

# Materiały dodatkowe do zajęć z chemii dla studentów

Reakcje w roztworach wodnych elektrolitów - dysocjacja elektrolityczna, hydroliza oraz pH roztworów



*Opracowała dr Anna Wiśła-Świder*

## Reakcje w roztworach wodnych elektrolitów - dysocjacja elektrolityczna oraz hydroliza

**Dysocjacja elektrolityczna** - rozpad substancji, pod wpływem rozpuszczalnika którym najczęściej jest woda, na swobodnie poruszające się jony.

Twórcą teorii dysocjacji elektrolitycznej jest Svante Arrhenius, który wskazał, że w wyniku dysocjacji elektrolitycznej powstają swobodnie poruszające się jony, które powodują, że taki roztwór przewodzi prąd elektryczny.

**Elektrolity** - substancje, których roztwory wodne przewodzą prąd elektryczny. Przewodnictwo ich roztworów polega na przenoszeniu ładunków przez poruszające się jony, są to tak zwane elektrolity drugiego rodzaju w odróżnieniu od elektrolitów pierwszego rodzaju czyli metalicznych.

Proces dysocjacji elektrolitycznej można opisywać jakościowo, za pomocą równań reakcji oraz ilościowo za pomocą stopnia dysocjacji  $\alpha$  oraz stałej dysocjacji  $K$ .

Te dwie wielkości wiąże tzw. prawo rozcieńczeń Oswalda, zgodnie z którym

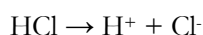
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Z tym wiąże się również zagadnienie iloczynu jonowego wody oraz skali pH.

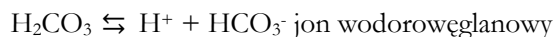
**Kwasy** - substancje, które w roztworze wodnym dysocjują z utworzeniem jonów wodorowych. O roztworze, w którym takie jony występują mówimy, że ma charakter, lub inaczej, odczyn kwaśny

W cząsteczkach kwasów występują wiązania spolaryzowane, które w wyniku oddziaływania z cząsteczkami wody (hydratacji) ulegają polaryzacji i ostatecznie następuje proces dysocjacji. Zatem proces dysocjacji kwasów należy zapisać stopniowo uwzględniając kolejno „oderwanie” pojedynczych jonów wodorowych.

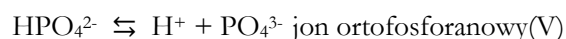
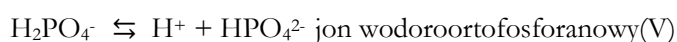
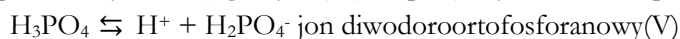
Dla kwasów jednoprotonowych, czyli takich, które zawierają w cząsteczce jeden atom wodoru, sprawa jest prosta:



Kwasy wieloprotonowe dysocjują etapowo i tak kwas węglowy ulega dysocjacji dwustopniowej, gdyż zawiera w cząsteczce dwa atomy wodoru (jest więc dwuprotonowy):



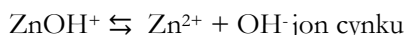
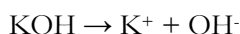
Kwas ortofosforowy(V) jest trójprotanowy a więc jego dysocjację zapisujemy w trzech etapach:



W roztworach tych połączeń występują wszystkie podane jony przy czym w miarę kolejnego etapu ich ilość znacząco maleje.

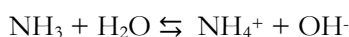
**Wodorotlenki** - substancje, które w roztworze wodnym dysocjują z utworzeniem jonów wodorotlenowych. Jeżeli w roztworze występują jony wodorotlenowe, to o takim roztworze powiemy, że ma odczyn lub inaczej charakter zasadowy.

Wodorotlenki zachowują się w roztworach wodnych podobnie jak kwasy, ponieważ podobnie jak one ulegają dysocjacji wieloetapowej w zależności od ilości grup wodorotlenowych w cząsteczce.



Kwasy i zasady są również definiowane według innych teorii, które mają bardziej uniwersalny charakter. Należą do nich teorie Brønsteda i Lewisa.

**Teoria Brønsteda** definiuje kwasy jako substancje, które w reakcji dysocjacji oddają proton wodoru (protonodawca), zaś zasady, to te, które przyłączają proton wodoru (protonobiorca).

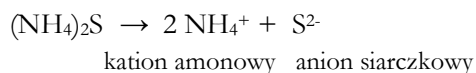
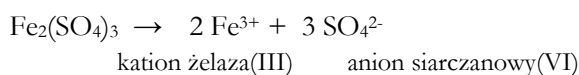


zasada 1    kwas 2            kwas 2    zasada 1

Amoniak jest zasadą, gdyż przyłącza jon wodorowy, a woda jest kwasem ponieważ oddała cząsteczce amoniaku proton (jon wodoru). Woda w zależności od reakcji może być kwasem lub wodorotlenkiem, czyli zgodnie z teorią Brønsteda jest amfoterem.

**Sole** - związki chemiczne, które w wyniku dysocjacji tworzą aniony reszt kwasowych i kationy, najczęściej metali.

W cząsteczkach soli występują wiązania jonowe a więc w wyniku dysocjacji następuje całkowity i natychmiastowy rozpad na swobodnie poruszające się jony.



