



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Równowaga w roztworach elektrolitów

- Roztwory.
- Teorie kwasów i zasad.
- Dysocjacja wody.
- Dysocjacja elektrolitów. Elektrolity mocne i słabe.
- Stężenie jonów wodorowych i pH.
- Hydroliza.
- Iloczyn rozpuszczalności.



Roztwór – układ jednorodny zawierający co najmniej dwie substancje.

Roztwory:

- gazowe,
- ciekłe,
- stałe.

Rozpuszczalniki:

- polarne,
- niepolarne.



Substancje, które rozpadają się na jony dodatnie (kationy) i ujemne (aniony) nazywamy **elektrolitami**.

Dysocjacją elektrolityczną nazywa się rozpad substancji na jony pod wpływem rozpuszczalnika polarnego.

Elektrolity, które ulegają całkowitej lub niemal całkowitej dysocjacji nazywamy **mocnymi**, w ich roztworach są prawie wyłącznie jony. Elektrolity, które tylko częściowo uległy dysocjacji nazywamy **słabymi**.

Elektrolity mocne: substancje o budowie jonowej, a więc większość soli oraz wodorotlenki litowców i berylowców, jak również substancje o budowie kowalencyjnej, do których zaliczamy niektóre kwasy (siarkowy (VI), azotowy (V), chlorowy (VII), solny).

Elektrolity słabe: kwas octowy, kwas węglowy, wodorotlenek glinu i wodny roztwór amoniaku.



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: gdzie: $C_{zdys.}$ - liczba cząsteczek zdysocjowanych, C_0 - całkowita liczba cząsteczek (początkowa).

$$\alpha = \frac{C_{zdys.}}{C_0} \cdot 100\%$$

Przy silnej dysocjacji $C_{zdys.} = C_0$ więc $\alpha = 100\%$

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
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	0,77	77
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,0132	1,32



Teoria kwasów i zasad

- **Teoria Arrheniusa**

kwas – substancja, która podczas dysocjacji w roztworze wodnym odszczepia kation wodorowy H^+ ,

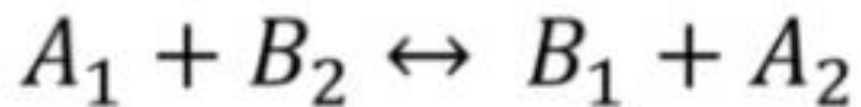
zasada – substancja, która podczas dysocjacji w roztworze wodnym odszczepia jon wodorotlenkowy OH^- .

- **Teoria Brönsteda**

kwas – substancja zawierająca cząsteczki (lub jony) zdolne do oddawania protonów p ,

zasada – substancja zawierająca cząsteczki (lub jony) zdolne do pobierania protonów p ($p=H^+$)

Kwas jest donorem protonów, a zasada akceptorem.

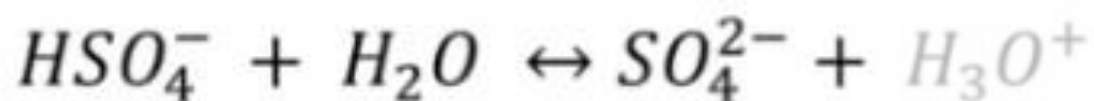


Kwas A_1 tracąc proton przechodzi w sprzężoną z nim zasadę B_1 , natomiast zasada B_2 zyskując proton przechodzi z sprzężony z nią kwas A_2 .

Rolę zasady może spełniać cząsteczka rozpuszczalnika, np. cząsteczka wody.



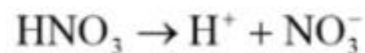
Rolę kwasu może spełniać nie tylko cząsteczka obojętna ale również jon ujemny lub dodatni:





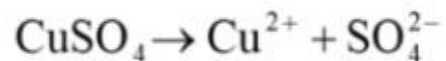
Zasady zapisywania równań dysocjacji jonowej

- Elektrolity rozpadają się na kationy tj. jony o ładunku dodatnim i aniony tj. jony o ładunku ujemnym

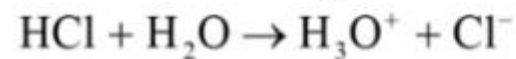
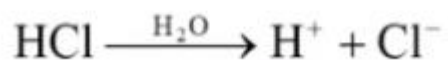


- Ilość ładunków dodatnich jest równa liczbie wytwarzanych równocześnie ładunków ujemnych $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

- Ładunek jonu jest równy wartościowości formalnej atomu lub grupy atomów. Zapisuje się go za jonem w postaci górnego indeksu; najpierw podaje się cyfrę, a później znak + lub -, tzn. 2+ (a nie +2), np. Mg^{2+}



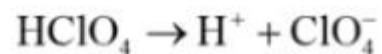
- Zapisując równanie reakcji dysocjacji elektrolitycznej powinniśmy uwzględnić w nim udział wody (rozpuszczalnika)



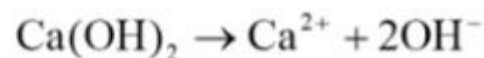


Kwasy, zasady i sole

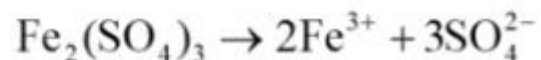
Kwasy są to związki, które dysocjują na kationy wodoru i aniony reszty kwasowej.



