

1 Ćwiczenie 4

1.1 Równowagi w roztworach elektrolitów – wstęp teoretyczny

1.1.1 Elektrolity, dysocjacja elektrolityczna

Wartości ciśnienia osmotycznego, prężności pary nad roztworem lub też obniżenia temperatury topnienia, mierzone dla roztworów kwasów, zasad czy też soli, są większe niż wielkości wyliczone z praw Roulta i van't Hoffa. Ponieważ wartości te zależą tylko od ilości niezależnych cząsteczek znajdujących się w danej objętości roztworu (tzw. *wielkości koligatywne*) wnioskować można, że cząsteczki powyższych związków ulegają, pod wpływem rozpuszczalnika, rozpadowi na większą ilość niezależnych fragmentów. Proces ten nazywamy dysocjacją elektrolityczną, powstające fragmenty jonami (naładowane dodatnio – kationami, ujemnie – anionami).

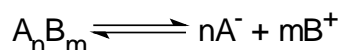
W silnie rozcieńczonych roztworach soli typu AB (np.: NaCl, KCl, AgNO₃) wielkości koligatywne są około dwukrotnie większe niż oczekiwane, w roztworach soli typu A₂B lub AB₂ (np.: Na₂SO₄, CaCl₂) trzykrotnie większe itd. Zależności te są słuszne dla roztworów mocnych elektrolitów, w których równowaga dysocjacji przesunięta jest bardziej w stronę jonów. Do elektrolitów mocnych należą wszystkie sole, kwasy i zasady w których przeważa jonowy charakter wiązania między wodorem lub metalem a resztą wodorotlenową lub kwasową. Mocne elektrolity, w odróżnieniu od elektrolitów słabych, dobrze przewodzą prąd elektryczny. W roztworach o dużym stężeniu silne elektrolity pozostają nadal całkowicie zdysocjowane na jony, jednakże, na skutek oddziaływań międzyjonowych powodujących ograniczenie swobody ruchów, zauważa się zmniejszenie właściwości koligatywnych jonów. Sprawia to wrażenie niepełnej dysocjacji mocnych elektrolitów, efekt ten nazywa się pozornym stopniem dysocjacji. Jest to wynik tworzenia się par i trójek jonowych (⊕⊖; ⊕⊖⊕; ⊖⊕⊖).

Pozorne stałe dysocjacji prezentuje Tabela 3. Wpływ stężenia na dysocjację kwasu octowego, będącego słabym elektrolitem jest zanedbywalny, jednakże wyraźnie widoczny dla roztworów silnych elektrolitów: KCl i MgSO₄.

Tabela 3. Stała dysocjacji kwasu octowego i pozorne stałe dysocjacji chlorku potasu i siarczanu magnezu

Elektrolit	Stężenie [mol*dm ⁻³]			
	0,0001	0,001	0,01	0,1
CH ₃ COOH	1,3*10 ⁻⁵	1,5*10 ⁻⁵	1,7*10 ⁻⁵	1,7*10 ⁻⁵
MgSO ₄	2,3*10 ⁻³	6,0*10 ⁻³	13,3*10 ⁻³	33,3*10 ⁻³
KCl	1,3*10 ⁻²	4,5*10 ⁻²	15,1*10 ⁻²	53,5*10 ⁻²

Zjawisko dysocjacji jest procesem równowagowym, możemy zatem wyrazić je ilościowo za pomocą stałej dysocjacji, oznaczanej symbolem K_D lub K.



Dla powyższego procesu równanie na wartość K przyjmuje następującą formę:

$$K_D = \frac{[A^-]^n [B^+]^m}{[A_n B_m]}$$

Wartość K_D wyznaczona dla stężonych roztworów mocnych elektrolitów, odbiegająca od wartości rzeczywistej, nosi nazwę pozornej stałej dysocjacji.

Wartość K wyraża się często jako pK, czyli ujemny logarytm dziesiętny z wartości K. Wprowadza się ponadto pojęcie *stopnia dysocjacji* (α), zdefiniowanego jako stosunek ilości cząsteczek zdysocjowanych (n_d) do początkowej ilości cząsteczek (n).

$$\alpha = \frac{n_d}{n}$$

Dla elektrolitów których dysocjacja przebiega wielostopniowo wprowadza się dodatkową wielkość, zwaną *ogólną stałą dysocjacji*, będącą iloczynem kolejnych wartości K_D, opisujących kolejne etapy jonizacji molekuly. W roztworach słabych elektrolitów, np. postaci HA, zdysocjowanych w stopniu α, z C₀ moli związku powstaje C₀α moli jonów H⁺ i tyle samo anionów A⁻. Reszta, wyrażona jako C₀-C₀α, stanowi kwas niezdisocjowany. Po

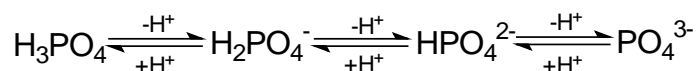
podstawieniu powyższych wartości do równania na stałą równowagi K_D , otrzymujemy zależność, zwaną *prawem rozcieńczeń Ostwalda*:

$$K_D = \frac{C_0\alpha * C_0\alpha}{C_0 - C_0\alpha} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} \approx C_0\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_0}}$$

Jak widać, stopień dysocjacji słabego elektrolitu zależy przede wszystkim od wartości stałej dysocjacji i stężenia. Analogiczne rozważania prowadzić można dla roztworów słabych zasad. Wartość α jest kryterium podziału elektrolitów ze względu na ich moc; do elektrolitów mocnych zalicza się te, których stopień dysocjacji w roztworze o stężeniu 0,1 M jest większy niż 90% ($K_D > 10$), elektrolity słabe charakteryzują się stopniem dysocjacji mniejszym niż 0,1% ($K_D < 10^{-4}$), pozostałe zalicza się do elektrolitów średniej mocy.

Pamiętać należy jednak, iż w przypadku większości elektrolitów ulegających dysocjacji z wytworzeniem więcej niż dwóch jonów, proces ten jest wieloetapowy i jego opis przy użyciu jednej wartości K jest niemożliwy. Przykładem związku ulegającego kilkustopniowemu rozpadowi na jony może być kwas fosforowy(V).



