

Wykład z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



Część 3. Układy dyspersyjne

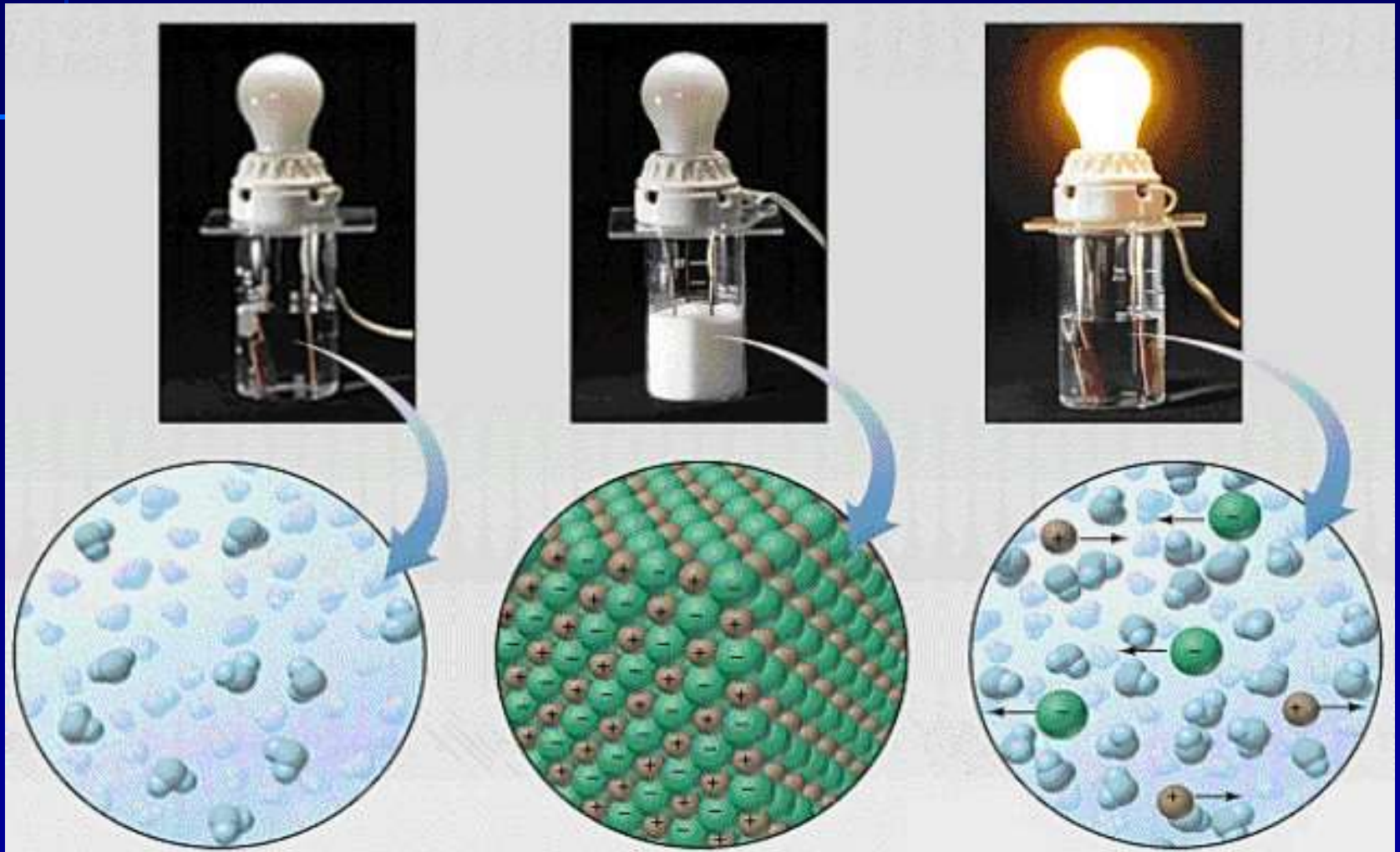
Równowagi w wodnych roztworach elektrolitów

3.2. Dysocjacja elektrolityczna, pH

Katedra Chemii Fizycznej
Collegium Medicum w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski
piotr.cysewski@cm.umk.pl
www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka

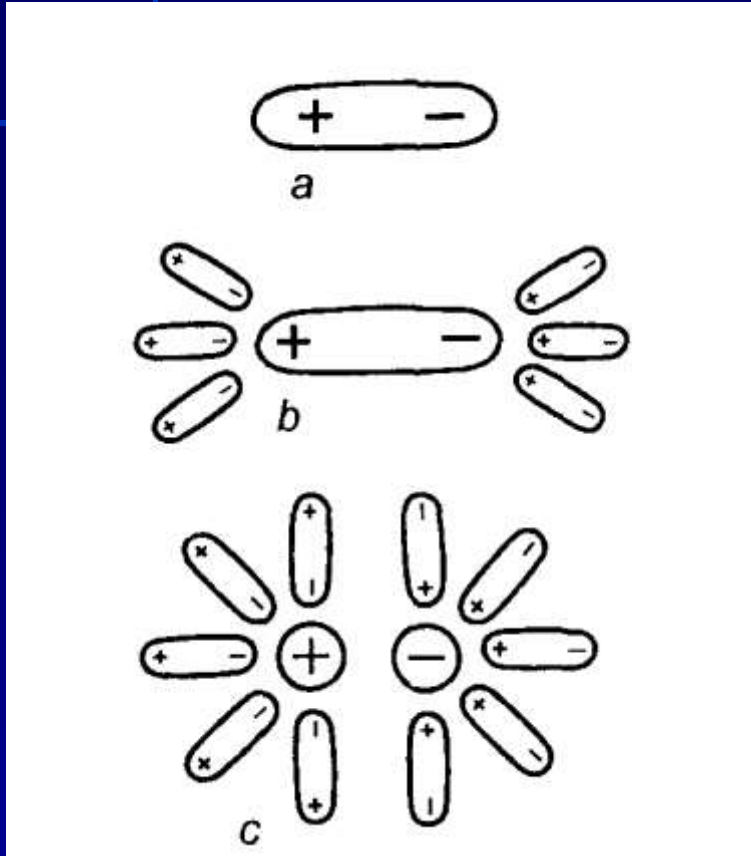
ROZTWORY ELEKTROLITÓW

DYSOCJACJA

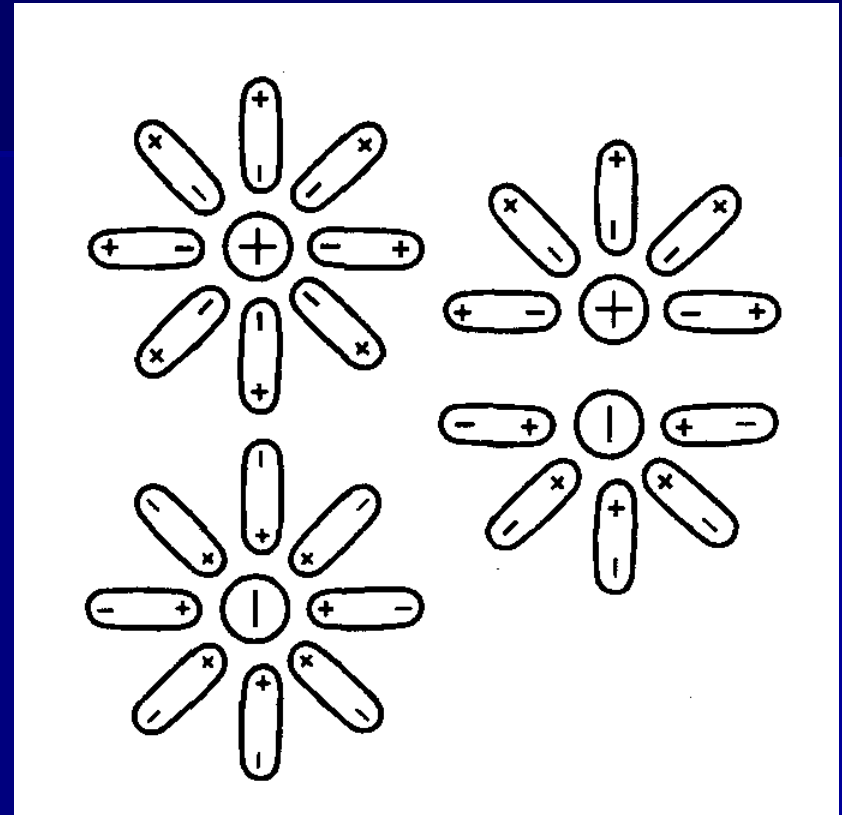


DYSOCJACJA

Rozpad cząsteczki o budowie jonowej na poszczególne jony pod wpływem polarnego rozpuszczalnika



