

## Cz. VII - Dysocjacja jonowa, moc elektrolitów, prawo rozcieńczeń Ostwalda i pH roztworów.

### 1. Pojęcia i definicja.

**Dysocjacja elektroniczna (jonowa)** to samorzutny rozpad substancji na jony w wodzie lub innych rozpuszczalnikach jonowych.

**Dysocjacji ulegają kwasy:**  $H_nR + nH_2O \leftrightarrow nH_3O^+ + R^{n-}$

- kwasy wielowodorowe (wieloprotonowe) dysocjują wieloetapowo:

np.  $H_3PO_4$  :

I stopień:  $H_3PO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2PO_4^-$  ;

II stopień:  $H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HPO_4^{2-}$  ;

III stopień:  $HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + PO_4^{3-}$  ;

-----  
Sumarycznie:  $H_3PO_4 + 3H_2O \leftrightarrow 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$

**Uwaga:** suma ładunków dodatnich na kationach musi być równa sumie ładunków ujemnych na anionach. (dot. kwasów zasad i soli), można również skorzystać z tabeli rozpuszczalności będącej załącznikiem do arkusza egzaminacyjnego)

Miarą dysocjacji (szczególnie słabych kwasów) są: stopień dysocjacji ( $\alpha$ ) i stała dysocjacji ( $K$ ).

- a. **Stopień dysocjacji:** jest to stosunek liczby cząsteczek, które dysocjacji do ogólnej liczby cząsteczek wprowadzonych do roztworu. Stopień może być wyrażony liczbą niemianowaną (może przyjąć wartości od 0 do 1, gdzie 1 oznacza, że wszystkie cząsteczki uległy zdysocjowaniu, lub od 0% do 100%, gdzie 100% oznacza, że wszystkie cząsteczki uległy zdysocjowaniu). W zależności od powyższego wzór na stopień dysocjacji może przyjąć postać:

$$\alpha = \frac{n_z}{n_w} \quad ; \text{ lub}$$
$$\alpha = \frac{n_z}{n_w} \cdot 100\%.$$

gdzie:  $n_z$  – stężenie molowe cząsteczek zdysocjowanych,  $n_w$  – stężenie molowe całkowite roztworu.

- b. **Stala dysocjacji:** opisuje stan równowagi dysocjacji elektrolitycznej i jest równa stosunkowi iloczynu stężeń molowych form zdysocjowanych (jonów) do stężenie molowego formy niezdisocjowanej danego elektrolitu (jeżeli dysocjacja przebiega wieloetapowo, to dla każdego etapu wyznacza się  $K$  odrębnie).

np.  $H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

- w nawiasach kwadratowych stężenia molowe.

**Dysocjacja zasad:**  $\text{Me}(\text{OH})_m \leftrightarrow \text{Me}^{m+} + m\text{OH}^-$

**Dysocjacja soli:**  $\text{Me}_n\text{R}_m \leftrightarrow n\text{Me}^{m+} + m\text{R}^{n-}$

## 2. Zależność między stopniem dysocjacji i stałą dysocjacji – prawo rozcieńczeń OSTWALDA

- stopień dysocjacji umożliwia oszacować moc elektrolitu, jeżeli:

\*  $\alpha \geq 30\%$  ; elektrolity mocne,

\*  $5\% < \alpha < 30\%$ ; elektrolity średniej mocy,

\*  $\alpha \leq 5\%$  ; elektrolity słabe.

- stopień dysocjacji zależy od:

\* rodzaju elektrolitu,

\* rodzaju rozpuszczalnika,

\* temperatury, wzrost temperatury zwiększa  $\alpha$  w niewielkim stopniu,

\* stężenia roztworu, wraz ze stężeniem  $\alpha$  maleje,

\* obecności innych substancji w roztworze.

**Do mocnych elektrolitów należą:** wodorotlenki litowców i berylowców z wyjątkiem  $\text{Be}(\text{OH})_2$  i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , kwasy ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ), rozpuszczalne w wodzie sole.

**Stała dysocjacja jest** – wielkością charakterystyczną dla danego elektrolitu, niezależną do stężenia elektrolitu a zależna jedynie od temperatury. Im większa wartość  $K$ , tym mocniejszy elektrolit.

**Prawo rozcieńczeń Ostwalda**

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

Gdzie:  $K$  – stała dysocjacji ;  $\alpha$  – stopień dysocjacji,  $c$  – stężenie molowe roztworu (czyli  $n_w$  ze wzoru na  $\alpha$ ).

Jeżeli:  $\alpha < 0,05$  (5%) lub  $c/K \geq 400$ , to mianownik  $1 - \alpha$  w przybliżeniu przyjmuje wartość 1, w związku z tym można zastosować wzór uproszczony ;  $K = c \cdot \alpha^2$ ; stąd

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

## 3. Iloczyn jonowy wody ( $K_w = 10^{-14} [\text{mol}^2 \times \text{dm}^{-6}]$ ) w temp. 298K (25°C)

Woda ulega autodysocjacji wg równania  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , ze stałej dysocjacji wynika, że  $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} [\text{mol}^2 \times \text{dm}^{-6}]$ ,

stąd  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ .

Iloczyn jonowy jest wielkością stałą dla każdego wodnego roztworu, jeżeli wzrasta stężenie kationów  $\text{H}^+$  to maleje stężenie anionów  $\text{OH}^-$  w roztworze i odwrotnie, wzrost stężenia anionów  $\text{OH}^-$  powoduje spadek stężenia kationów  $\text{H}^+$ .

## 4. pH i pOH roztworu

- **pH roztworu** to ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia molowego  $\text{H}^+$  w roztworze,  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

- **pOH roztworu** to ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia molowego  $\text{OH}^-$  w roztworze.  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

- $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , stąd  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ ,  $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ .

- **pH a odczyn roztworu**

|                                       |                  |    |    |    |    |   |   |   |                  |   |    |    |    |    |                                       |  |
|---------------------------------------|------------------|----|----|----|----|---|---|---|------------------|---|----|----|----|----|---------------------------------------|--|
| pH                                    | 0                | 1  | 2  | 3  | 4  | 5 | 6 | 7 | 8                | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14                                    |  |
| $[H^+] = 10^0$<br>$[OH^-] = 10^{-14}$ | $[H^+] > [OH^-]$ |    |    |    |    |   |   |   | $[H^+] < [OH^-]$ |   |    |    |    |    | $[OH^-] = 10^0$<br>$[H^+] = 10^{-14}$ |  |
| pOH                                   | 14               | 13 | 12 | 11 | 10 | 9 | 8 | 7 | 6                | 5 | 4  | 3  | 2  | 1  | 0                                     |  |

← Kwasowy
↓
Zasadowy →

Obojętny  $[H^+] = [OH^-]$

### 5. **Indykatory** (wskaźniki kwasowo-zasadowe)

Indykatory – to słabe kwasy lub zasady (najczęściej organiczne) (RH, ROH), które w roztworze wodnym dysocjują:  $RH(\text{barwa A}) + H_2O \leftrightarrow R^-(\text{barwa B}) + H_3O^+$ .

Stan równowagi zostaje zakłócony przez dodanie kwasu lub zasady zgodnie z regułą Le Chateliera i Brauna, czemu towarzyszy zmiana barwy.

- Fenoloftaleina (przedział od 8,2 do 10 - malinowy),
- Oranż metylowy (przedział 3,2 do 4,4 – czerwony),
- Lakmus (przedział 4,5 do 8,3 – od czerwieni do niebieskiego)
- UP (przedział od 0 do 14 – od czerwieni poprzez pomarańczowy, żółty(obojętny) zielony, ciemnozielony, niebieski, fioletowo-różowy).

### **Zadania:**

1. Na podstawie podanych wartości pH kwasów jednoprotonowych oblicz ich stałe dysocjacji:

a)  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCN przy pH = 5,15;

b)  $0,005 \text{ mol/dm}^3$   $C_6H_5OH$  przy pH = 6;

c)  $0,01 \text{ mol/dm}^3$   $CH_3COOH$  przy pH = 3.

#### **Rozwiązanie przykładu a;**

- jeżeli pH = 5,15 to  $[H^+] = 10^{-5,15} \text{ mol/dm}^3 = n_z$

-  $C_m = c = n_w = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ ; jeżeli są te dane to można obliczyć stopień dysocjacji a następnie wykorzystać wzór wynikający z prawa rozcieńczeń Ostwalda:

$$\alpha = \frac{n_z}{n_w} = \frac{10^{-5,15}}{10^{-1}} = 10^{-4,15} \quad (\text{jest to wartość poniżej } 0,05 \text{ (5\%)}, \text{ należy}$$

zastosować wzór :  $K = c \cdot \alpha^2$

$$K = 10^{-1} \times (10^{-4,15})^2 = 10^{-1} \times 10^{-8,3} = 10^{-9,3} = 5 \times 10^{-10}.$$

### **Zadania**

1. Oblicz pH roztworów na podstawie następujących danych:

a)  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl;

b)  $0,01 \text{ mol}$  w  $100 \text{ cm}^3$   $HNO_3$ ;

c)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$   $CH_3COOH$  jeżeli  $K = 1,8 \times 10^{-5}$ ,

d)  $0,01 \text{ mol/dm}^3$   $NH_3 \cdot H_2O$  jeżeli  $\alpha = 0,042$ ;

e)  $0,01\text{mol/dm}^3$  NaOH.

**Rozwiązanie przykładu e)**

$\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ; jest to bardzo silny elektrolit, stąd można przyjąć, że  $\alpha = 100\%$  (1), to też  $[\text{OH}^-] = C_m \text{ roztworu} = 0,01\text{mol/dm}^3 = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ .

- obliczenie  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-2} = 2$ , **pH** =  $14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$ .