Wartości K_1 , K_2 i K_3 wyrażają się odpowiednio wzorami:

$$K_{D1} = \frac{[H^+] * [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,6 * 10^{-3}$$

$$K_{D2} = \frac{[H^+] * [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 * 10^{-8}$$

$$K_{D3} = \frac{[H^+] * [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,0 * 10^{-12}$$

Stężenia poszczególnych form (dla roztworu 0.1 mola kwasu fosforowego(V) w 1 dm³) wynoszą zatem: $c[H_3PO_4] = 0,0759 \text{ mol*dm}^{-3}$, $c[H_2PO_4^-] = 0,0240 \text{ mol*dm}^{-3}$, $c[HPO_4^{2-}] = 6,19 * 10^{-7} \text{ mol*dm}^{-3}$, $c[PO_4^{3-}] = 2,58 * 10^{-17} \text{ mol*dm}^{-3}$. Różnice w wartościach kolejnych stałych dysocjacji wynikają z kilku czynników:

- energia potrzebna na oderwanie protonu z fragmentu naładowanego ujemnie (anion) jest większa niż niezbędna do oderwania go z obojętnej cząsteczki;
- powstałe w poprzednich stadiach dysocjacji protony wpływają na stan równowagi, przesuwając go w lewo (głównym źródłem jonów H^+ w roztworach kwasów wieloprotonowych jest pierwszy stopień dysocjacji)
- inny jest czynnik statystyczny, opisujący prawdopodobieństwo oderwania kolejnego protonu od już zdeprotonowanej cząsteczki.

Dla zasad i innych elektrolitów charakteryzujących się kilkoma stopniami dysocjacji można przeprowadzić rozumowanie analogiczne.

1.1.2 Aktywność i współczynnik aktywności

Jak wspomniano, na skutek różnorodnych procesów, takich jak przyciąganie jonów różnoimiennych, tworzenie się par i trójek jonowych czy hydratacji, roztwór mocnego elektrolitu zachowuje się tak, jakby jego stężenie było mniejsze od rzeczywistego. To zmniejszone, efektywne stężenie jonów w roztworze, określa się mianem *aktywności* a_i . Parametr ten jest zależny od stężenia. Wraz z rozcieńczaniem roztworu jego wartość zbliża się do rzeczywistego stężenia, w roztworze nieskończenie rozcieńczonym obie te wartości są sobie równe. W roztworach bardzo stężonych, w których, na skutek rozbijania przez jony elektrolitu asocjatów wody,

aktywność cząsteczek wody wzrasta, aktywność elektrolitu może być większa od jego rzeczywistego stężenia. Stosunek aktywności (a) do stężenia (c) i-tego jonu nazywamy współczynnikiem aktywności (f).

$$f_i = \frac{a_i}{c_i}$$

Aktywność jonów zależy również od obecności innych indywidualów naładowanych w roztworze. Elektrolity typu AB (KCl , $AgNO_3$) w identyczny sposób wpływają na aktywność innych jonów w roztworze, natomiast wpływ jonów o wyższym ładunku jest znacznie większy. Wpływ wszystkich jonów obecnych w roztworze wyraża wielkość zwaną *siłą jonową* (a – aktywność jonu, c – stężenie jonu, z – ładunek jonu).

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

Z powyższej zależności wyprowadzić można wartość współczynnika aktywności:

$$\log f_i = -0,509 z^2 \sqrt{I}$$

Na podstawie pomiarów fizykochemicznych, prowadzonych dla roztworów elektrolitów (potencjały elektrod, przewodnictwo) wyznaczyć możemy jedynie średni współczynnik aktywności elektrolitu, związany z aktywnościami poszczególnych jonów:

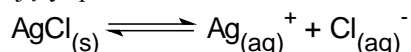
$$(f_{\pm})^{m+n} = f_+^m f_-^n$$

gdzie f_+ i f_- oznaczają współczynniki aktywności kationu i anionu elektrolitu $A_m B_n$.

1.1.3 Iloczyn rozpuszczalności, efekt solny, efekt wspólnego jonu

W roztworach mocnych elektrolitów, których cząsteczki są całkowicie zdysocjowane, nie możemy stosować prawa działania mas (mianownik w równaniu na stałą równowagi wynosi zero, zatem wielkość ta traci sens fizyczny), jednakże, w pewnych warunkach, a mianowicie dla nasyconych roztworów słabo rozpuszczalnych soli znajdujących się w stanie równowagi z osadem, prawo działania mas może być stosowane.

Rozważmy proces rozpuszczania chlorku srebra w wodzie. Proces dysocjacji (dla układu w stanie równowagi) przedstawia się w następujący sposób:



W nasyconych roztworach trudno rozpuszczalnych soli prawo zachowania mas zachowuje swoje znaczenie i w przypadku powyższego równania ma postać:

$$K_D = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

Ponieważ wartość K i stężenie chlorku srebra w osadzie jest stałe iloczyn stężeń jonów zdefiniować możemy jako nową stałą, zwaną *iloczynem rozpuszczalności* L :

$$L_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] * f_{Ag^+} * f_{Cl^-}$$

Zależność ta mówi, że w nasyconym roztworze soli trudno rozpuszczalnej iloczyn stężeń produktów dysocjacji pozostaje stały. Dla soli o wzorze ogólnym $A_n B_m C_o \dots$ powyższy wzór przyjmuje postać:

$$L = [A]^n [B]^m [C]^o \dots * f_A^m * f_B^n * f_C^o * \dots$$

Dla $AgCl$ rozpuszczalność wynosi $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zatem $L = 1,2 \cdot 10^{-10}$. W większości przypadków wartości f możemy przyjąć za równe 1.