Schemat dysocjacji elektrolitycznej cząsteczki o budowie polarnej



Czynniki wpływające na dysocjację:
Rodzaj elektrolitów
Rodzaj rozpuszczalnika
Temperatura
Stężenie

ILOŚCIOWA CHARAKTERYSTYKA DYSOCJACJI

Stała dysocjacji – dysocjacja jako proces odwracalny

Kwasy



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

$$pK_A = -\log K_A$$

Zasady



$$K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

$$pK_B = -\log K_B$$

$$K_A \cdot K_B = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \cdot \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

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

ILOŚCIOWA CHARAKTERYSTYKA DYSOCJACJI

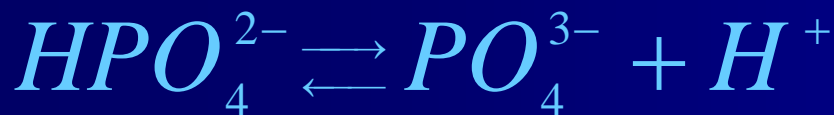
Kwasy wieloprotonowe



$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H^+]}{[H_3PO_4]}$$



$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[H_2PO_4^-]}$$



$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^3}{[H_3PO_4]}$$

Wartości pK_A niektórych kwasów i zasad organicznych

Kwas	pK_A		Zasada	pK_A
Trifluorooctowy	-0,26		Guanidyna	13,60
Szczawiowy	1,27		Piperydyna	11,22
Nikotynowy	2,07		Dietyloamina	10,93
Salicylowy	3,00		Dimetyloamina	10,78
Mrówkowy	3,75		Trietyloamina	10,72
Mlekowy	3,86		Etyloamina	10,63
Octowy	4,76		Propylamina	10,53
Propionowy	4,88		Glicyna	9,78
2-nitrofenol	7,23		Amoniak	9,25
2-chlorofenol	8,48		Hydrazyna	8,11
Fenol	10,00		Pirydyna	5,23
Woda	15,70		Anilina	4,60
Etanol	ok.16,00		2-nitroanilina	-0,26

Stopień dysocjacji

$$\alpha = \frac{\text{stężenie formy zdysocjowanej}}{\text{całkowite stężenie elektrolitu}}$$

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

Wartość stopnia dysocjacji zależy od:

- rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika, a mówiąc ściślej od stałej dielektrycznej tego rozpuszczalnika,
- stężenia substancji - stopień dysocjacji rośnie ze wzrostem rozcieńczenia roztworu,
- temperatury - stopień dysocjacji na ogół wzrasta ze wzrostem temperatury, ale w niektórych przypadkach zależność jest odwrotna - obecności innych elektrolitów w roztworze.

Podział elektrolitów:

kryterium wartości stopnia dysocjacji

➤ **mocne:** $\alpha > 0,3$

- np. kwasy nieorganiczne, takie jak: HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HBr , wodorotlenki litowców, berylowców i srebra oraz prawie wszystkie sole (oprócz niektórych soli rtęci, cynku i kadmu),

➤ **średniej mocy:** α w zakresie $0,05 \div 0,3$

np. H_3PO_4 , H_3AsO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$,

➤ **słabe:** $\alpha < 0,05$

niektóre kwasy nieorganiczne, takie jak H_2SO_3 , H_2CO_3 , HCN , zasady nieorganiczne: roztwór amoniaku, wodorotlenki metali (oprócz 1 i 2 grupy układu okresowego), hydrazyna, hydroksylamina, kwasy i zasady organiczne z wyjątkiem kwasu szczawowego i kwasów sulfonowych.

PRAWO ROZCIĘNCZEŃ OSTWALDA



$$[B^+] = [A^-]$$

$$[B^+] = [A^-] = \alpha \cdot c$$

$$[BA] = c - \alpha \cdot c$$

$$[BA] = c(1 - \alpha)$$

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

PRAWO ROZCIEŃCZEŃ OSTWALDA

Stopień dysocjacji można obliczyć rozwiązując równanie kwadratowe:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad c \cdot \alpha^2 + K \cdot \alpha - K = 0$$

$$\Delta = K^2 + 4K \cdot c$$

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{\Delta}}{2c}$$

Dla elektrolitów bardzo słabo zdysocjowanych ($\alpha < 0,025$) w roztworach niezbyt rozcieńczonych.

$$1 - \alpha \approx 1$$

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

Treść prawa rozcieńczeń Ostwalda:

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

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

Aktywność - siła jonowa elektrolitów

$$a = f \cdot c$$



$$K = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} \cdot \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i z_i^2$$

Aktywność - siła jonowa elektrolitów

**Współczynniki aktywności jonów wyznaczone są doświadczalnie. Można je również obliczyć na podstawie poniższych wzorów:
Jeśli $I < 0,01$:**

$$\log f = -A \cdot z^2 \sqrt{I}$$

gdzie: A - stała, charakterystyczna dla rozpuszczalnika w danej temperaturze (dla wody $A = 0,5$ w temperaturze 20°C),
 I - siła jonowa roztworu, z - ładunek jonu.

Jeśli $I > 0,01$, ale nie przekracza $0,1$:

$$\log f = -\frac{A \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}}$$

gdzie: A, B - stałe wynikające z właściwości rozpuszczalnika i temperatury pomiaru,
 a - odpowiada średnicy uwodnionego jonu,

Aktywność - siła jonowa elektrolitów

Wnioski:

- wraz ze wzrostem wartościowości jonu i siły jonowej roztworu współczynniki aktywności maleją, przy czym zależność ta ma charakter wykładniczy.
- w miarę rozcieńczania roztworu współczynniki aktywności dążą do jedności. Dlatego w przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów elektrolitów można posługiwać się stężeniami, a nie aktywnościami.



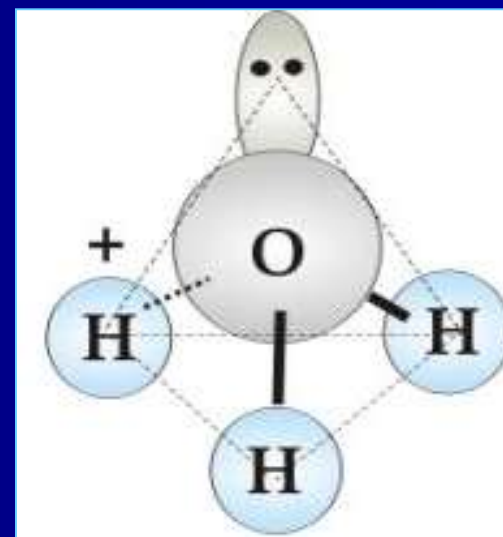
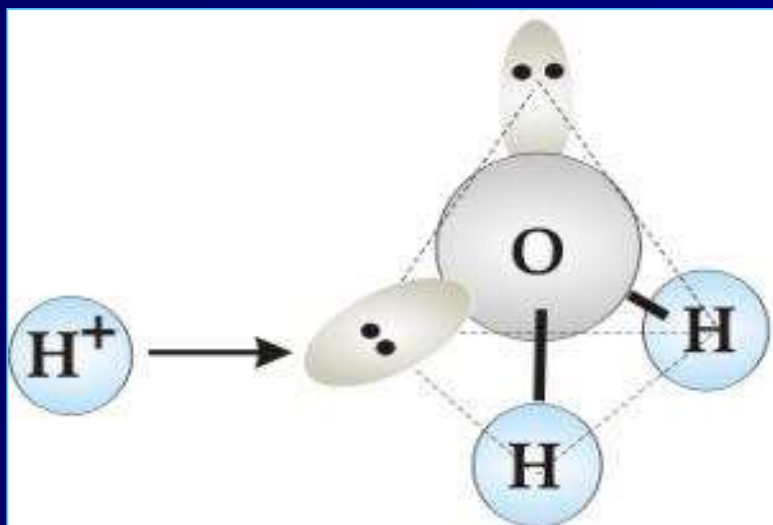
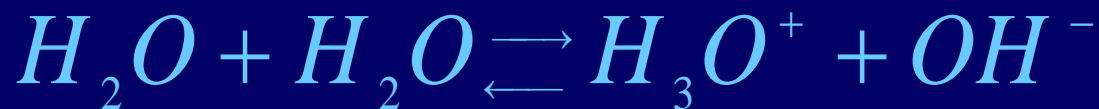
Przykład:

Oblicz siłę jonową roztworu zawierającego 0,1 mol/1 KCl i 0,02 mol/1 MgCl₂.

$$I = \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2$$

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,02 \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,32) = 0,16$$

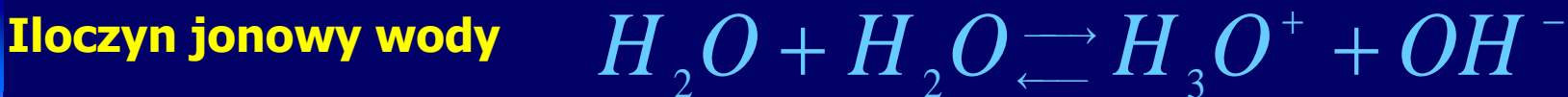
Autodysocjacja



Jon hydroniowy można traktować jako kation wodorowy (zjonizowany atom wodoru – proton) solwatowany jedną cząsteczką wody: $H^+ - H_2O$. Oddziaływanie jonu wodorowego H^+ z cząsteczką wody jest bardzo silne, energia oddziaływania $H^+ - H_2O$ w jonie H_3O^+ wynosi 711,39 KJ/mol.

SKALA pH (skala Sörensen)

Iloczyn jonowy wody



Stała równowagi dla uproszczonej reakcji dysocjacji wody, która nie uwzględnia ani hydratacji protonu, ani agregacji cząsteczek wody (bo prawdopodobnie najbliższy rzeczywistości jest kation $H_9O_4^+$):

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

$$[H_2O] = const = \frac{1000g}{18g \cdot mol^{-1}} = 55,55 mol \cdot l^{-1}$$

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

SKALA pH (skala Sörensena)

K_w	$[H^+]=[OH^-]$
$0,13 \cdot 10^{-14}$	$0,36 \cdot 10^{-7}$
$0,36 \cdot 10^{-14}$	$0,59 \cdot 10^{-7}$
$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
$12,6 \cdot 10^{-14}$	$3,50 \cdot 10^{-7}$

W 1909 Sörensen wprowadził skalę logarytmiczną:

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

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log a_{OH^-}$$

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

$$pH + pOH = 14$$

SKALA pH (skala Sörensena)

Skala pH jest skalą logarytmiczną.

Wartości pH dla niektórych płynów ustrojowych
krew pH = 7,35 - 7,45
sok żołądkowy pH = 1,0 - 2,0
łzy, pot, ślina - ok. 7
mocz 5 - 7
osocze - średnio 7,4
pokarm kobiety - 6,8



Większość artykułów spożywczych ma odczyn kwaśny



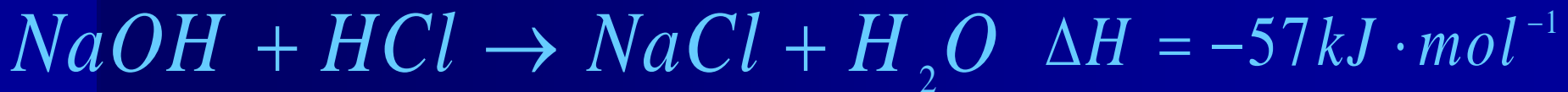
TEORIE KWASÓW I ZASAD

Teoria kwasów i zasad Arrheniusa

W latach 80. XIX w. Svante Arrhenius (1859-1927) sformułował teorię dysocjacji wyjaśniającą naturę kwasów i zasad.

Założył on, że mocne kwasy i zasady dysocjują w roztworach wodnych samorzutnie już pod wpływem cząsteczek wody (wcześniej uważano, że dysocjacja umożliwiająca elektrolizę zachodzi pod wpływem pola elektrycznego).

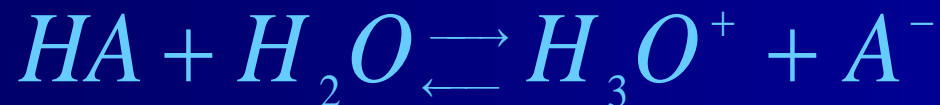
Wytłumaczył w ten sposób fakt, że reakcje zobojętniania między mocnymi kwasami i mocnymi zasadami wykazują stały efekt cieplny, równy ciepłu tworzenia wody z jonów.



TEORIE KWASÓW I ZASAD

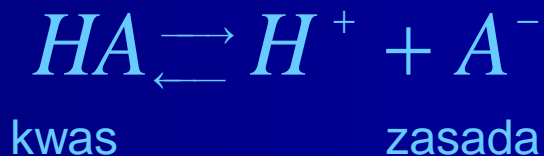
Teoria protonowa Broensteda-Lowry'ego

teoria bardziej ogólna sformułowana w 1923 r. równoległe przez Jana Mikołaja Brónsteda (Dania) i Tomasza Marcina Lowry'ego (Anglia)
woda nie jest biernym środowiskiem reakcji, lecz bierze aktywny udział w dysocjacji:



kwasy jest cząsteczką lub jonem zdolnym do oddania protonu (jest protonodawcą); definicja kwasu jest więc podobna do teorii Arrheniusa zasada jest cząsteczką lub jonem zdolnym do przyjęcia protonu (jest protonobiorcą).

Sprzężenie kwasu i zasady



Reakcje kwasowo-zasadowe (zobojętniania):



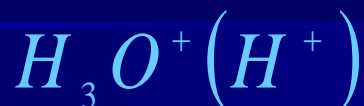
TEORIE KWASÓW I ZASAD

teoria Broensteda-Lowry'ego jest bardziej ogólna, obejmuje także roztwory niewodne:

Środowisko



Jon kwasowy



Jon zasadowy



Środowisko



Jon kwasowy



Jon zasadowy



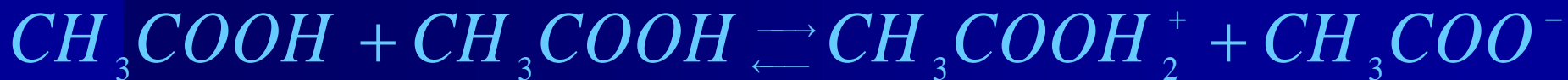
Środowisko



Jon kwasowy



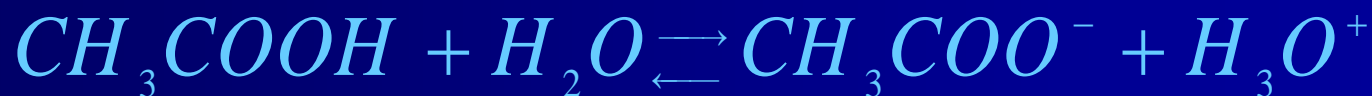
Jon zasadowy



TEORIE KWASÓW I ZASAD

reakcje protolityczne w teorii Broensteda-Lowry'ego

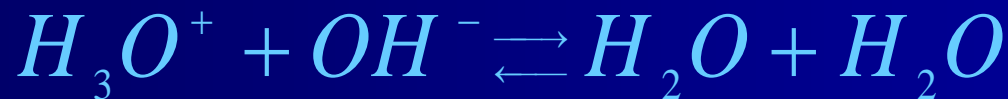
dysocjacja



hydroliza



zobojętnienie



TEORIE KWASÓW I ZASAD



Problem:

Wyjaśnić zasadowe właściwości amoniaku.