Wodorotlenki są to związki, które dysocjują na kationy metalu i aniony wodorotlenkowe OH^- .



Sole są to związki, które dysocjują na kationy metalu i aniony reszty kwasowej.





Dysocjacja wody



Dla równowagi jaka ustala się między wodą niezdisocjowaną a jonami wodorowymi i wodorotlenowymi można zastosować prawo działania mas:

$$K'_w = \frac{c_{OH^-} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{H_2O}^2}$$

$$K_w = K'_w \cdot c_{H_2O}^2 = c_{OH^-} \cdot c_{H_3O^+}$$

$$K_w = c_{OH^-} \cdot c_{H_3O^+} = 10^{-14}$$

Iloczyn jonowy wody:

$$K_w = c_{OH^-} \cdot c_{H_3O^+} = 10^{-14}$$

$c_{OH^-} = c_{H_3O^+} = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ roztwór obojętny

$c_{H_3O^+} > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ roztwór kwaśny

$c_{H_3O^+} < 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ roztwór zasadowy (alkaliczny)

Dysocjacja wody

$$pH = -\log c_{H_3O^+}$$

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

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 7$$

odczyn obojętny

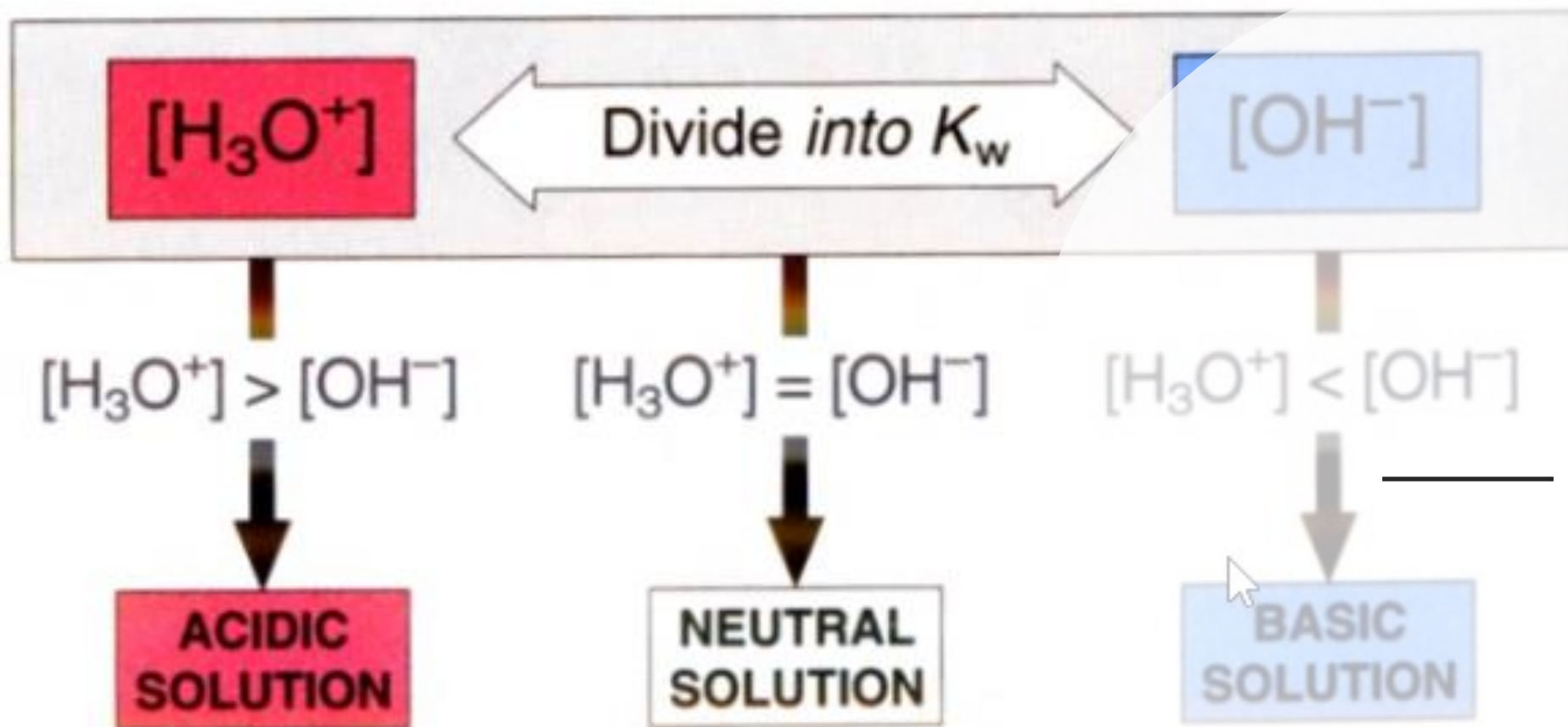
$$pH < 7$$

odczyn kwaśny

$$pH > 7$$

odczyn zasadowy

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \text{or} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$





pH of a neutral solution = 7.00
pH of an acidic solution < 7.00
pH of a basic solution > 7.00

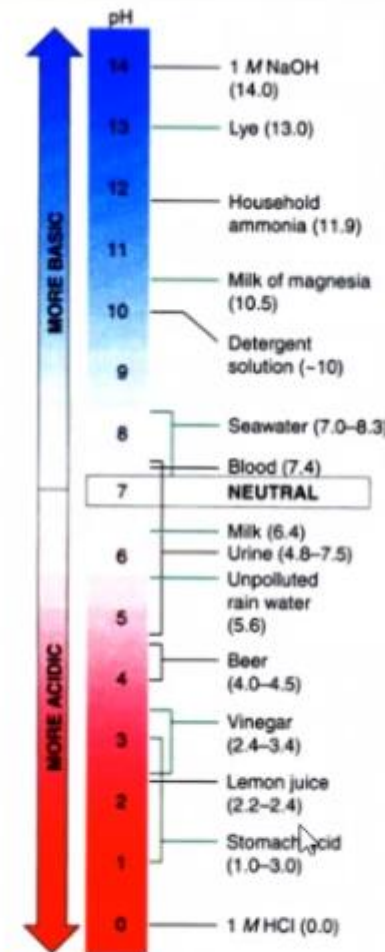
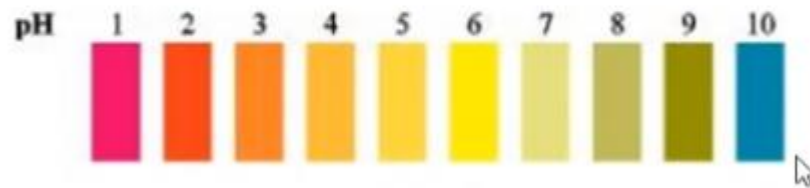


Figure 18.5 The pH values of some familiar aqueous solutions.