W przypadku w którym iloczyn stężeń jonów powstałych na skutek dysocjacji związku, jest równy iloczynowi rozpuszczalności mówimy o roztworze nasyconym. Jeśli wartość ta jest wyższa od wartości L mamy do czynienia z roztworem przesyconym. Układy przesycone są niestabilne energetycznie dlatego też mają skłonność, bądź to pod wpływem czynników zewnętrznych (mieszanie, wahania temperatury) bądź spontanicznie, do „usuwania” nadmiaru rozpuszczonej substancji z roztworu. Proces ten nazywamy krystalizacją lub strącaniem. W pierwszym przypadku wydzielanie związku z roztworu przebiega względnie powoli, z wytworzeniem poprawnie zdefiniowanych kryształów substancji. Ma miejsce na ogół w przypadku związków dobrze rozpuszczalnych w danym rozpuszczalniku. Strącanie jest procesem bardziej gwałtownym; wydzielona substancja ma często charakter bezpostaciowy lub koloidalny, czasami drobnokrystaliczny. Proces ten obserwujemy najczęściej w przypadku związków o niewielkiej rozpuszczalności oraz w roztworach bardzo silnie przesyconych.

Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych soli w roztworach elektrolitów jest inna niż w czystej wodzie. Rozważyć należy dwa przypadki:

- elektrolit posiada jon(y) wspólne z osadem

Konieczność zachowania stałej wartości iloczynu rozpuszczalności L , niezależnie od środowiska, pociąga za sobą w tym przypadku zmniejszenie rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej. Prześledźmy to na przykładzie rozpuszczania $AgCl$ w 1 M roztworze KCl . Stężenie jonów chlorkowych w roztworze jest równe sumie stężeń KCl i $AgCl$, zatem:

$$L_{AgCl} = [Ag^+] \{ [Cl_{AgCl}^-] + [Cl_{KCl}^-] \} = [Ag^+]^2 + [Ag^+] [Cl_{KCl}^-] = [Ag^+]^2 + [Ag^+] * 1$$

$$[Ag^+] = [AgCl] = 1,2 * 10^{-10} M$$

Zjawisko to nosi nazwę *efektu wspólnego jonu*.

- elektrolit nie posiada jonów wspólnych z osadem

Wprowadzenie do roztworu soli trudno rozpuszczalnej, znajdującego się w równowadze z osadem, elektrolitu z którym nie posiada ona wspólnych jonów, pociąga za sobą wzrost jej rozpuszczalności. Efekt ten wynika ze zmiany siły jonowej roztworu, a co za tym idzie, współczynników aktywności, co pociąga za sobą zmianę stężeń jonów. Załóżmy, że do układu $AgCl_{(s)}/AgCl_{(aq)}$ wprowadzamy KNO_3 , osiągając stężenie 1 M. Siła jonowa tego roztworu wynosi zatem:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{Cl^-} z_{Cl^-}^2) = 1M$$

Współczynnik aktywności jonów w takim roztworze jest mniejsza niż pod nieobecność elektrolitu i wynosi:

$$f_{Ag^+} = f_{Cl^-} = 10^{-0,509z^2\sqrt{I}} = 0,3$$

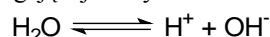
Wartość iloczynu rozpuszczalności musi pozostać stała, zatem wzrosnąć muszą stężenia jonów srebrowych i chlorkowych w tym układzie.

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{\frac{L_{AgCl}}{f_{Ag^+} * f_{Cl^-}}} = 3,6 * 10^{-5}$$

Zjawisko to nosi nazwę *efektu solnego*.

1.1.4 Iloczyn jonowy wody, wykładnik stężenia jonów wodorowych

Dla reakcji dysocjacji wody przebiegającej w myśl równania:



możemy oczywiście zapisać wzór na stałą dysocjacji (pamiętać należy że jon H^+ występuje w formie indywidualnych hydratowanych, tzw. *jonów hydroniowych*, o strukturach odpowiadających stechiometrii H_3O^+ czy H_9O_4^+):

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

wartość K wynosi około $1,80 \cdot 10^{-16}$, co przy podstawieniu za $c[\text{H}_2\text{O}] = 55,4$ (stężenie „wody w wodzie”, obliczone po podstawieniu do wzoru na stężenie molowe, masy 1 dm^3 wody i jej masy molowej) daje nam wartość licznika powyższego ułamka:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

wielkość ta nazywana jest *iloczynem jonowym wody*, obrazującym stan równowagi pomiędzy uwodnionym jodem wodorowym a jodem wodorotlenowym i nie zależy od tego, czy mamy do czynienia z czystą wodą, czy też z roztworami elektrolitów (oczywiście w zakresie stężeń, w którym wpływu na stężenie tych jonów nie zaczynają mieć inne procesy, i w którym stężenie wody nie różni się bardzo od wartości $55,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Wielkość tego iloczynu zależy silnie od temperatury i przyjmuje wartość $0,13 \cdot 10^{-14}$ w 0°C , $1,00 \cdot 10^{-14}$ w 25°C osiągając $4,8 \cdot 10^{-13}$ w temperaturze wrzenia wody.

Charakterystyczne właściwości kwasów i zasad są zależne od ich cech donorowo-akceptorowych, a ich miarą jest stała dysocjacji. Dysocjacja kwasów jest więc źródłem jonów wodorowych w roztworze, zasad zaś, źródłem anionów wodorotlenowych. Miarą kwasowości bądź zasadowości roztworu jest stężenie tych jonów, zależne od mocy kwasu (zasady) i ich stężenia. Stężenia jonów wodorotlenowych i wodorowych w układach wodnych są ze sobą sprzężone, zatem aby je wyrazić, wystarczy podać wartość jednego z nich. Przyjęło się za miarę kwasowości (zasadowości) roztworu podawać wartość stężenia kationów H^+ . Stężenia jonów OH^- obliczyć można dzieląc iloczyn jonowy wody przez stężenie jonów wodorowych:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Roztwory z przewagą jonów H^+ nazywamy kwaśnymi, z przewagą OH^- zasadowymi. Aby ułatwić operowanie wartościami stężeń, $c[\text{H}^+]$ przyjęło się podawać w formie ujemnego logarytmu dziesiętnego i oznaczać jako pH (wykładnik stężenia jonów wodorowych):

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

Z własności logarytmów obliczyć można łatwo wykładnik stężenia jonów wodorotlenowych, pOH:

$$\text{pOH} = -\log_{10}\left(\frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]}\right) = -\log_{10} 10^{-14} + \log_{10}[\text{H}^+] = 14 - \text{pH}$$

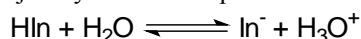
Roztwory o $\text{pH} < 7$ nazywamy kwaśnymi, $\text{pH} = 7$ – obojętnymi, $\text{pH} > 7$ – zasadowymi. Pamiętać należy, iż stosuje się to wyłącznie do roztworów o temperaturze 25°C .