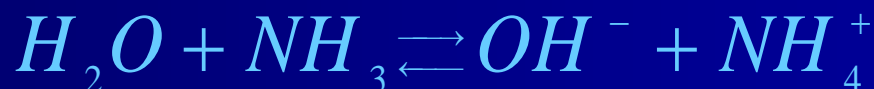
Rozwiązanie:

W świetle teorii Arrheniusa, zakładano jego reakcję z wodą i tworzenie zasady amonowej:



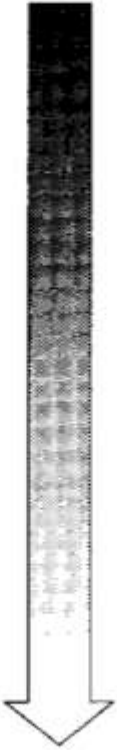
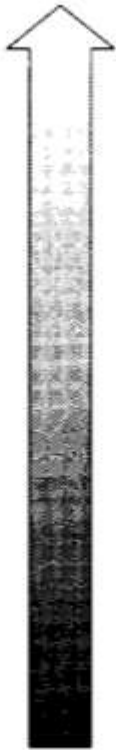
Tymczasem związek taki jest bardzo nietrwały i może istnieć jedynie w bardzo niskich temperaturach, poniżej - 30°C.

W teorii protonowej:



TEORIE KWASÓW I ZASAD

Skala mocy wybranych kwasów i zasad Brönsteda

K_a	Silne kwasy		Słabe zasady	K_b
				
	HClO ₄		ClO ₄ ⁻	
	HCl		Cl ⁻	
55,4	H ₃ O ⁺		H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
$1,2 \cdot 10^{-2}$	HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻	$8,3 \cdot 10^{-13}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$4,2 \cdot 10^{-7}$	H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻	$2,4 \cdot 10^{-8}$
$1,0 \cdot 10^{-7}$	H ₂ S		HS ⁻	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ ⁺		NH ₃	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$4,8 \cdot 10^{-11}$	HCO ₃ ⁻		CO ₃ ²⁻	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-13}$	HS ⁻		S ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-1}$
$1,8 \cdot 10^{-16}$	H ₂ O		OH ⁻	55,4
	Słabe kwasy		Silne zasady	

TEORIE KWASÓW I ZASAD

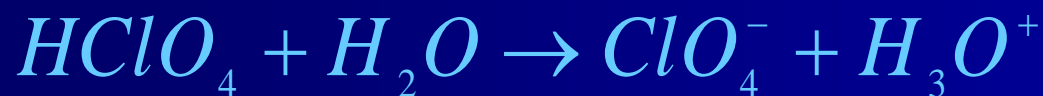


Problem

Który kwas i która zasada są najmocniejsze i jako trwałe występują w roztworach wodnych?

Rozwiązanie:

- Najsilniejszym kwasem, trwałym w roztworze wodnym, jest jon oksoniowy H_3O^+ ; najslabszym jeszcze dysocjującym kwasem jest cząsteczka H_2O .
- Najsilniejszą zasadą, trwałą w roztworze wodnym, jest jon OH^- , a najslabszą zasadą jest cząsteczka H_2O .
- Istnieją zarówno kwasy mocniejsze niż H_3O^+ , np. kwas chlorowy (VII) $HClO_4$, jak i zasady mocniejsze niż OH^- , np. NH_2^- , ale są nietrwałe gdyż zachodzą natychmiast reakcje, których produktem będzie H_3O^+ i OH^- , a w roztworze nie możemy wykryć niezdisocjowanych cząsteczek $HClO_4$ lub jonu NH_2^-



TEORIE KWASÓW I ZASAD



Problem

W jakim kierunku przebiegają reakcje protolityczne ?

Rozwiązanie:

- w roztworze reakcje biegnąca takim kierunku, który prowadzi do powstaniaajsłabszego kwasu iajsłabszej zasady, jakie mogą się utworzyć w danych warunkach.
- wprowadzając, np. do wodnego roztworu kwasu octowego amoniak, zajdzie przede wszystkim reakcja kwasu octowego z amoniakiem (a nie reakcja kwasu octowego z wodą):



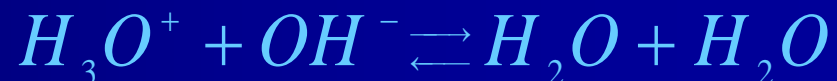
Reakcje zobojętniania

Zgodnie z klasyczną, jonową teorią Arrheniusa reakcje zobojętniania przebiegają między cząsteczkowymi kwasami i zasadami, np.:

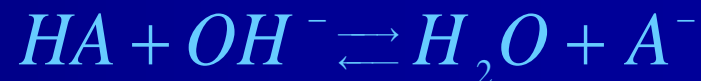


Według protonowej teorii Brönsteda-Lowry'ego reakcje zobojętniania, podobnie jak reakcje dysocjacji kwasów lub zasad, polegają na przeniesieniu protonu z jonu H_3O^+ lub wprost z cząsteczki kwasu, do jonu OH^- .

- mocny kwas + mocna zasada, np.: $HCl + KOH$



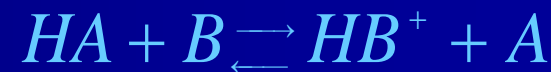
- słaby kwas + mocna zasada, np.: $CH_3COOH + KOH$



- mocny kwas + słaba zasada, np.: $HCl + NH_3$



- słaby kwas + słaba zasada, np.: $CH_3COOH + NH_3$



OBLICZANIE pH ROZTWORÓW

PRZYPADEK MOCNYCH KWASÓW I MOCNYCH ZASAD

mocny kwas



$$pH = -\log c_{kw}$$

mocna zasada



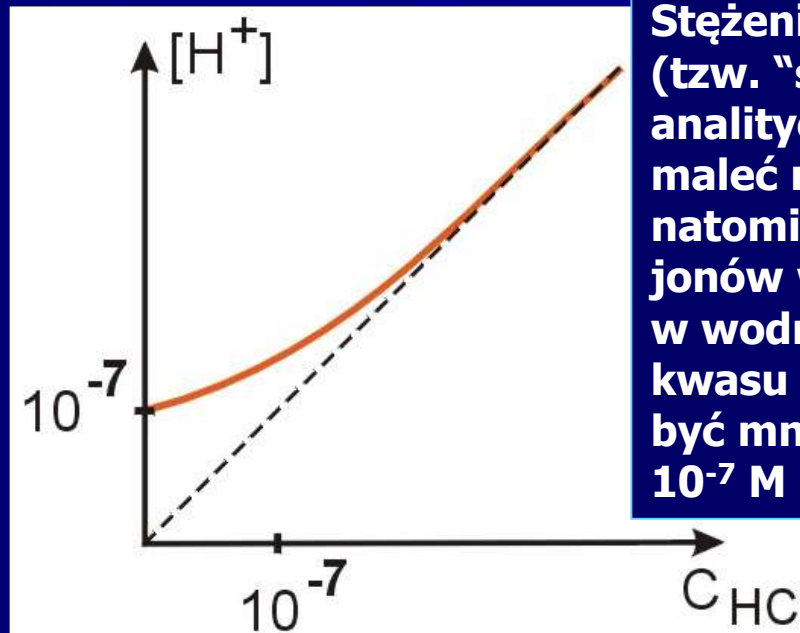
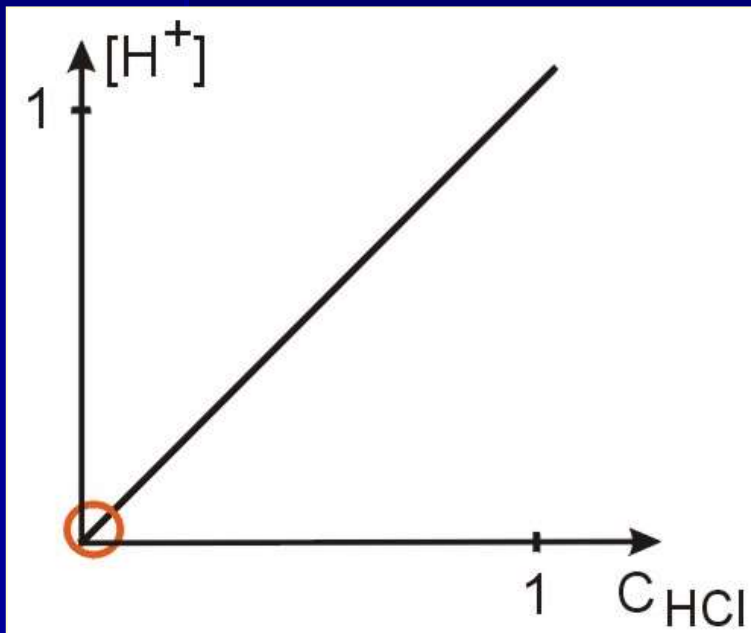
$$pH = 14 - \log c_{zas}$$

OBLICZANIE pH ROZTWORÓW

MOCNY KWAS

Czy w miarę rozcieńczania roztworu HCl pH tego roztworu rośnie?

