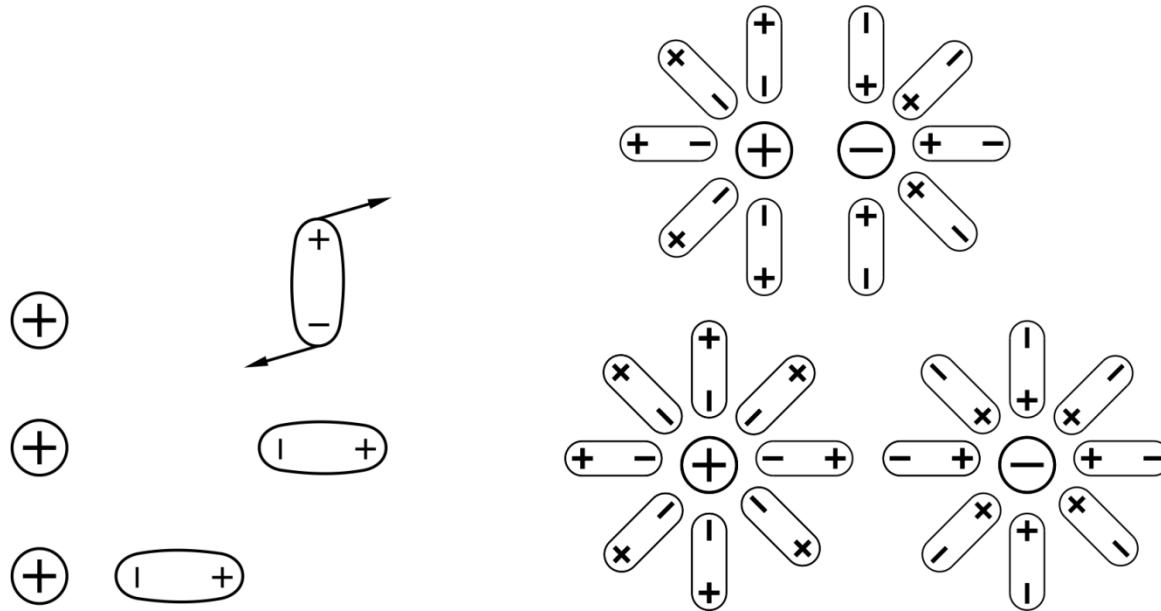
→ Przyczyną dysocjacji jest wzajemne oddziaływanie pomiędzy jonami a cząsteczkami wody wynikające z **polarnej budowy (dipolowej) cząsteczek H_2O** .



Dysocjacja elektrolityczna

- mechanizm dysocjacji elektrolitycznej, cd.

→ Mechanizm działania wody w procesie rozpadu elektrolitu o budowie jonowej wg Niekrasowa:



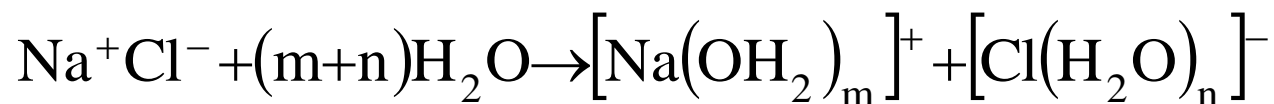
→ Jon dodatni przyciąga ujemny biegun cząsteczki wody a odpycha biegun dodatni, analogicznie zachodzi w pobliżu jonu ujemnego – wokół obu jonów gromadzi się pewna liczba przyciągniętych cząsteczek wody.

→ Przyciąganie między dipolowymi cząsteczkami wody a jonami jest wzajemne – wskutek tego znacznemu osłabieniu ulegają siły przyciągania między jonami cząsteczki elektrolitu.

Dysocjacja elektrolityczna

- mechanizm dysocjacji elektrolitycznej, cd.

→ Reakcja dysocjacji chlorku sodu w formie rozszerzonej:

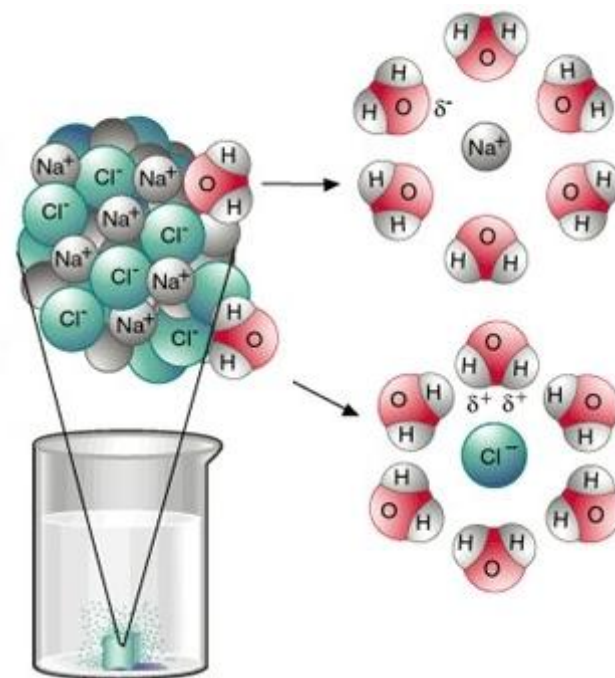


gdzie: Na^+Cl^- - sieć krystaliczna NaCl.

→ Reakcja dysocjacji chlorku sodu w formie uproszczonej:



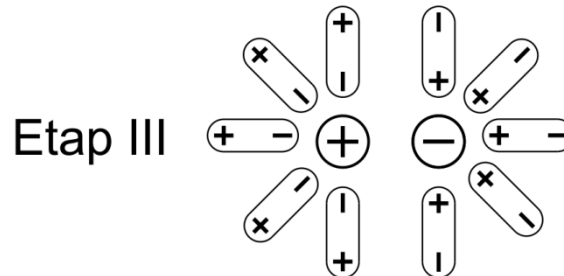
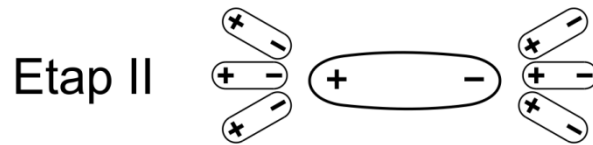
Schemat procesu rozpuszczania
i równoczesnej dysocjacji NaCl.



Dysocjacja elektrolityczna

- mechanizm dysocjacji elektrolitycznej, cd.

→ Dysocjacja cząsteczki o budowie polarnej (np. HCl) – w pierwszym etapie następuje pod wpływem cząsteczek wody przejście struktury polarnej w jonową:



→ w drugim etapie cząsteczki wody przyciągane przez bieguny cząsteczki polarnej powodują oddalenie się tych biegunów - utworzenie struktury jonowej,

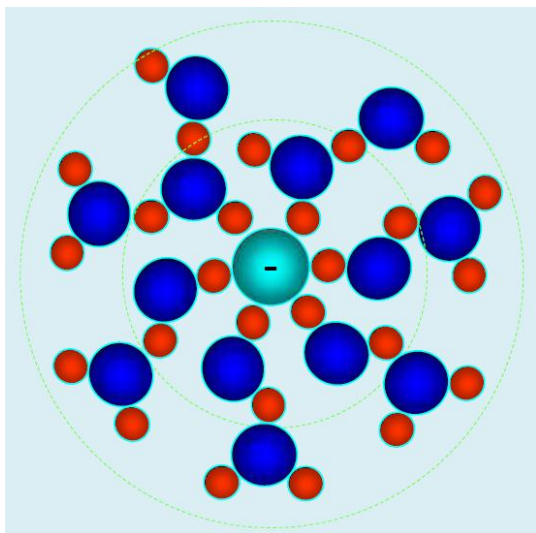
→ w trzecim etapie następuje **hydratacja jonów** - otoczenie się jonów większą lub mniejszą liczbą polarnych cząsteczek wody.

Dysocjacja elektrolityczna

- mechanizm dysocjacji elektrolitycznej, cd.

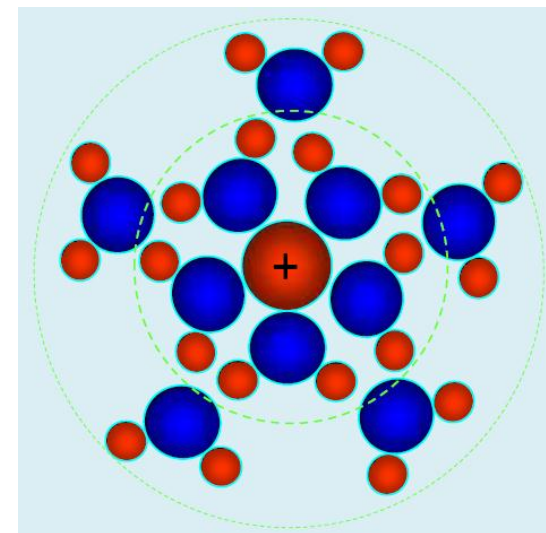
→ W wyniku dysocjacji powstają połączenia jonów z cząsteczkami rozpuszczalnika, zwane w przypadku wody **hydratami**, a ogólnie **solwatami**.