Powyższe rozważania dotyczą stężeniowej wartości pH. Wartość termodynamiczna jest mniejsza od stężeniowej o logarytm dziesiętny ze współczynnika aktywności jonów wodorowych. Pominięcie tego efektu nie rzutuje zazwyczaj na wynik pomiaru, gdyż w zakresie siły jonowej od 0 do 0,5 wartość $\log f$ nie przekracza 0,10.

1.1.5 Wskaźniki kwasowo-zasadowe, pehametr

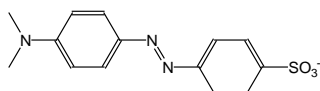
Najprostszy, a w skutek tego najczęściej używany sposób pomiaru pH polega na stosowaniu wskaźników. Pomiar ten obarczony jest dużą niedokładnością, wynoszącą ok. 1 jednostki pH (w szczególnych przypadkach 0,2 jednostki). Wskaźniki (indykatory) są to związki organiczne, charakteryzujące się zdolnością do zmiany barwy pod wpływem kwasu lub zasady. Budowa związków z tej grupy jest różnorodna. Ich cechą

wspólną jest to, że w roztworach wodnych ulegają dysocjacji kwasowej bądź zasadowej i są słabymi elektrolitami. Równanie ogólne dysocjacji indykatorów ma postać:

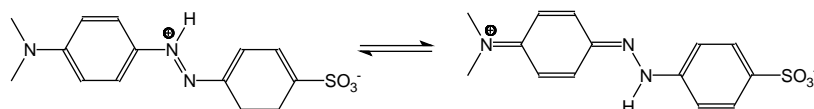


gdzie HIn i In^- oznaczają odpowiednio formę kwasową i zasadową wskaźnika. Samemu procesowi dysocjacji rzadko towarzyszy zmiana barwy, jednakże dla złożonych cząsteczek organicznych protonowanie/deprotonowanie związane jest z silnymi zmianami elektronowymi, konformacyjnymi czy też strukturalnymi cząsteczki. Prześledźmy te procesy na przykładzie dwóch najczęściej stosowanych indykatorów: fenoloftaleiny i oranżu metylowego.

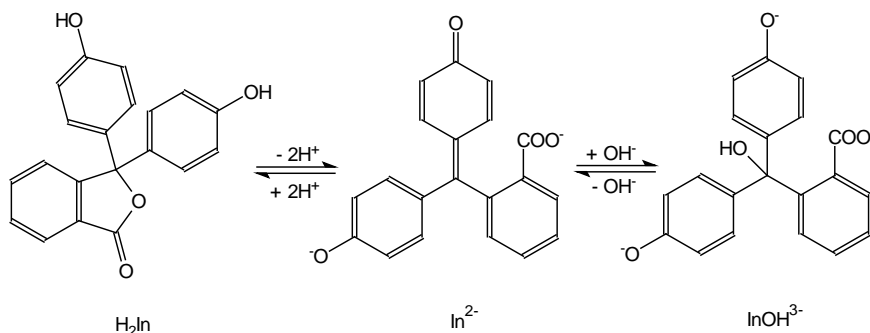
Oranż metylowy, przedstawiciel wskaźników dwubarwnych, występuje w środowisku zasadowym w postaci żółtego anionu (In^-) o wzorze:



w środowisku kwaśnym następuje przyłączenie protonu i powstaje czerwony produkt (HIn) o strukturze:



Fenoloftaleina, która jest bezbarwna w roztworze kwaśnym, a czerwona w roztworach zasadowych jest wskaźnikiem jednobarwnym. Oprócz reakcji protonowania/deprotonowania, ulegać może reakcji przyłączania jonu OH^- , co powoduje jej odbarwienie (z procesem tym możemy mieć do czynienia w roztworach silnie zasadowych). Zmiany barwy są następstwem następujących reakcji:



Stała równowagi procesów protonowania wskaźników ma postać:

$$K_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

O zabarwieniu roztworu decyduje stosunek stężeń obu postaci wskaźnika.

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{In}}{[H^+]}$$

Dla różnych wskaźników, w zależności od barw obu form, ich intensywności, stosunek ten, decydujący o zmianie barwy roztworu, może być różny. Zwykle przyjmuje się że gdy $[In^-]/[HIn]$ jest większy niż 1:10, roztwór ma barwę formy kwasowej, w zakresie od 1:10 do 10:1 barwę mieszaną, która przy stosunku 10:1 przechodzi w barwę postaci zasadowej. Zmiana stosunku stężeń z 1:10 na 10:1 wiąże się ze stukrotną zmianą stężenia jonów wodorowych, musi wynikać zatem ze zmiany pH o dwie jednostki. Na podstawie powyższych zależności dla wskaźników dwubarwnych wyprowadzić można równanie na zakres pH przy którym następuje zmiana barwy:

$$pH = pK_{In} + \log_{10} \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Jak widać, wartość ta zależy tylko od stosunku stężeń przy którym następuje zmiana barwy, nie zależy natomiast od ilości dodanego indykatora. Dla wskaźników jednobarwnych równanie powyższe ma następującą postać:

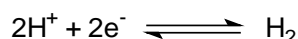
$$pH = pK_{In} + \log_{10} \frac{[In^-]}{[HIn]} = pK_{In} + \log_{10} \frac{[In^-]}{C_{In} - [In^-]}$$

gdzie C_{In} oznacza początkowe stężenie wskaźnika. Stężenie formy anionowej jest znacznie mniejsze od początkowego stężenia indykatora, zależność powyższą można zatem uprościć.

$$pH = pK_{In} + \log_{10} \frac{[In^-]}{C_{In}} = pK_{In} + \log_{10} [In^-] - \log_{10} C_{In}$$

Jak widać, wartość pH przy którym zaczyna się zmieniać barwa roztworu zależy w tym przypadku od ilości wprowadzonego wskaźnika, należy zatem, stosując indykatory jednobarwne, starać się wprowadzać tę samą ilość indykatora do roztworu. Na zakres zmiany barwy wpływać będzie oczywiście również aktywność jonów H^+ , wynikająca z obecności elektrolitów obojętnych w układzie.