- Tak oczywiście.
- Rozważmy skrajny wypadek: jedna cząsteczka kwasu solnego rozpuszczona (ok. $1,7 \cdot 10^{-24}$ mola) w całej ilości wody dostępnej na Ziemi (ok. 10^{23} litrów). Stężenie HCl wyniesie, więc ok. 10^{-47} M. Stąd: pH = 47 !!?? (HCl jest całkowicie zdysocjowany w tych warunkach). Czy to możliwe?
- Nie! Przez rozcieńczanie kwasu solnego nigdy przecież nie otrzyma się roztworu zasadowego! Stężenie HCl (tzw. "stężenie analityczne") może maleć nawet do zera, natomiast stężenie jonów wodorowych w wodnym roztworze kwasu nigdy nie może być mniejsze niż ok. 10^{-7} M.



Stężenie HCl (tzw. "stężenie analityczne") może maleć nawet do zera, natomiast stężenie jonów wodorowych w wodnym roztworze kwasu nigdy nie może być mniejsze niż 10^{-7} M

OBLICZANIE pH ROZTWORÓW

PRZYPADEK MOCNYCH KWASÓW I MOCNYCH ZASAD

Roztwory bardzo rozcieńczone

W przypadku z bardzo rozcieńczonymi roztworami kwasów czy zasad, rzędu 10^{-6} mol/l i mniej, obliczając pH należy uwzględnić stężenia jonów H^+ i OH^- pochodzących z dysocjacji wody.

$$[H^+]_{\text{całkowite}} = [H^+]_{\text{z kwasu}} + [H^+]_{\text{z wody}}$$

Roztwory bardzo stężone

Obliczając pH stężonych roztworów mocnych kwasów i zasad (gdy $pH > 13$ lub $pH < 1$) zamiast stężenia odpowiedniego jonu wprowadzamy jego aktywność.

OBLICZANIE pH ROZTWORÓW

PRZYPADEK SŁABYCH KWASÓW I SŁABYCH ZASAD

Słaby kwas jednoprotonowy



$$[H^+] = [A^-] \quad [HA] = c_{HA} - [H^+]$$

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

$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot c_{HA}}}{2}$$

OBLICZANIE pH ROZTWORÓW

PRZYPADEK SŁABYCH KWASÓW I SŁABYCH ZASAD

Nieznacznie zdysocjowane słabe kwasy

jeśli ich stopień dysocjacji nie przekracza 5%, to wielkość $[H^+]$ w wyrażeniu $[HA] = c_{HA} - [H^+]$ jest bardzo mała w porównaniu z c_{HA} i można ją pominąć:

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

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

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

$$[H^+] = [A^-] \leq 0,05 \cdot c_{HA}$$

$$\frac{c_{HA}}{K_a} \geq 400$$

Wniosek: gdy całkowite stężenie kwasu jest 400 lub więcej razy większe od jego stałej dysocjacji można korzystać z wzorów uproszczonych.

OBLICZANIE pH ROZTWORÓW

PRZYPADEK SŁABYCH KWASÓW I SŁABYCH ZASAD

Słabe zasady jednowodorotlenowe



$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

$$[B^+] = [OH^-] \quad [BOH] = c_{zas} \quad K = \frac{[OH^-]^2}{c_{zas}}$$

$$[OH^-]^2 = K_b \cdot c_{zas}$$

$$pOH = -\log \sqrt{K_b \cdot c_{zas}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_{zas}}$$

$$pH = 14 - pOH$$

Podobnie jak w przypadku kwasów, decydującym kryterium na stosowanie uproszczonego wzoru jest porównanie stężenia i stałej dysocjacji i spełnienie zależności:

$$\frac{c_{zas}}{K_b} \geq 400$$



Przykład:

Oblicz pH 0,05 mol/l roztworu kwasu solnego.

Rozwiązanie:

HCl jest mocnym kwasem, całkowicie zdysocjowanym na jony:



$$pH = -\log 5 \cdot 10^{-2}$$



Oblicz pH kwasu solnego o stężeniu 10^{-8} mol/l.

Rozwiązanie:

Przy tak małym stężeniu kwasu należy uwzględnić ilość jonów H^+ powstających z dysocjacji wody, a zatem:

$$\begin{aligned} [H^+]_{\text{całkowite}} &= [H^+]_{\text{z kwasu}} + [H^+]_{\text{z wody}} \\ [H^+]_{\text{całkowite}} &= 10^{-8} + 10^{-7} = 11 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \\ pH &= -\log 11 \cdot 10^{-8} = 6,96 \end{aligned}$$

Przykład:

Oblicz stężenie jonów wodorowych i wartość pH w 0,001 mol/l roztworze HNO₃, przyjmując, że współczynnik aktywności jonów w tym roztworze wynosi 0,91.



$$pH = -\log(a_{H^+})$$

$$a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f_{H^+} = 0,001 \cdot 0,91 = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log 9,1 \cdot 10^{-4} = -\log 9,1 - \log 10^{-4} = -0,959 + 4 = 3,041$$

Przykład:

Oblicz pH 0,002 mol/l roztworu KOH.



$$[OH^-] = c_{zas}$$

$$pOH = -\log c_{zas}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 2 \cdot 10^{-3} = -\log 2 - \log 10^{-3} = -0,301 + 3 = 2,699$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,699 = 11,301$$

Przykład:

Oblicz pH 0,05 mol/l roztworu kwasu octowego, którego stała dysocjacji równa się $1,8 \cdot 10^{-5}$.

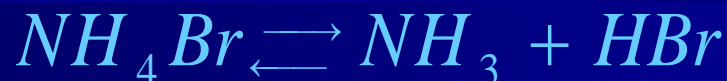


$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{kw}}$$

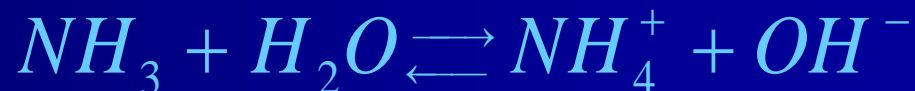
$$\begin{aligned} pH &= -\log \sqrt{K_a \cdot c_{kw}} = -\log \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = -\log \sqrt{10 \cdot 10^{-7}} = \\ &= -\log 3 \cdot 10^{-3,5} = -\log 3 - \log 10^{-3,5} = -0,477 + 3,5 = 3,023 \end{aligned}$$

Przykład:

Amoniak wydzielony z 98 g bromku amonu zaabsorbowano w 2 dm³ wody. Oblicz pH tego roztworu. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.



Bromek amonu ulega rozkładowi wg reakcji:



98 g bromku $NH_4Br = 1$ mol, co odpowiada 1 molowi NH_3 .