A



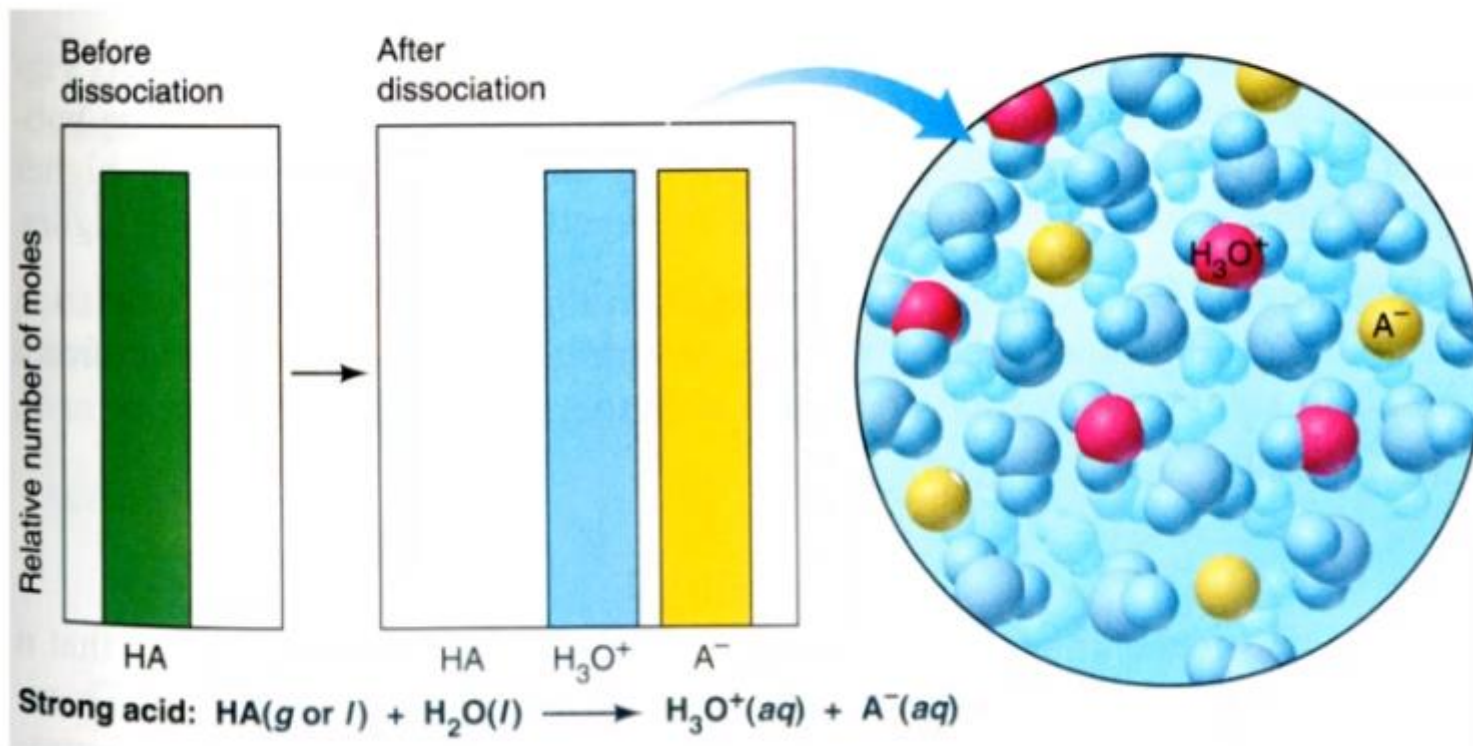


pehametr 

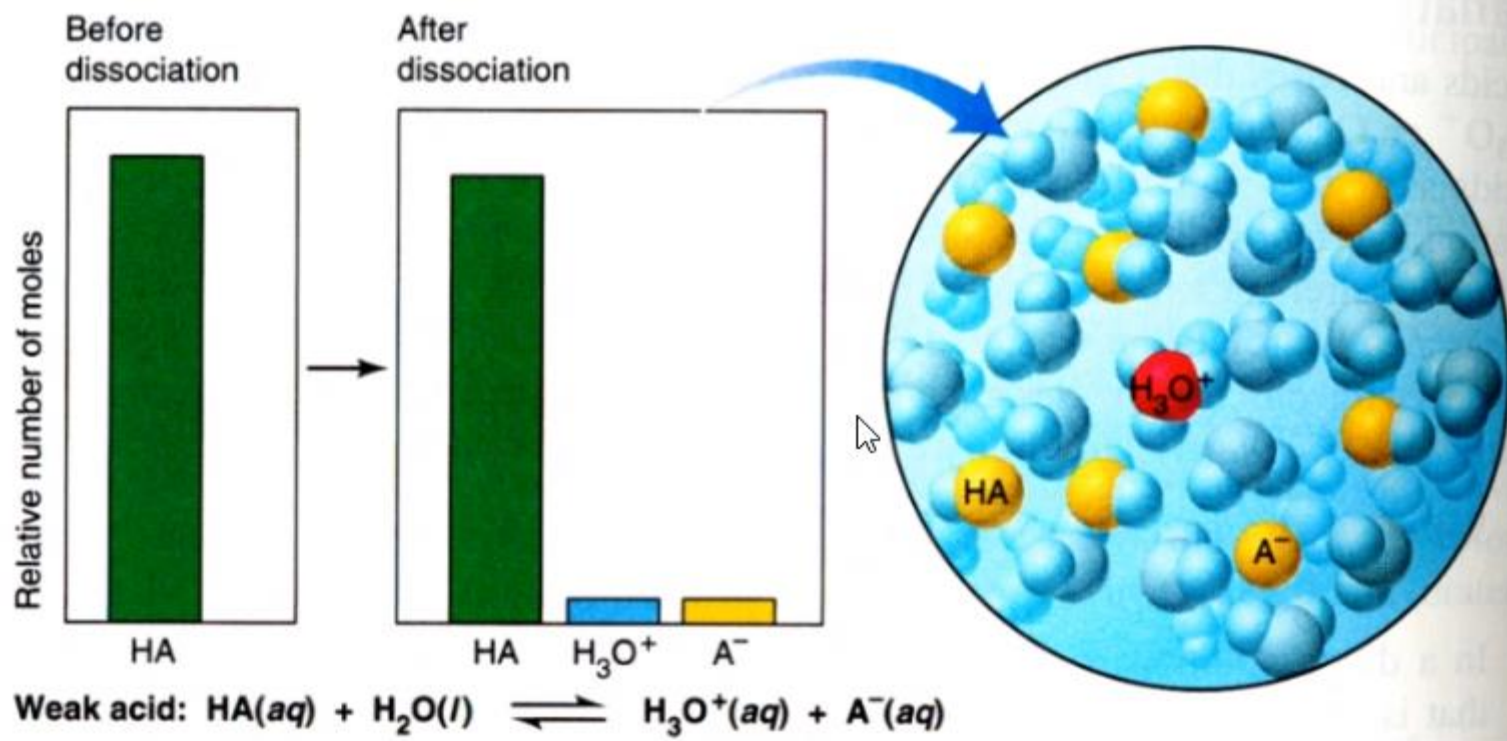
Wskaźniki pH

Ważniejsze wskaźniki kwasowo-zasadowe			
Wskaźnik	Barwa wskaźnika w roztworze		Zakres pH, w którym następuje zmiana barwy
Błękit tymolowy	czerwona	fioletowa	1,2 - 2,8
Oranż metylowy	czerwona	żółta	3,1 - 4,4
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2 - 6,0
Błękit bromotymolowy	żółta	niebieska	6,0 - 7,6
Lakmus	czerwona	niebieska	5,0 - 8,0