Do dokładniejszych pomiarów pH stosuje się pomiary pehametryczne, wykonywane za pomocą pehametrów. Istotą ich działania jest pomiar różnic potencjału, a zatem siły elektromotorycznej ogniwa, pomiędzy elektrodami z których jedna jest wrażliwa na stężenie jonów wodorowych. Jako podstawową elektrodę pomiarową stosuje się elektrodę wodorową, zbudowaną z blaszki platynowej zanurzonej w badanym roztworze, omywanej przez strumień gazowego wodoru pod ściśle określonym ciśnieniem. Powstający potencjał jest efektem reakcji utleniania-redukcji zachodzącej na tej elektrodzie:



który jest określony równaniem Nernsta:

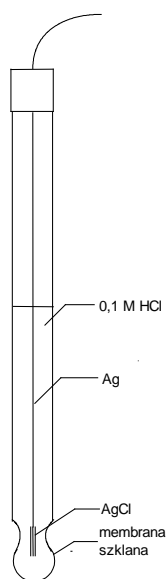
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{a_{H_2}}$$

gdzie: R - stała gazowa, T - temperatura, F - stała Faradaya, a_i - aktywności wodoru i jonów wodorowych, E^0 - potencjał normalny elektrody wodorowej wynoszący, niezależnie od temperatury $E^0=0$.

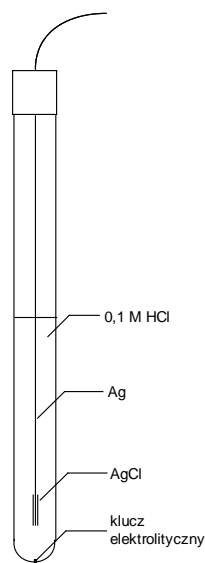
Przy stałym ciśnieniu gazowego wodoru, wynoszącym 10^5 Pa zależność powyższa ulega uproszczeniu:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H^+})^2 = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \frac{2,303 * RT}{F} \log_{10} a_{H^+} = - \frac{2,303 * RT}{F} pH$$

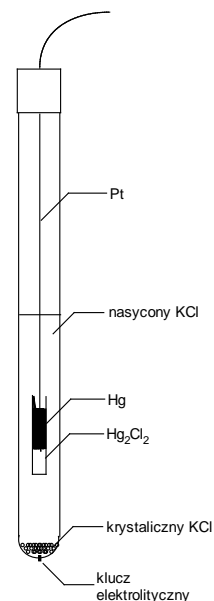
Potencjał elektrody analitycznej mierzy się względem standardowej elektrody wodorowej, zbudowanej w analogiczny sposób, przy czym blaszka platynowa w układzie odniesienia umieszczona jest w 1M roztworze HCl. Analityczna elektroda platynowa wykazuje liniową zależność potencjału od pH. Stosowanie elektrod wodorowych do pomiaru pH jest kłopotliwe ze względu na konieczność używania gazowego wodoru. Jako elektrodę pomiarową stosuje się obecnie najczęściej elektrodę szklaną, zbudowaną z rurki ze szkła o ściśle określonym składzie, zakończonej cieniutką szklaną membraną. Wewnątrz elektrody szklanej znajduje się drut srebrny pokryty warstwą chlorku srebra, zanurzony w 0,1 M roztworze HCl. Potencjał półogniwa wewnętrznego ($Ag | AgCl | HCl$) jest zatem stały (wynosi 0,222V). Zmiany potencjału całej elektrody szklanej wynikają ze zmian potencjałów na granicach faz roztworu i membrany szklanej. Powierzchniowa faza membrany w kontakcie z roztworem wodnym ulega hydratacji i przebiegają w niej procesy wymiany jonowej między szkłem a roztworem oraz dyfuzja jonów H^+ wewnątrz hydratowanej części membrany. Jej zaletą jest łatwość użycia i niewrażliwość na obecność innych substancji w roztworze. Elektrodą odniesienia jest najczęściej elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa. Budowa tej drugiej jest taka sama jak półogniwa wewnętrznego elektrody szklanej. Nasycona elektroda kalomelowa zbudowana jest a drutu platynowego, zapewniającego kontakt elektryczny, zanurzonego w kropli rtęci pokrytej warstwą Hg_2Cl_2 , będącej w kontakcie z 1M lub nasyconym roztworem KCl. Potencjał normalny wynosi odpowiednio 0,2800V lub 0,2415 V. Kontakt elektrolitu ze środowiskiem odbywa się przez wtopiony w szkło klucz elektrolityczny, zbudowany z włókna azbestowego nasyconego roztworem KCl.



ELEKTRODA SZKLANA



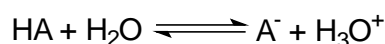
ELEKTRODA CHLOROSREBROWA



ELEKTRODA KALOMELOWA

1.1.6 Roztwory buforowe

Jeżeli zmieszamy ze sobą dwa roztwory, jeden zawierający słaby kwas HA drugi sprzężoną z nim zasadę A^- , to równowagę w tym układzie określa reakcja:



Stałą równowagi powyższej reakcji jest stała dysocjacji kwasowej kwasu HA, równa:

$$K_D = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Z powyższego wyrażenia wynika, że pH roztworu zależy od stężenia kwasu i sprzężonej z nim zasady:

$$pH = pK_D + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_D + \log_{10} \frac{C_A}{C_{HA}}$$