Ponieważ 1 mol NH_3 rozpuszczono w 2 litrach to stężenie wynosi:

$$x = 0,5 \text{ mol} / l$$

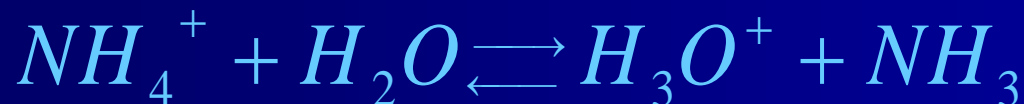
$$pOH = -\log \sqrt{K_b \cdot c_{zas}} = -\log \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-1}} = 2,523$$

$$pH = 11,477$$

Przykład:

Oblicz pH 0,1 mol/l roztworu chlorku amonu, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

W roztworze salmiaku kation amonowy ma właściwości słabego kwasu:



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

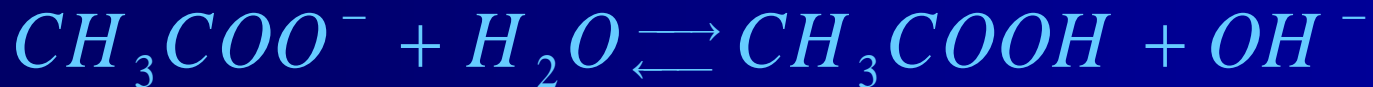
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c}{K_b}} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1,8 \cdot 10^{-5}}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \left(\log 0,55 \cdot 10^{-10} \right) = 4,13$$

Przykład:

**Oblicz pH 0,1 mol/l roztworu octanu sodu,
wiedząc że dla kwasu octowego $pK_a = 4.76$.**

W roztworze soli CH_3COONa anion octanowy jest słabą zasadą:



$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c}{K_a}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = 7.59 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = 5.12$$

$$pH = 14 - 5.12 = 8.88$$

WPŁYW pH NA DYSOCJACJĘ SŁABYCH KWASÓW I SŁABYCH ZASAD



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

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{[HA]}{[A^-]}}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_A}}$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

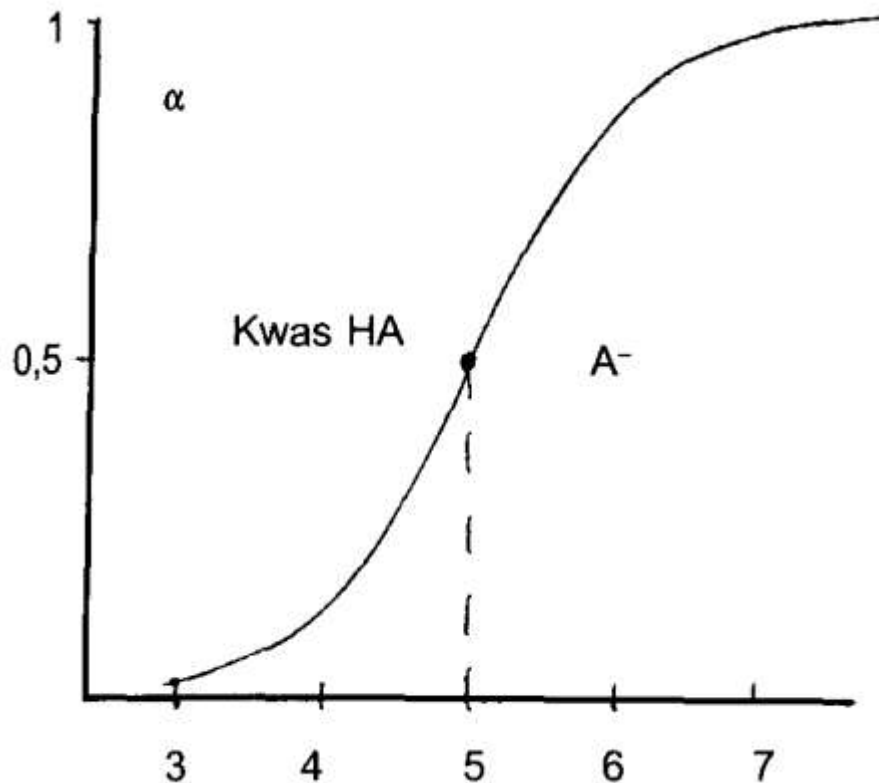
$$K_A = 10^{-pK_A}$$

dla kwasów
$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$$

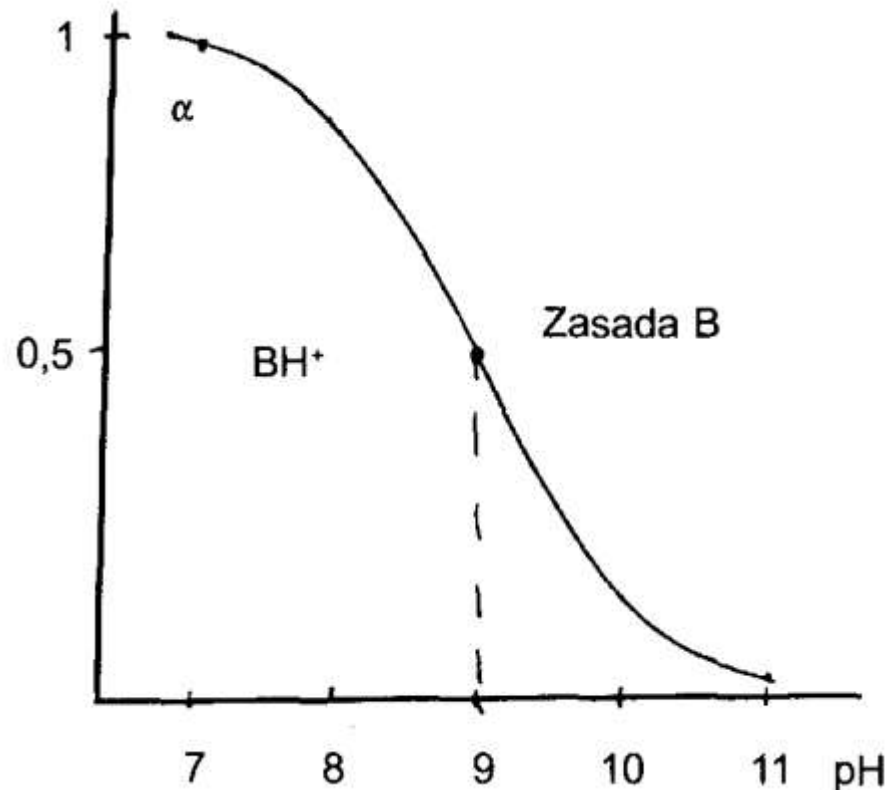
dla zasad
$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_A}}$$

WPŁYW pH NA DYSOCJACJĘ SŁABYCH KWASÓW I SŁABYCH ZASAD

dla kwasów



dla zasad



$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$$

Przykład:

Podać wartości stopni dysocjacji kwasu octowego dla
 $pH = 1, 3, 5, 7$, wiedząc, że $K_A = 10^{-5}$

$$pH \quad pK_A - pH \quad 10^{pK_A - pH} \quad \alpha = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$$

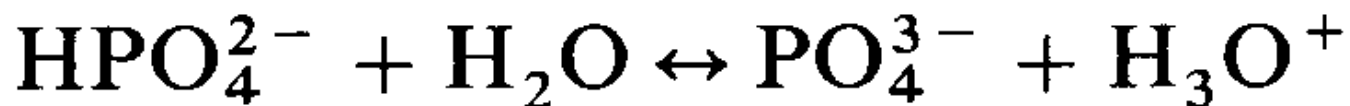
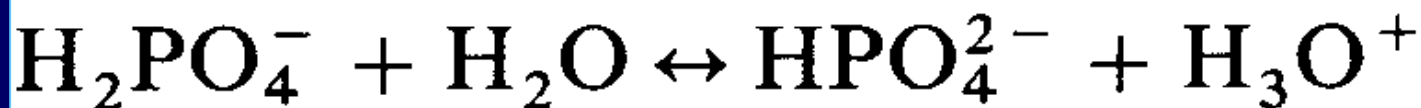
1	+4	10 000	$1/10\,001 = 0,0001$
2	+3	1 000	$1/1\,001 = 0,001$
3	+2	100	$1/101 = 0,01$
4	+1	10	$1/11 = 0,09$
5(= pK_A)	0	1	$1/2 = 0,50$
6	-1	0,1	$1/1,1 = 0,90$
7	-2	0,01	$1/1,01 = 0,99$
8	-3	0,001	$1/1,001 = 0,999$

Przykład:

Podać wartości stopni dysocjacji pirydyny dla pH = 6, 8, 10, 12, wiedząc, że $K_A = 10^{-9}$

pH	$pK_A - pH$	$10^{pK_A - pH}$	$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$
6	-2	0,001	$1/1,001 = 0,999$
7	-2	0,01	$1/101 = 0,99$
8	-1	0,1	$1/1,1 = 0,9$
9(= pK_A)	0	1	$1/2 = 0,50$
10	+1	10	$1/11 = 0,09$
11	+2	100	$1/101 = 0,01$
12	+3	1000	$1/1001 = 0,001$