Fenoloftaleina	bezbarwna	czerwona	8,3 - 10,0

Dysocjacja mocnych elektrolitów



Dysocjacja słabych elektrolitów



Dysocjacja słabych elektrolitów

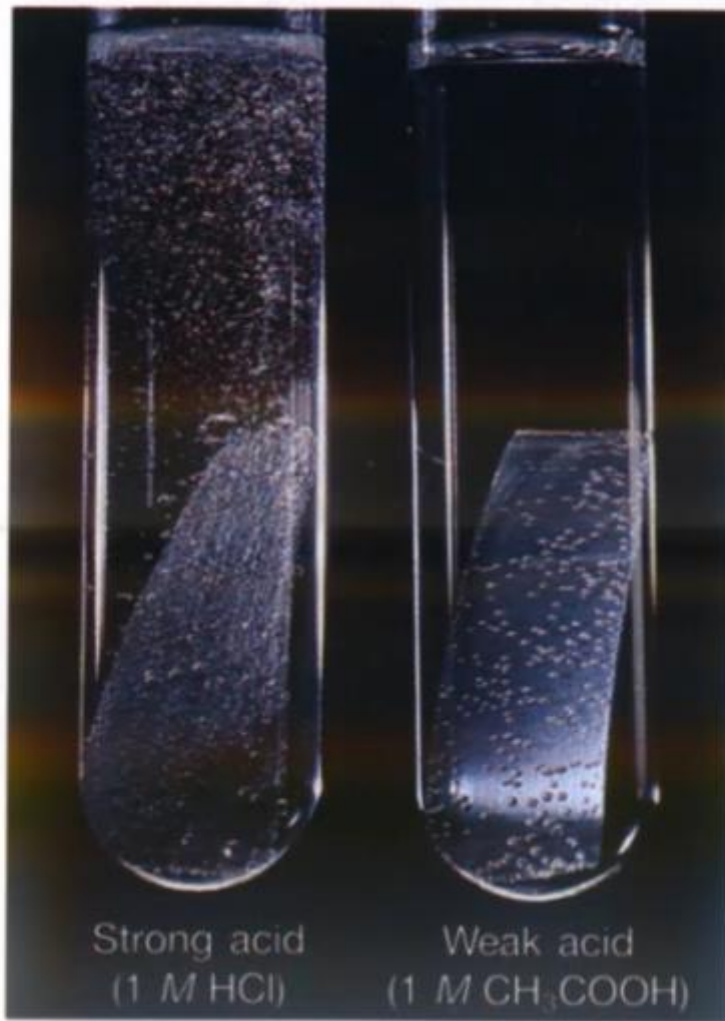


$$K'_a = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}$$

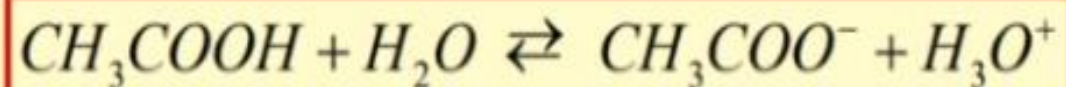
$$K'_a \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Związek	Stała dysocjacji
Kwasy nieorganiczne	
HBr	$K = \text{ok. } 3 \cdot 10^9$
HCN	$K = 7,5 \cdot 10^{-10}$
HCNO	$K = 1,2 \cdot 10^{-4}$
H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
HCl	$K = \text{ok. } 10^7$
HClO ₂	$K = 10^{-2}$
HF	$K = 6,3 \cdot 10^{-4}$
HI	$K = \text{ok. } 10^{10}$
NH ₃	$K = 2,6 \cdot 10^{-5}$
HNO ₂	$K = 2 \cdot 10^{-4}$
HNO ₃	$K = 25$
H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
H ₂ S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 10^{-14}$
H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
H ₂ SO ₄	$K_1 = \text{ok. } 10^3$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$