Wykładnik stężenia jonów wodorowych w tak przygotowanym roztworze obliczyć można przyjmując za stężenie kwasu oraz sprzężonej z nim zasady wartości równe stężeniom początkowym składników (obniżenie stężenia HA i A^- na skutek dysocjacji elektrolitycznej można zaniedbać z powodu niewielkich wartości pK_D dla słabych kwasów i zasad). Przykładem układów o których mowa są roztwory słabego kwasu (np.: CH_3COOH , H_3BO_3) i jego soli (np.: CH_3COONa , $Na_2B_4O_7$) lub słabej zasady (np.: $NH_3(aq)$) i jej soli (np.: NH_4Cl). Roztwór o takim składzie nazywamy *roztworem buforowym*. Cechą roztworów buforowych jest zdolność utrzymywania stałego pH roztworu, niezależnie od dodania niewielkich ilości kwasu lub zasady bądź też umiarkowanego rozcieńczenia roztworu. Mechanizm działania buforu jest prosty. Jeśli do roztworu dodamy substancji zawierającej jony wodorotlenowe, to przereagują one z cząsteczkami kwasu wchodzącego w skład buforu z wytworzeniem sprzężonej z nim zasady i wody. Stężenie jonów wodorowych pozostanie więc praktycznie stałe. Podobnie, dodanie do roztworu buforowego kwasu spowoduje wiązanie jonów wodorowych z jonami (cząsteczkami) obecnej w buforze zasady i wytworzenie sprzężonego z nią kwasu, co z kolei zapobiegnie dużej zmianie pH. Na przykład, pH roztworu buforowego, zawierającego 0,5 mola octanu sodu i 0,5 mola kwasu octowego w litrze wynosi 4,768. Dodanie do tej objętości 1 cm^3 1M HCl lub NaOH spowoduje zmianę pH o 0,002 jednostki. Ta sama ilość kwasu solnego lub wodorotlenku sodu dodana do litra wody spowoduje zmianę pH o 4 jednostki (z 7,0 odpowiednio na 3,0 i 11,0). Zdolność buforu do przeciwdziałania zmianie pH wywołanej

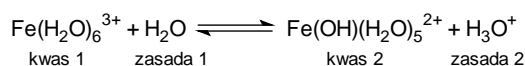
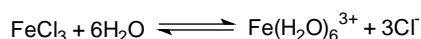
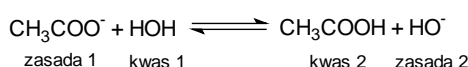
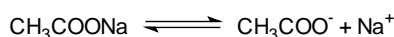
dodaniem kwasu lub zasady wyraża się poprzez *pojemność buforową*, zdefiniowaną jako stosunek stężenia dodanego kwasu lub zasady do zmiany pH:

$$\beta = \frac{\Delta C_{HA(B)}}{\Delta pH}$$

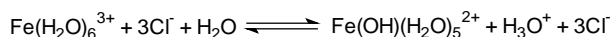
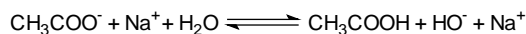
Pojemność opisanego buforu wynosi zatem 0,5.

1.1.7 Hydroliza

Efektem dysocjacji soli (np.: octanu sodu, chlorku żelaza(III)), są odpowiednie kationy metali i aniony reszt kwasowych. Z punktu widzenia teorii kwasów i zasad Brönsteda anion octanowy, zdolny do przyłączenia protonu, jest zasadą, natomiast hydratowany kation Fe^{3+} jest kwasem zdolnym do oddania protonu. Jednocześnie w układzie znajdują się cząsteczki wody, zachowujące się bądź jak kwas, oddające proton zasadzie - anionowi octanowemu, lub też jak zasada, przyłączająca proton pochodzący od kwasu - hydratowanego jonu żelaza(III).



Powstające w pierwszym przypadku jony wodorotlenowe powodują alkalizację roztworu, jony wodorowe tworzące się w przypadku soli roztworu soli żelaza(III) decydują o jego kwaśnym odczynie. Wykazywanie przez roztwory obojętnych związków odczynu kwaśnego lub zasadowego, obserwowane we wszystkich roztworach soli słabego kwasu i mocnej zasady lub słabej zasady i mocnego kwasu, nazywamy *hydrolizą*. Równania ogólne dla powyższych procesów mają postać:



Dla procesów tych możemy oczywiście zapisać stałą równowagi K_h , np.:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

(stężenia jonów sodu nie uwzględniamy, gdyż jest ono niezmiennie po obu stronach równania). Analogicznie do procesu dysocjacji, zdefiniować możemy *stopień hydrolizy* jako stosunek liczby cząsteczek zhydrolizowanych (lub stężenia formy zhydrolizowanej), do początkowej liczby molekuł (lub stężenia początkowego).

$$\beta = \frac{C_h}{C_0}$$

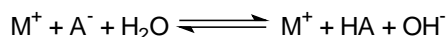
Podobnie jak podczas formułowania prawa rozcieńczeń Ostwalda, do równania na stałą hydrolizy podstawić możemy wartości C_h uzyskane po przekształceniu zależności opisującej wartość stopnia hydrolizy:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{C_0\beta * C_0\beta}{C_0(1-\beta)} = \frac{C_0\beta^2}{1-\beta} \approx C_0\beta$$

a stąd:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C_0}}$$

Octan sodu należy do soli słabego kwasu i mocnej zasady. Rozważmy ogólny proces hydrolizy soli tego typu:



Wykładnik stężenia jonów wodorowych w tym układzie obliczyć można przekształcając równanie na stałą hydrolizy.

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA] \frac{K_w}{[H^+]}}{[A^-]} = \frac{[HA] * K_w}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_D}$$

$$[HA] = [OH^-]$$

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{\frac{K_w^2}{[H^+]^2}}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_D}$$

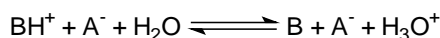
$$[A^-] = C_0$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_D * K_w}{C_0}}$$

$$pH = \frac{1}{2} K_D + \frac{1}{2} K_w + \frac{1}{2} \log_{10} C_0$$

Roztwór soli słabego kwasu i mocnej zasady ma zatem odczyn zasadowy.