Obliczanie pH roztworów soli kwasów wieloprotonowych i soli zasad, których kation jest na wyższym niż pierwszy stopniu utlenienia



I etap dysocjacji

$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,52 \cdot 10^{-3}$$

$$pK_{\text{H}_3\text{PO}_4} = -\lg K_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$pK_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2,12$$

Obliczanie pH roztworów soli kwasów wieloprotonowych i soli zasad, których kation jest na wyższym niż pierwszy stopniu utlenienia

II etap dysocjacji

$$K_{H_2PO_4^-} = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_{H_2PO_4^-} = 6,23 \cdot 10^{-9}$$

$$pK_{H_2PO_4^-} = 7,21$$

III etap dysocjacji

$$K_{HPO_4^{2-}} = \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$K_{HPO_4^{2-}} = 2,2 \cdot 10^{-13}$$

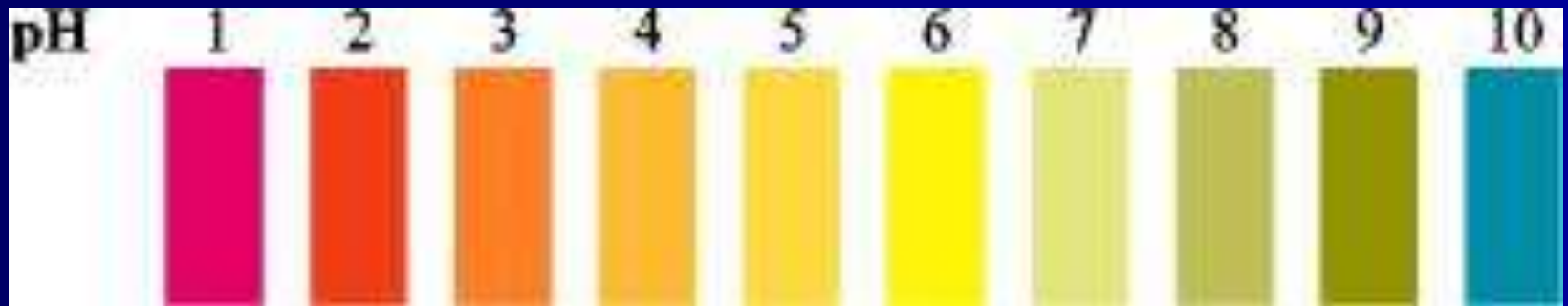
$$pK_{HPO_4^{2-}} = 12,67$$

$$K_{H_3PO_4} > K_{H_2PO_4^-} \gg K_{HPO_4^{2-}}$$

$$pK_{H_3PO_4} < pK_{H_2PO_4^-} \ll pK_{HPO_4^{2-}}$$

WSKAŹNIKI ALKACYMETRYCZNE

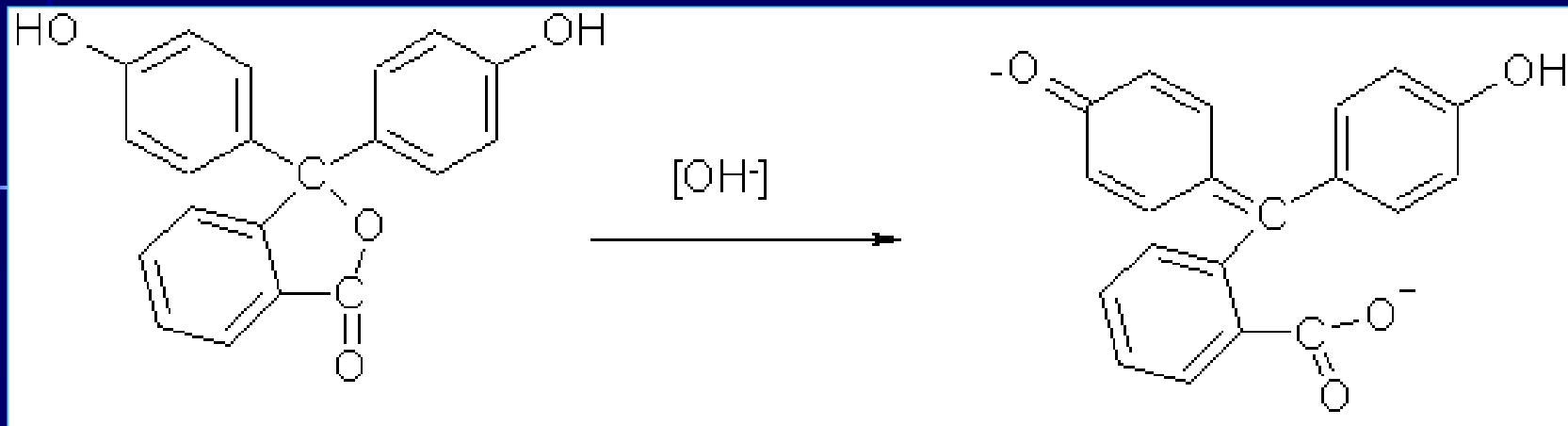
Skala barw wskaźnika uniwersalnego.



Do pomiarów pH stosuje się często uniwersalne papierki wskaźnikowe będące mieszaniną różnych wskaźników naniesionych na cienką bibułę. Zanurzenie papierka w badanym roztworze i porównanie jego barwy ze skalą pozwala na określenie wartości pH.

Przykłady wskaźników

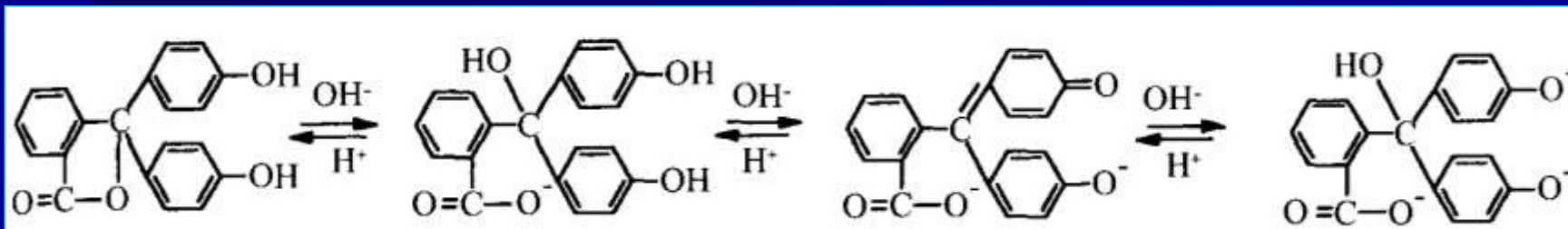
Fenoloftaleina – przykład wskaźnika jednobarwnego



postać bezbarwna
(leukozwiązek)

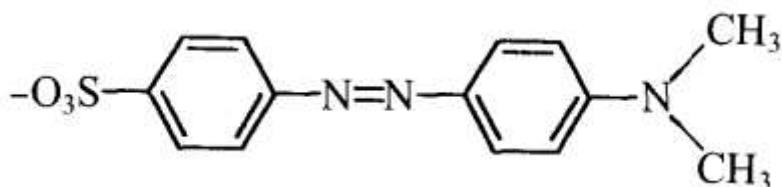
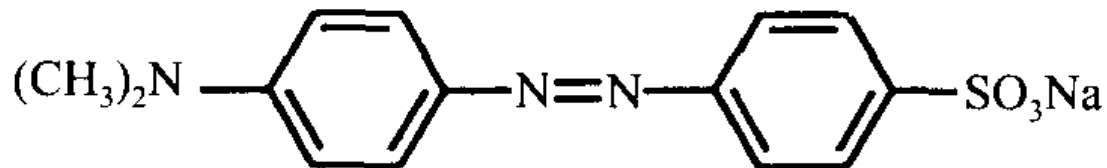
forma zdysocjowana, z układem
chinoidowym (malinowa)

Jedynie forma jonowa wykazuje zabarwienie, ponieważ ma ona w swej strukturze pierścień chinoidowy zamiast benzenowego i to decyduje o barwie całego jonu. Zakres zmiany barwy wskaźników jednobarwnych zależy, w przeciwieństwie do dwubarwnych, od całkowitego stężenia dodanego wskaźnika.