Zasady nieorganiczne	
Al(OH)₃	$K_3 = 1,4 \cdot 10^{-9}$
AgOH	$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH)₂	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH)₂	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH)₃	$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,4 \cdot 10^{-12}$
Mg(OH)₂	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$
Zn(OH)₂	$K_2 = 4 \cdot 10^{-5}$
Kwasy organiczne	
C₆H₅COOH (benzoesowy)	$K = 6,6 \cdot 10^{-3}$
C₆H₅OH (fenol)	$K = 10^{-10}$
HCOOH (mrówkowy)	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$
CH₃CH(OH)COOH (mlekowy)	$K = 1,4 \cdot 10^{-4}$
CH₃COOH (octowy)	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
CH₃CH₂COOH (propionowy)	$K = 1,3 \cdot 10^{-5}$
OHC₆H₄COOH (salicylowy)	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-14}$
(COOH)₂ (szczawiowy)	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$



Dysocjacja CH_3COOH , mamy 1 dm^3 $0,01 \text{ M}$ roztworu



$c_0 - x$

x

x

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

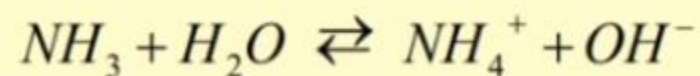
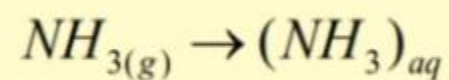
$$x \cong \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,2 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 3,4$$

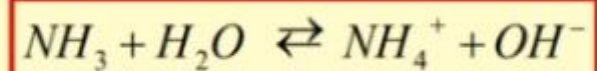
$$\alpha = \frac{x}{0,01} \cdot 100\% = 4,2\%$$

Rozpuszczanie amoniaku w wodzie



$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]_{aq}}$$

Dysocjacja roztworu NH_3 , mamy 1 dm³ 0,01 M roztworu



$c_0 - x$

x

x

$$K_b = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

$$x \cong \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,2 \cdot 10^{-4} \quad p\text{OH} = 3,4 \quad p\text{H} = 10,6$$

Chemia analityczna

Analiza miareczkowa

Analiza miareczkowa

Analiza miareczkowa jest działem analizy objętościowej, polegającym na oznaczaniu w badanym roztworze ilości składnika, za pomocą roztworu odczynnika o ściśle wyznaczonym stężeniu, tzw. **roztworu mianowanego**, którego objętość odmierza się dokładnie za pomocą biurety.

Dodawanie roztworu mianowanego z biurety do naczynia z roztworem o nieznanym stężeniu nazywa się **miareczkowaniem**.

Analiza miareczkowa

- **Roztwór mianowany**, zwany **titrantem** jest to roztwór odczynnika o znanym dokładnym stężeniu (mol/dm^3) lub mianie.
- **Miano** określa liczbę gramów substancji rozpuszczonej w 1 cm^3 roztworu.
- **Punkt równoważnikowy (PR)** jest to moment, w którym cały oznaczany związek przereagował z roztworem mianowanym, a zmierzona w tym punkcie objętość zużytego titranta umożliwia obliczenie zawartości oznaczanej substancji.