Podobne wyprowadzenie przeprowadzić możemy dla soli słabej zasady i mocnego kwasu (np.: NH_4Cl). Schemat hydrolizy ma postać:



Analogicznie do powyższego wyprowadzenia, zapisać możemy:

$$K_h = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} = \frac{[B] \frac{K_w}{[OH^-]}}{[BH^+]} = \frac{K_w}{K_D}$$

$$[B] = [H^+]$$

$$[BH^+] = C_0$$

$$K_h = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} = \frac{[H^+]^2}{[BH^+]}$$

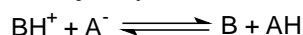
$$[H^+]^2 = K_h * C_0 = \frac{K_w * C_0}{K_D}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w * C_0}{K_D}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_D - \frac{1}{2} \log_{10} C_0$$

Odczyn tak uzyskanego roztworu jest kwaśny.

Trzecim możliwym do rozważenia przypadkiem jest hydroliza soli słabego kwasu i słabej zasady.



Wartość pH takiego roztworu obliczyć możemy z równań dysocjacji kwasu HA i zasady B:

$$K_{D_{kw}} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$K_{D_{zas}} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

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

$$[B] = [HA]$$

$$\frac{K_{D_{zas}}}{K_{D_{kw}}} = \frac{[BH^+][OH^-][HA]}{[A^-][H^+][B]} = \frac{[OH^-]}{[H^+]} = \frac{K_w}{[H^+]^2}$$

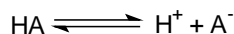
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w * K_{D_{kw}}}{K_{D_{zas}}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_{D_{kw}} - \frac{1}{2} pK_{D_{zas}}$$

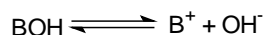
1.1.8 Teorie kwasów i zasad

1.1.8.1 Teoria Arrheniusa

Na podstawie teorii dysocjacji elektrolitycznej skonstruowana została teoria kwasów i zasad Arrheniusa. Według tej teorii kwasy to substancje, które w roztworach wodnych odszczepiają jon wodorowy,



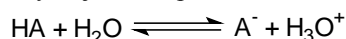
zasadami są zaś substancje odszczepiające jon wodorotlenowy.



Teoria Arrheniusa dobrze tłumaczy zachowanie kwasów i zasad w roztworach wodnych, zawodzi jednak w przypadku roztworów obojętnych soli ulegających hydrolizie, których roztwory na skutek tego procesu wykazują odczyn kwaśny lub zasadowy i są zdolne do reagowania jak typowe kwasy lub zasady. Nie tłumaczy również zachowania substancji w wielu roztworach niewodnych, np.: mocznika, który rozpuszczony w wodzie nie wykazuje cech kwasu ani zasady (w rozumieniu Arrheniusa), w ciekłym amoniaku zachowuje się jak kwas, natomiast w kwasie octowym jak zasada. Podobnie kwas azotowy zmienia radykalnie swoje właściwości po rozpuszczeniu we fluorowodorze, w którym zachowuje się jak zasada.

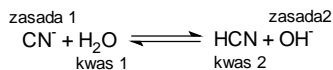
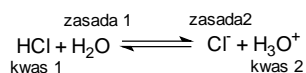
1.1.8.2 Teoria Lowry'ego-Brönsteda

Rozwinięciem niedoskonałej teorii Arrheniusa stała się teoria Lowry'ego-Brönsteda, zakładająca, że dysocjacja nie polega na prostym rozpadzie na jony, lecz jest bardziej złożonym procesem związanym z reakcją substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem. Jon wodorowy, powstający podczas dysocjacji kwasów w roztworze wodnym jest w rzeczywistości hydratowany przez jedną lub cztery cząsteczki wody. Hydratacji ulegają również kationy metali, aniony wodorotlenowe i reszta kwasowych. Zachowanie się w wodzie substancji zwanych kwasami nie polega zatem na oddysocjowaniu protonu lecz na przekazaniu go do cząsteczki wody:



W teorii protonowej Lowry'ego-Brönsteda kwasem jest substancja zdolna do oddania protonu (protonodonor, np.: HA), zasadą związek zdolny do jego wiązania (protonoakceptor, np.: woda). Przejścia protonu od donora do akceptora zależne jest od tendencji odszczepiania go przez cząsteczkę kwasu i wiązania kationu wodorowego przez zasadę. Moc różnych kwasów porównywać można tylko względem tej samej zasady, podobnie jak porównanie różnych zasad możliwe jest tylko w odniesieniu do jednego kwasu. Woda, w zależności od wprowadzonej substancji, może zatem być albo zasadą (akceptorem protonów, np.: w roztworze HCl), albo zasadą (donorem protonu, np.: w roztworach cyjanków). Związki zachowujące się bądź jako zasada, bądź jako kwas (amfoteryczne w sensie Lowry'ego-Brönsteda), nazywamy *amfiprotonowymi*. W wyniku reakcji kwasu z

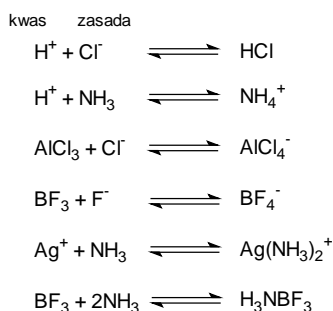
zasadą powstaje sprzężona z kwasem zasada i sprzężony z zasadą kwas. W roztworze HCl w wodzie kwasem jest chlorowódor (jest zdolny do oddania jonu H^+) jak również jon hydroniowy, zasadami, woda i jon chlorkowy (zdolne do przyjęcia protonu).



Mocny kwas (np.: HNO_3) cechuje się silnymi tendencjami protonodonorowymi, sprzężona z nim zasada (anion azotanowy(V)), słabymi właściwościami protonoakceptorowymi (jest zatem słabą zasadą). Podobnie, kwas sprzężony do silnej zasady jest słabym kwasem.