→ Otoczki hydratacyjne ułatwiają rozpad cząsteczek elektrolitu na jony stanowią rodzaj izolacji utrudniającej ponowne łączenie jonów na cząsteczki.



Struktura anionu
w roztworze wodnym

→ Otoczka hydratacyjna jonu składa się z warstw H_2O , znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie jonu i zwróconych biegunami przeciwnego znaku \Rightarrow przyciągają swymi wolnymi biegunami następną warstwę H_2O itd., dopóki przyciąganie przez jon nie stanie się słabsze od energii ruchu molekularnego w roztworze.

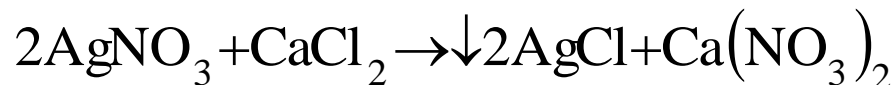
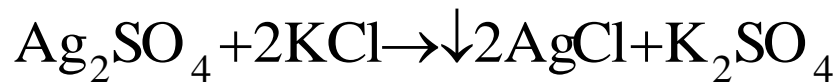
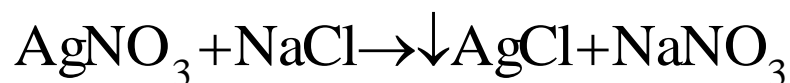


Struktura kationu
w roztworze wodnym

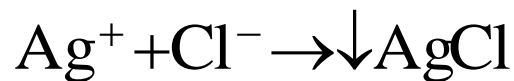
Dysocjacja elektrolityczna - reakcje jonowe

→ Jony łatwo ze sobą reagują – niezależnie od rodzaju soli danego metalu, kation znajdujący się w roztworze daje z właściwym anionem innej soli ten sam produkt reakcji.

Przykład: dodanie do różnych roztworów soli, zawierających srebro dowolnych roztworów chlorków, prowadzi zawsze do otrzymania białego, serowatego osadu chlorku srebra:



w postaci jonowo-cząsteczkowej:



Wniosek: wyłącznie jony Ag^+ i Cl^- wykazują dążność do wytrącania osadu AgCl .

→ Chlor pochodzący z nieelektrolitów np. chloroformu (CHCl_3) lub czterochlorku węgla (CCl_4), nie daje osadu z jonami Ag^+ ze względu na brak jonów Cl^- w roztworze wodnym.

Dysocjacja elektrolityczna - ilościowa interpretacja procesów dysocjacji

Do porównywania mocy elektrolitów S. Arrhenius wprowadził pojęcie:

→ stopnia dysocjacji elektrolitycznej,

→ stałej dysocjacji elektrolitycznej.



Svante Arrhenius
1859-1927
(1903 - nagroda Nobla)

Dysocjacja elektrolityczna - stopień dysocjacji

→ Elektrolity w roztworze wodnym są zdysocjowane całkowicie lub częściowo:

Stopień dysocjacji α - stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej liczby cząsteczek danego elektrolitu (przed dysocjacją) w danej objętości:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

gdzie: n - liczba cząsteczek zdysocjowanych, N - całkowita liczba cząsteczek (początkowa).

→ Przy silnej dysocjacji $n \Rightarrow N$, więc:

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

Dysocjacja elektrolityczna

- stopień dysocjacji, cd.

Stopień dysocjacji niektórych elektrolitów

Roztwory elektrolitów	α	Zdysocjowanie w %
Soli		
$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	0,85	85
$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	0,73	73
$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	0,70	70
$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	0,40	40
Kwasów		
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	0,92	92
$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	0,92	92
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	0,60	60
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,27	27
$\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	0,045	4,5
$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,0132	1,32
$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	0,0012	0,12
Zasad		
$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	0,90	90
$\text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	0,77	77
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,0132	1,32

Dysocjacja elektrolityczna - stopień dysocjacji, cd.

Stopień dysocjacji elektrolitu zależy od:

- natury rozpuszczalnika, w którym rozpuszczono dany elektrolit,
- ilości rozpuszczalnika lub stężenia substancji rozpuszczonej (stopień dysocjacji \uparrow wraz z rozcieńczeniem roztworu),

Stężenie roztworu HCl [mol/dm ³]	α	% zdysocjowanych cząsteczek
10	0,17	17
1	0,78	78
0,1	0,91	91

- temperatury (możliwy jest \uparrow i \downarrow α , np. HCl ze \uparrow T wykazuje \downarrow α , natomiast dla wody ze \uparrow T następuje \uparrow α),
- obecności innych elektrolitów w roztworze (efekt wspólnego jonu).