3

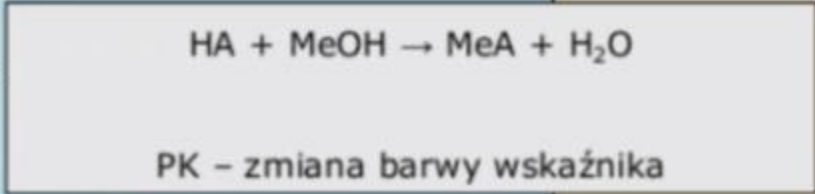
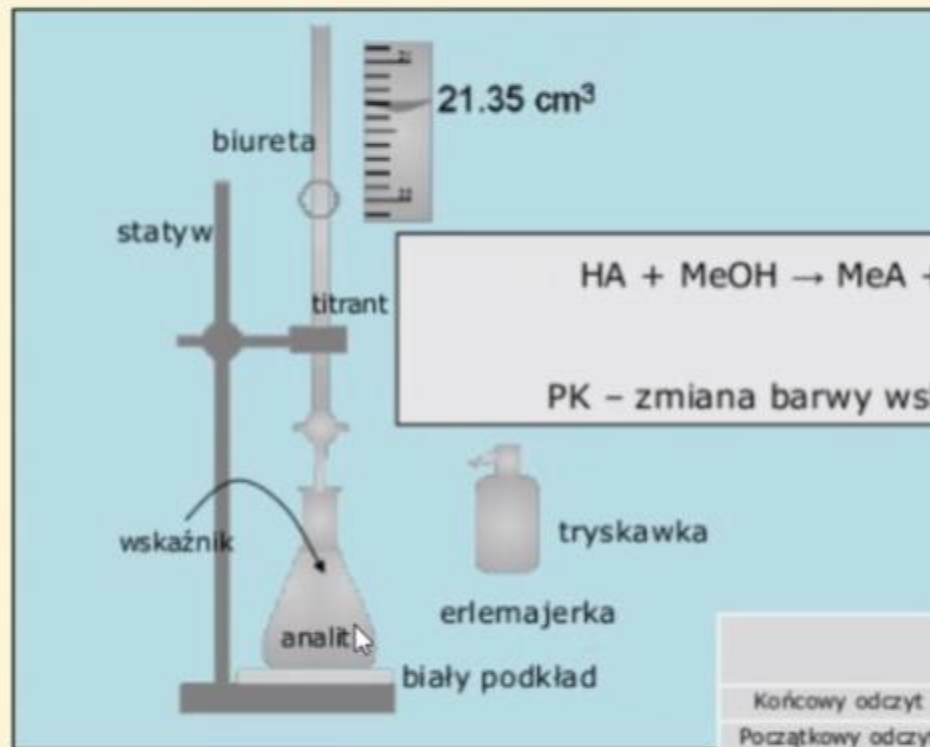


4

Metody miareczkowe

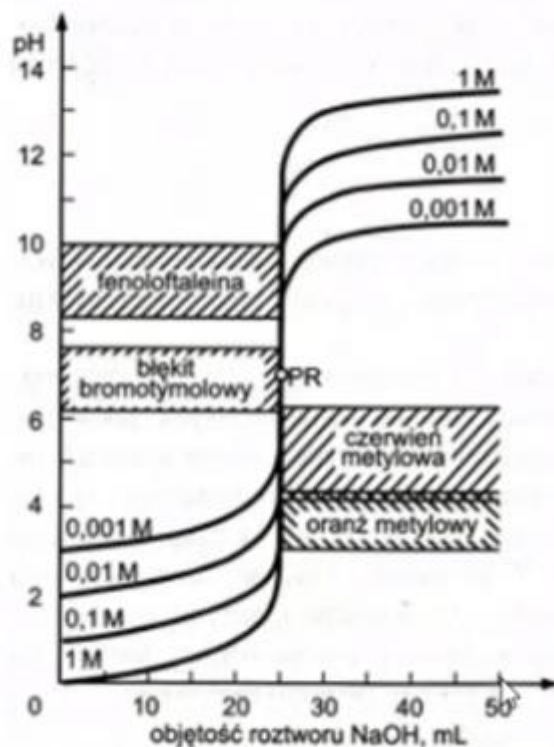
- **Alkacymetria** (oparta na reakcjach kwas - zasada)
- **Kompleksometria** (oparta na reakcjach tworzenia trwałych kompleksów lub łatwo rozpuszczalnych kompleksach)
- **Redoksymetria** (oparta na reakcjach utleniania i redukcji).



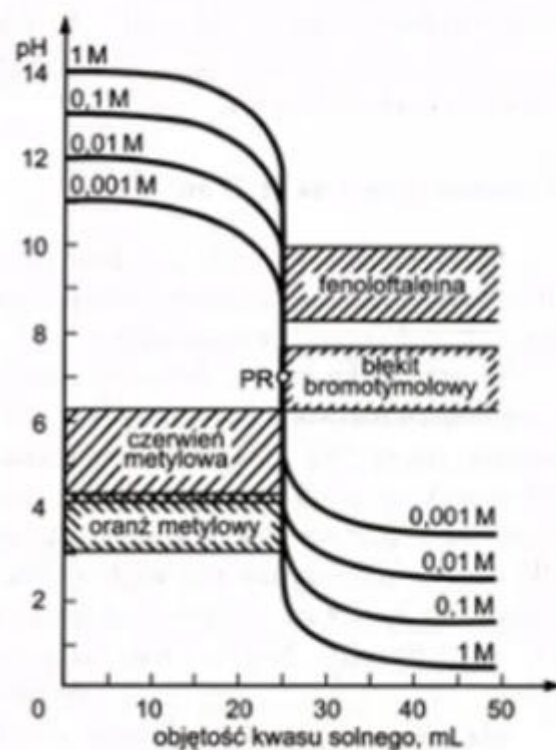


	0	Pomiar dokładny			
		1	2	3	4
Końcowy odczyt (cm ³)					
Początkowy odczyt (cm ³)					
Objętość titranta (cm ³)					

Miareczkowanie alkacymetryczne



Rysunek 1. Krzywe miareczkowania 25 mL kwasu solnego roztworem wodorotlenku sodu o identycznym stężeniu (obliczone teoretycznie z uwzględnieniem rozcieńczenia)