- druga metoda z iloczynu jonowego wody;

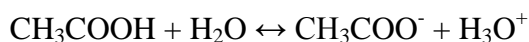
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol/dm}^3. \text{ Stąd } \mathbf{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [10^{-12}] = 12$$

**Wstęp do rozwiązanie przykładu b) zadanie dokończyć tak jak w przykładzie e (te same założenia).**

$$n = 0,01\text{mol}; V_r = 100\text{cm}^3 = 0,1\text{dm}^3; \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$$

$$\text{stąd } C_m = \frac{n}{V_r} = \frac{0,01\text{mol}}{0,1\text{dm}^3} = 0,1\text{mol/dm}^3 = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3.$$

**Rozwiązanie przykładu c)**



- obliczenie  $\alpha$  ze wzoru  $K = c \cdot \alpha^2$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-2}} = 1,34 \cdot 10^{-1}$$

- obliczenie  $n_z = [\text{H}^+]$  ze wzoru na  $\alpha = \frac{n_z}{n_w}$  (wzór na stopień dysocjacji)

$$n_z = \alpha \cdot n_w = 1,34 \cdot 10^{-1} \times 10^{-3} = 1,34 \cdot 10^{-4}$$

- obliczenie pH:  $\text{pH} = -\log 1,34 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,13 = 3,87$ .

**Przykład d proszę rozwiązać z wykorzystaniem ;**

$$\alpha = \frac{n_z}{n_w}$$

**Zadanie 2 do samodzielnego rozwiązania:**

Wyznaczono stopnie dysocjacji czterech roztworów kwasu octowego i otrzymano następujące wyniki: a)  $\alpha = 0,4\%$  ( $0,004 = 4 \cdot 10^{-3}$ ); b)  $\alpha = 4,3\%$ ; c)  $1,3\%$ ; d)  $15\%$ .

(w przypadku przykładów b, c i d należy przejść na wartości niemianowane, tak jest to zrobione w przykładzie a). Stała dysocjacji kwasu  $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Oblicz stężenia molowe roztworów.

Podpowiedź: w przypadkach a, b i c można wykorzystać wzór  $K = c \cdot \alpha^2$ , natomiast w przypadku d ; wzór  $K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$

**Zadanie 3.** Do 100cm<sup>3</sup> 0,1molowego roztworu wodorotlenku sodu dolano 900cm<sup>3</sup> wody. Jak zmieniło się pH tego roztworu?

Rozwiązanie:

Skoro  $V_r = 100\text{cm}^3$ , to w tej objętości znajduje się  $n = 0,1\text{dm}^3 \times 0,1\text{mol/dm}^3 = 0,01\text{mola}$  NaOH, czyli stężenie molowe roztworu przed rozcieńczeniem wynosi:  $0,1\text{mola/dm}^3$ .

Przyjmując, że  $\alpha = 1$  (100%) to  $\text{pOH} = -\log 10^{-1} = 1$ ,  $\text{pH} = 14 - 1 = 13$ .

Po rozcieńczeniu do  $1\text{dm}^3$ , stężenie tego roztworu wynosi  $0,01\text{mol/dm}^3$ , przy tym samym założeniu jak wyżej  $\text{pOH} = -\log 10^{-2} = 2$ ;  $\text{pH} = 14 - 2 = 12$ .

Odp. pH zmalało o jedną jednostkę.

**Zadanie 4 do samodzielnego rozwiązania:** Z roztworu siarkowego o objętości 200cm<sup>3</sup> i  $\text{pH} = 4$  odparowano 100cm<sup>3</sup> wody. Jak zmieniło się pH roztworu kwasu siarkowego? Przyjąć ( $\alpha = 1$  (100%)).

**Zadanie 5.**

Zmieszano 900cm<sup>3</sup> kwasu azotowego(V) o  $\text{pH} = 4$  ze 100cm<sup>3</sup> tego kwasu o  $\text{pH} = 2$ .

Metoda rozwiązania:

- obliczenie moli  $\text{H}^+$  w roztworze o  $\text{pH} = 4$ :

\* jeżeli  $\text{pH} = 4$  to  $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{mol/dm}^3$ , to  $n_1 = 0,9\text{dm}^3 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3 = 9 \times 10^{-5} \text{mola}$ .

- obliczenie moli  $\text{H}^+$  w roztworze o  $\text{pH} = 2$ :

\* jeżeli  $\text{pH} = 2$  to  $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{mol/dm}^3$ , to  $n_2 = 0,1\text{dm}^3 \times 10^{-2} \text{mol/dm}^3 = 10^{-3} \text{mola}$ .

- obliczenie łącznej liczby moli  $\text{H}^+$ :  $n = 9 \times 10^{-5} \text{mola} + 10^{-3} \text{mola} = 109 \times 10^{-5} = 1,09 \times 10^{-3} \text{mola}$

- obliczenie stężenia molowego  $\text{H}^+$  po zmieszaniu roztworów o łącznej objętości  $1\text{dm}^3$ :  
(wynosi tyle ile łączna liczba moli kationów  $\text{H}^+$  czyli  $[\text{H}^+] = 1,09 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$ ).

- obliczenie pH;  $\text{pH} = -\log 1,09 \times 10^{-3} = -0,037 + 3 = 2,963$ .

**Zadanie 6 do samodzielnego rozwiązania**

Do 100cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o  $\text{pH} = 12$  dodano 900cm<sup>3</sup> roztworu tej zasady o  $\text{pH} = 10$ . Ile wynosi pH otrzymanego roztworu?