Dysocjacja elektrolityczna - stopień dysocjacji, cd.

W zależności od wartości stopnia dysocjacji elektrolity dzielimy na:

- **mocne** ($\alpha \geq 0,3$),
 - **średniej mocy** ($0,05 < \alpha < 0,3$),
 - **słabe** ($\alpha \leq 0,05$).

Do elektrolitów mocnych należą:

- prawie wszystkie sole (wyjątek stanowią niektóre sole Hg, Cd i Zn),
- część kwasów nieorganicznych (HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, HBr, HI),
- wodorotlenki K, Ca oraz srebra.

Do elektrolitów słabych należą:

- część kwasów nieorganicznych (H₂SO₃, H₂CO₃, H₃BO₃, HCN),
- część zasad nieorganicznych (NH₃·H₂O, większość wodorotlenków metali dwu- i trójwartościowych),
- kwasy i zasady organiczne (z wyjątkiem kwasów sulfonowych i szczawiowego).

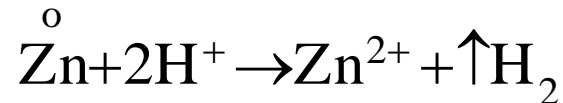
Elektrolity średniej mocy: H₃PO₄, H₃AsO₄, Mg(OH)₂.

Dysocjacja elektrolityczna - stopień dysocjacji, cd.

Zależność elektrolitu od jego mocy na przykładzie reakcji cynku z kwasem chlorowodorowym i kwasem octowym:

→ cynk w HCl roztwarza się energicznie (burzliwe wydzielanie H₂), natomiast w CH₃COOH reakcja przebiega znacznie słabiej,

→ roztwarzanie cynku jest wynikiem reakcji metalicznego Zn z jonami H⁺:



→ kwas octowy jako słaby elektrolit charakteryzuje się niskim stopniem dysocjacji (bardzo niskie stężenie jonów wodorowych) w porównaniu do mocnego kwasu solnego (bardzo wysokie stężenie jonów wodorowych).

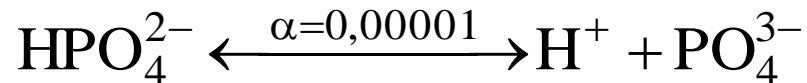
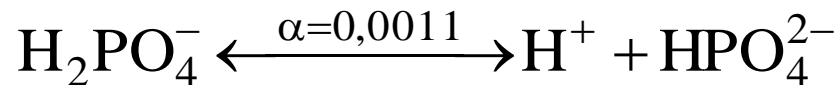
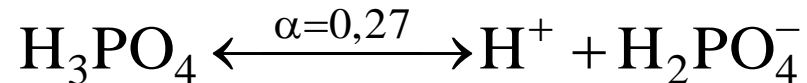
Wniosek: kwas jest mocniejszy, im więcej w roztworze tworzy się jonów wodorowych w czasie jego dysocjacji, a więc im większy ma stopień dysocjacji.

Dysocjacja elektrolityczna

- wielostopniowa dysocjacja kwasów

→ **Kwasy wieloprotonowe wykazują dysocjację wielostopniową** – na każdym etapie wykazują inną wartość α .

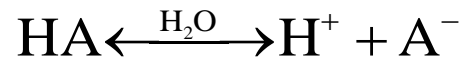
Na przykład H_3PO_4 :



Wniosek: najdalej posunięta jest dysocjacja I etapu, jon H_2PO_4^- wykazuje już znacznie słabszą dysocjację, a HPO_4^{2-} najslabszą - trudniej ulegają dysocjacji cząsteczki z ładunkiem ujemnym (jony H_2PO_4^- i HPO_4^{2-}) aniżeli obojętne cząsteczki H_3PO_4 .

Dysocjacja elektrolityczna - elektrolity słabe

→ Słaby kwas HA ulega w roztworze wodnym **częściowej dysocjacji** na jony wodorowe H^+ i aniony A^- :



→ reakcja dysocjacji jest odwracalna, gdyż część jonów łączy się ponownie na cząsteczki niezdisocjowane,

→ w stanie równowagi liczba cząsteczek rozpadających się w jednostce czasu jest równa liczbie cząsteczek powstających w wyniku łączenia się jonów.