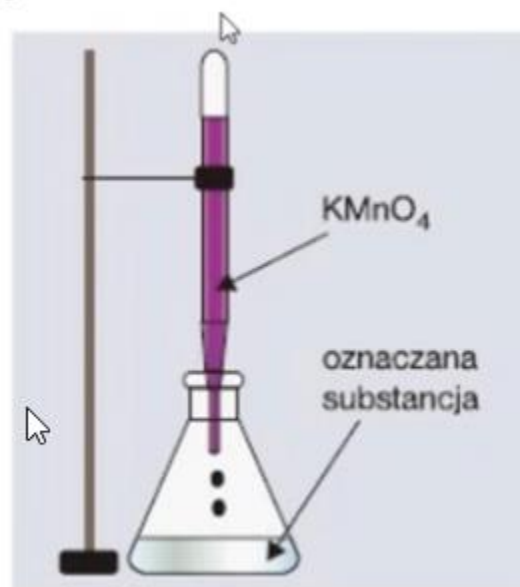


Rysunek 2. Krzywe miareczkowania 25 mL roztworu wodorotlenku sodu kwasem solnym o identycznym stężeniu (obliczone teoretycznie z uwzględnieniem rozcieńczenia)

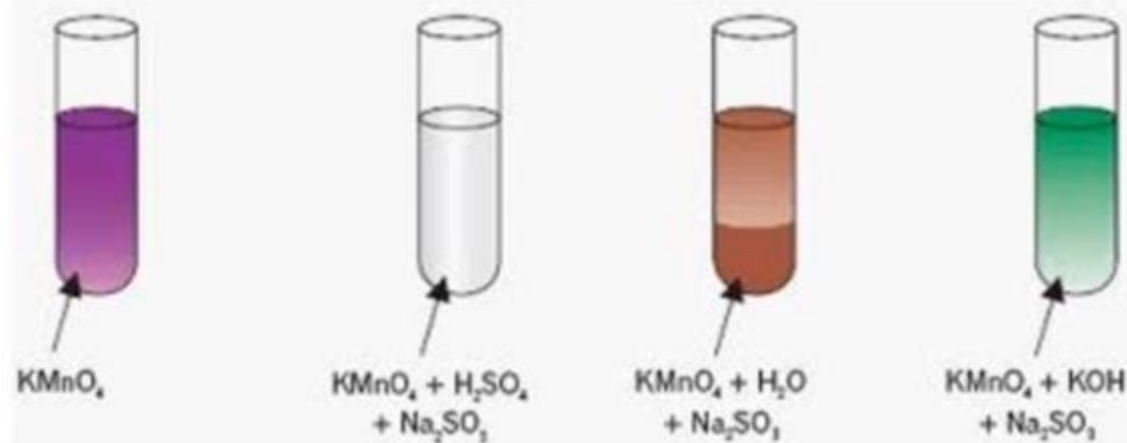
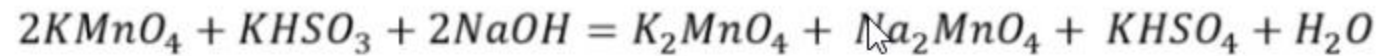
Manganometria (redoksymetria)

Podstawą manganometrycznych metod oznaczania jest mianowany roztwór manganianu (VII) potasu (dawna nazwa: nadmanganian) KMnO_4 , będący jednym z najsilniejszych utleniaczy w grupie związków nieorganicznych.

Przebieg reakcji utleniania za pomocą KMnO_4 zależy od stężenia jonów wodorowych w roztworze.



Manganometria (redoksymetria)



Ćwiczenie 1 (4)

$$C_{HCl} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$n_{HCl} = V_{HCl} \cdot C_{HCl}$$

$$n_{HCl} = n_{NaOH}$$

$$n_{NaOH} = 10 \text{cm}^3$$

$$x = 100 \text{cm}^3$$

$$C_{NaOH} = C_x = \frac{x}{0,005 \text{dm}^3}$$

Np. $V_{HCl} = 5 \text{cm}^3 = 0,005 \text{dm}^3$

$$n_{HCl} = 0,005 \text{dm}^3 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 0,0005 \text{mol}$$

$$n_{HCl} = n_{NaOH} = 0,0005 \text{mol}$$

$$0,0005 \text{mol} = 10 \text{cm}^3$$

$$0,005 \text{mol} = 100 \text{cm}^3$$

$$C_{NaOH} = C_x = \frac{0,005 \text{mol}}{0,005 \text{dm}^3} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$