1.1.8.3 Teoria Lewisa

Ogłoszona w 1923 roku przez Lewisa teoria kwasów i zasad jest uogólnieniem teorii Lowry'ego-Brönsteda. W myśl tej koncepcji kwasem jest każdy związek będący akceptorem pary elektronowej, zasadą jej donor. Wszystkie cząsteczki będące kwasami wg teorii Lowry'ego-Brönsteda są zarazem kwasami Lewisa, zasady Lowry'ego-Brönsteda są zasadami Lewisa. Teoria Lewisa rozszerza jednak pojęcie kwas (zasada) na związki których teorie Arrheniusa oraz Lowry'ego-Brönsteda nie dotyczyły. Chlorowódor, a ściślej rzecz ujmując wchodzący w jego skład jon H^+ , jest kwasem Lewisa, gdyż jest zdolny do przyjęcia pary elektronowej od zasady, którą jest cząsteczka wody, z wytworzeniem jonu hydroniowego. Podobnie, akceptorem pary elektronowej mogą być inne cząsteczki, nie zawierające protonu, np.: BF_3 , AlCl_3 , SO_3 , Ag^+ . Wszystkie one tworzyć mogą połączenia z donorami par elektronowych, takimi jak cząsteczki wody, amoniaku, aminami, eterami czy anionami reszt kwasowych. Przykłady reakcji pomiędzy kwasami i zasadami w sensie Lewisa przedstawiono poniżej:



1.2 Równowagi elektrolityczne w roztworach – część eksperymentalna

CEL ĆWICZENIA

Zapoznanie się z pojęciem pH i wskaźnikami kwasowo-zasadowymi, właściwościami roztworów buforowych oraz zjawiskami dysocjacji i hydrolizy związków chemicznych.

ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU

Pojęcie pH, iloczyn jonowy wody, aktywność jonu, siła jonowa roztworu, stała równowagi, stała i stopień hydrolizy, roztwory buforowe, pojemność buforu, teorie kwasów i zasad, dysocjacja elektrolityczna, stała i stopień dysocjacji, słabe i mocne elektrolity, wskaźniki pH, mechanizm działania indykatorów, iloczyn rozpuszczalności, efekt solny, efekt wspólnego jonu.

UWAGA: Wodorotlenki sodu i amonu oraz stężone kwasy: solny i octowy, są silnie żrące. Pracując z nimi obowiązuje stosowanie rękawic ochronnych i okularów. Roztwory wskaźników są silnie płamiące. Sole ołowiu są silnie trujące.

PRZYGOTOWANIE ODCZYNNIKÓW

Przygotować:

100 cm³ 0,1 M roztworu NaOH
100 cm³ 0,1 M roztworu HCl

OPIS ĆWICZENIA

a. *Indykatory kwasowo-zasadowe*

Przygotuj 15 probówek. Do pięciu nalej po około 2 ml wody, do kolejnych pięciu po 2 ml 0.1 M roztwór kwasu solnego, do pozostałych taką samą ilość 0.1 M roztworu NaOH. Zbadaj zależność barwy indykatora od pH roztworu dodając po 1 kropli każdego ze wskaźników kolejno, do roztworu kwaśnego, zasadowego i obojętnego (woda destylowana). Sprawdź także wpływ pH na barwę papierka uniwersalnego i lakmusowego nanosząc na nie roztwór kwasu, wodorotlenku i wodę za pomocą bagietki szklanej.

b. *Roztwory buforowe*

Przygotuj 200 cm³ roztworu buforowego (bufor octanowy lub amonowy) o stężeniu i pH podanym przez prowadzącego. Przygotuj 7 zlewek. W pierwszej umieść 50 ml wody destylowanej, w drugiej 50 ml wody i 5 ml 0,1 M HCl, w trzeciej 50 ml H₂O i 5 ml 0,1 mol NaOH. W kolejnych trzech zlewkach przygotuj roztwory w sposób opisany powyżej używając zamiast wody roztwór buforowy. Do siódmej zlewki wlej 25 ml buforu i 25 ml wody destylowanej. Zmierz pH roztworów za pomocą pH-metru. Oblicz pojemność buforową otrzymanego buforu.

UWAGA: ZASADY PRACY Z pH-METREM:

- **Przed użyciem pH-metr należy skalibrować zgodnie ze wskazówkami laboranta lub prowadzącego ćwiczenia. Należy uważać aby nie zanieczyścić roztworów buforowych używanych do kalibracji!**
- **Po każdym pomiarze pH, przed zanurzeniem w kolejnym roztworze, zarówno podczas wykonywania ćwiczenia jak i podczas kalibracji przyrządu, elektrody należy oplukać dokładnie wodą destylowaną a następnie osuszyć czystą bibułą filtracyjną. Mycie i osuszanie elektrody należy wykonać również przed wykonaniem ćwiczenia (po wyjęciu elektrody z roztworu w którym jest przechowywana) oraz po jego zakończeniu.**
- **Końcówka elektrody jest zakończona delikatną, cienkościenną banieczką szklaną dlatego należy posługiwać się nią delikatnie, nie uderzać o ścianki naczynia. W żadnym przypadku nie należy mieszać roztworu elektrodą pH-metryczną!**

c. *Hydroliza soli*

Przygotuj w 11 zlewkach o pojemności 100 cm³ po 50 cm³ 1 molowych roztworów azotanu(V) potasu, azotanu(V) żelaza(III), azotanu(V) wapnia, chlorku cynku, chlorku magnezu, chlorku glinu, chlorku sodu, węglanu potasu, wodorofosforanu(V) potasu, jodku potasu oraz siarczanu(VI) potasu w wodzie destylowanej. Następnie zmierz, za pomocą pH-metru pH otrzymanych roztworów. Zapisz równania reakcji oraz spróbuj oszacować wartości stałych hydrolizy dla badanych związków.

d. *Wpływ temperatury na stopień hydrolizy*

W dwóch probówkach umieść niewielką ilość octanu sodu a następnie rozpuść go w niewielkiej ilości wody destylowanej. Do pierwszej probówki dodaj kroplę fenoloftaleiny, do drugiej kroplę roztworu błękitu bromotymolowego. Probówki ogrzej w płomieniu palnika. Zaobserwuj zmiany w probówkach po ogrzaniu a następnie po ochłodzeniu roztworu. Zapisz równanie reakcji hydrolizy. Czy proces hydrolizy octanu sodu jest egzo- czy endoenergetyczny.