Dysocjacja elektrolityczna - elektrolity słabe, cd.

→ Zgodnie z prawem działania mas, stała równowagi reakcji - zwana stałą dysocjacji kwasu HA wyraża się wzorem:

$$K_k = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

gdzie [] – stężenia poszczególnych rodzajów cząsteczek (lub jonów) w mol/dm³

Stała dysocjacji K - stosunek iloczynu stężeń jonów, na które rozpadł się dany elektrolit, do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych.

→ stała dysocjacji charakteryzuje elektrolit znacznie lepiej aniżeli stopień dysocjacji, ponieważ nie zależy od stężenia, lecz wyłącznie od temperatury i rodzaju rozpuszczalnika,

→ w danej temperaturze stała dysocjacji jest stała, natomiast ze $\uparrow T$ wartość $K_k \uparrow$.

Dysocjacja elektrolityczna - elektrolity słabe, cd.

Stałe dysocjacji niektórych elektrolitów

Nazwa elektrolitu	K_k, K_z
kwas azotowy HNO_3 kwas borowy H_3BO_3 kwas fosforowy H_3PO_4	$K_k = 4,0 \times 10^{-4}$ $K_{k1} = 5,5 \times 10^{-10}$ $K_{k1} = 7,5 \times 10^{-3}$ $K_{k2} = 6,2 \times 10^{-8}$ $K_{k3} = 4,8 \times 10^{-13}$
kwas siarkowy(IV) H_2SO_3	$K_{k1} = 1,7 \times 10^{-2}$ $K_{k2} = 6,2 \times 10^{-8}$
kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 kwas siarkowodorowy H_2S	$K_k = 1,2 \times 10^{-2}$ $K_{k1} = 5,7 \times 10^{-8}$ $K_{k2} = 1,2 \times 10^{-15}$
kwas cyjanowodorowy HCN kwas węglowy H_2CO_3	$K_k = 7,2 \times 10^{-10}$ $K_{k1} = 4,3 \times 10^{-7}$ $K_{k2} = 5,6 \times 10^{-11}$
kwas octowy CH_3COOH kwas szczawiowy $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_k = 1,7 \times 10^{-5}$ $K_{k1} = 6,5 \times 10^{-2}$ $K_{k2} = 6,1 \times 10^{-5}$
wodorotlenek amonu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hydrazyna NH_2NH_2 pirydyna $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$K_z = 1,8 \times 10^{-5}$ $K_z = 3,0 \times 10^{-6}$ $K_z = 1,4 \times 10^{-9}$

Dysocjacja elektrolityczna - elektrolity słabe, cd.

Niezależność stałej dysocjacji od stężenia na przykładzie CH_3COOH (dla $T=18^\circ\text{C}$)

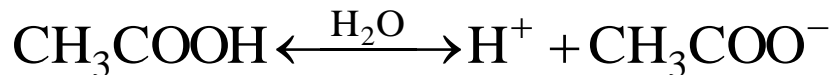
Stężenie CH_3COOH [mol/dm ³]	Stopień dysocjacji α	Stała dysocjacji K_k
0,2	0,00954	$1,82 \times 10^{-5}$
0,1	0,0136	$1,85 \times 10^{-5}$
0,01	0,0419	$1,83 \times 10^{-5}$
0,005	0,0585	$1,82 \times 10^{-5}$

Wniosek: w wyniku rozcieńczenia roztworu stała dysocjacji nie ulega zmianie, podczas gdy stopień dysocjacji wraz z rozcieńczeniem wyraźnie \uparrow .

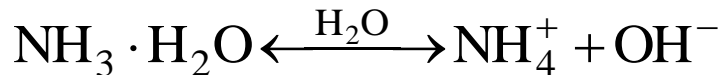
Dysocjacja elektrolityczna

- przykłady

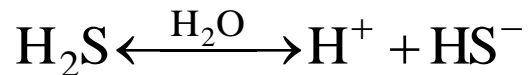
→ słabe elektrolity:



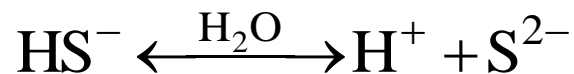
$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



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

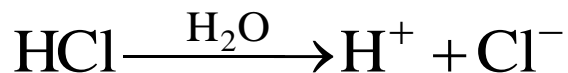


$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

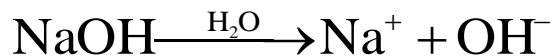


$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

→ mocne elektrolity:



~~$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$~~



~~$$K_z = \frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NaOH}]}$$~~