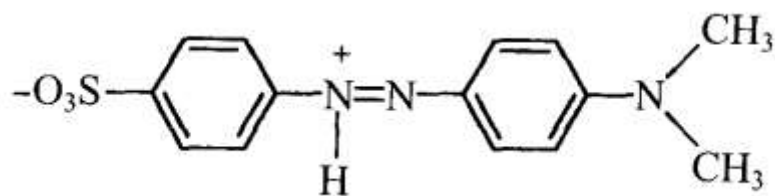


Przykłady wskaźników

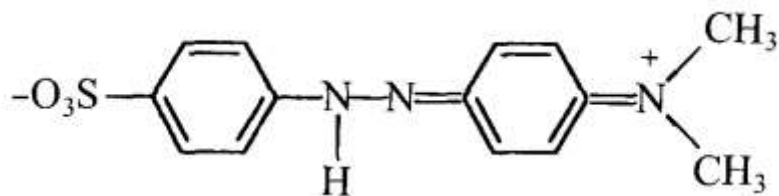
Oranż metylowy (heliantyna B) – przykład wskaźnika dwubarwnego



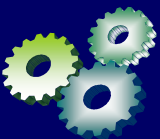
W roztworze zasadowym występuje on w postaci anionu, który ma barwę żółtą.



W środowisku kwasowym natomiast zabarwienie czerwone pochodzi od cząsteczki HInd.



O tym, jakie jest zabarwienie wskaźnika dwubarwnego, decyduje stosunek stężeń postaci zdysocjowanej i protonowanej:



Przykładowe pytania

1. Poniższe ryciny przedstawiają schematycznie wodne roztwory:

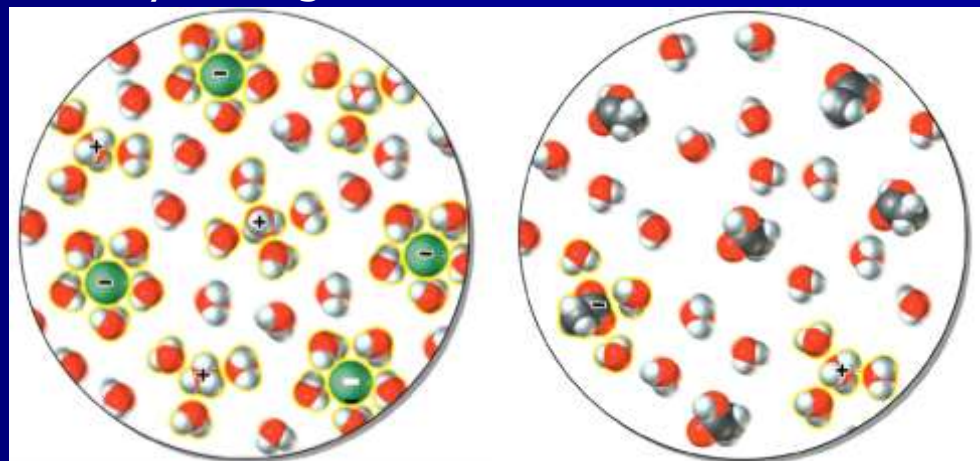
A. obydwu mocnego kwasu

B. obydwu słabego kwasu

C. lewy mocnego kwasu, natomiast prawy słabego kwasu

D. prawy mocnego kwasu, natomiast lewy słabego kwasu

E. obydwu związku niepolarnego



2. Poniższy wzór przedstawia tzw. Benadryl. Jest to lek przeciwgorączkowy. Do jakiej grupy zaliczyłbyś ten związek?

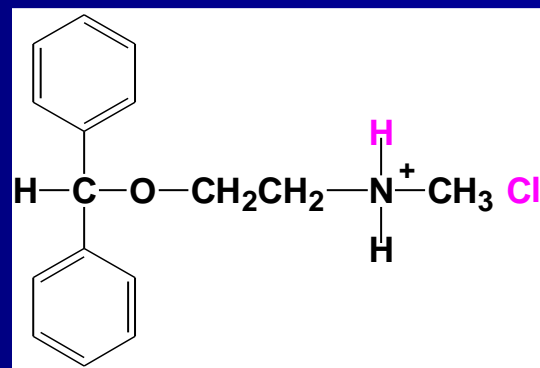
A. jest to mocny kwas

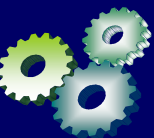
B. jest to mocna zasada

C. jest to sól o odczynie zasadowym

D. jest to sól o odczynie kwaśnym

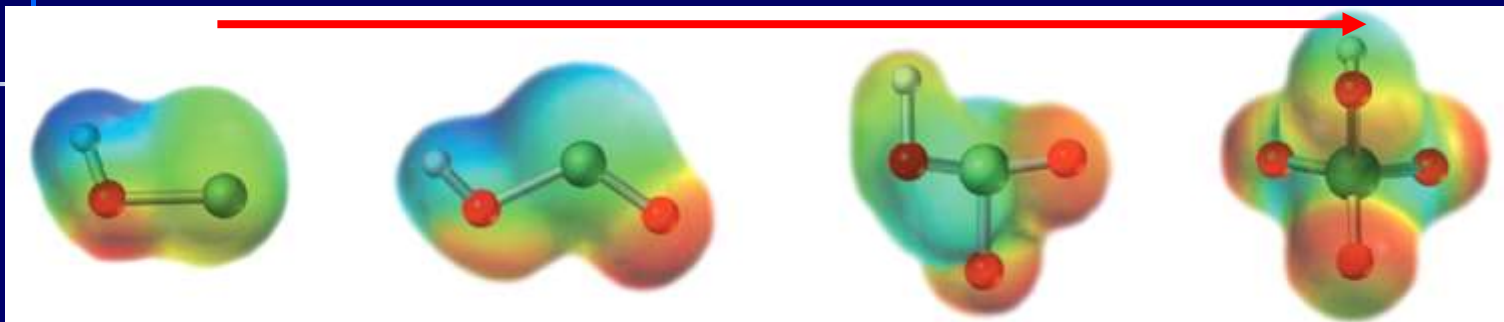
E. jest to nieelektrolit





Przykładowe pytania

3. Poniżej przedstawiono rozkłady gęstości elektronowej dla sekwencji kwasów tlenowych chloru. Wskaż właściwe wnioski:



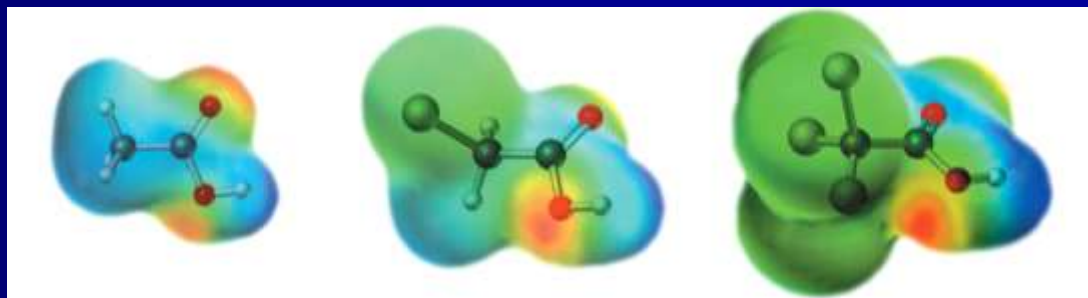
- A. strzałka wskazuje rosnącą moc kwasów
- B. strzałka wskazuje malejącą moc kwasów
- C. strzałka wskazuje rosnącą dysocjację
- D. strzałka wskazuje malejącą dysocjację

odp. **A, C**

4. Połącz graficzną prezentację kwasu, jego nazwę oraz wartość stałej dysocjacji.

- 1. kwas octowy
- 2. kwas chlorooctowy
- 3. kwas trichlorooctowy

- a. $K_a = 1.4 \cdot 10^{-3}$
- b. $K_a = 3 \cdot 10^{-1}$
- c. $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$



odp. **A1c, B2a, C3b**