### Charakterystyka ilościowa procesu dysocjacji elektrolitycznej

Do ilościowego opisu procesu dysocjacji stosuje się dwa parametry: stopień i stałą dysocjacji.

**Stopień dysocjacji  $\alpha$**  określa, jaka część wprowadzonych do roztworu cząsteczek uległa dysocjacji. Matematycznie wyraża się wzorami:

$$\alpha = \frac{c_z}{c_o} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{c_z}{c_o} \cdot 100\%$$

gdzie:

$\alpha$  – stopień dysocjacji

$c_z$  – ilość moli cząsteczek, które uległy dysocjacji

$c_o$  – ogólna ilość moli cząsteczek w roztworze (stężenie molowe roztworu)

Odpowiedni wzór stosuje się w zależności od tego, czy chcemy go wyrazić w formie ułamka procentowego lub procentu cząsteczek zdysocjowanych.

W zależności od wartości stopnia dysocjacji elektrolity dzieli się na słabe, gdy stopień dysocjacji zamyka się w przedziale do 5% (lub 0,05) oraz mocne, gdy wartość ta zostaje przekroczona. Czasami wyróżnia się również grupę elektrolitów średniej mocy, dla których stopień dysocjacji zamyka się w granicach od 5 do 50%. Do grupy elektrolitów słabych należą najczęściej związki organiczne.

Stopień dysocjacji danego związku zależy od takich czynników zewnętrznych jak:

- temperatura – rośnie z temperaturą
- rodzaj rozpuszczalnika - jego polarność
- stężenie – wartość stopnia dysocjacji jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia, czyli, im większe stężenie tym mniejsza wartość stopnia dysocjacji.

Wartość stopnia dysocjacji nie umożliwia jednoznacznej charakterystyki danego związku, gdyż zależy od wielu czynników zewnętrznych.

Natomiast stała dysocjacji, która nie zależy od stężenia jednoznacznie opisuje daną substancję.

Dysocjacja jest procesem odwracalnym i można do jej opisu zastosować prawo działania mas i w ten sposób zdefiniować stałą dysocjacji. Dla ogólnego równania:



Stała równowagi, zwana stałą dysocjacji ma postać:

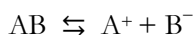
$$K = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

**Stała dysocjacji (K)** jest wprost proporcjonalna do iloczynu stężeń jonów powstałych w wyniku dysocjacji i odwrotnie proporcjonalna do stężenia cząsteczek, które nie uległy dysocjacji.

Z matematycznego punktu widzenia, tak zdefiniowana stała traci sens matematyczny  $[KA]=0$  dla elektrolitów mocnych.

**Im większa wartość stałej tym mocniejszy elektrolit (!)**

Stałą i stopień dysocjacji wiąże tzw. prawo rozcieńczeń Oswalda.



$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

załóżmy, że stopień dysocjacji substancji AB równa się  $\alpha$  zaś jego stężenie molowe  $c_0$

W wyniku dysocjacji substancji AB powstają równe ilości jonów  $A^+$  oraz  $B^-$  i można je wyrazić iloczynem  $c_0 \cdot \alpha$

Ilość cząsteczek, które nie uległy dysocjacji  $[AB] = (1 - \alpha) \cdot c_0$  a wielkości te wstawione do wzoru na stałą dysocjacji dają:

$$K = \frac{c_0 \alpha \cdot c_0 \alpha}{(1 - \alpha) \cdot c_0} \quad K = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Jeżeli założymy, że AB jest słabym elektrolitem wówczas  $(1 - \alpha)$  zmierza do 1 a wzór przyjmuje postać

$$K = c_0 \cdot \alpha^2$$

Zależność ta jest bardziej znana w postaci

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c_0}} \quad \text{i zwana jest prawem rozcieńczeń Oswalda.}$$

Wzór ten jest prawdziwy dla elektrolitów słabych zaś stopień dysocjacji nie może być wyrażony w procentach a jedynie jako **ułamek procentowy (!)**.

Gdy stopień dysocjacji przekracza 5%, wówczas należy stosować wzór pełny:

$$K = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

**Iloczyn jonowy wody** powiązany jest z procesem dysocjacji wody oraz wartością pH – wykładnika stężenia jonów wodorowych. Woda jest słabym elektrolitem jej stała dysocjacji wynosi  $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$  i ma postać:



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

jak wynika z wartości stałej tylko dwie cząsteczki na  $10^{16}$  ulegają dysocjacji, zaś wyrażenie w mianowniku  $[H_2O]$  oznacza stężenie molowe wody, które wynosi:

$$c_m = \frac{1000g}{18 \frac{g}{mol}} = 55,6 \frac{mol}{dm^3}$$

(1000g to masa 1  $dm^3$  roztworu czyli wody, zaś w mianowniku podano wartość masy molowej wody - 18 g/mol). Stężenie molowe wody w wodzie wynosi 55,6 mol/ $dm^3$ .

W wyrażeniu na stałą dysocjacji wody widzimy, że wartość mianownika jest bardzo duża i praktycznie w trakcie dysocjacji nie zmienia się tak więc może być wprowadzona do wartości na stałą, wówczas:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 55,6 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ Iloczyn jonowy wody}$$

**Iloczyn jonowy wody charakteryzuje równowagę jonów wodorowych i wodorotlenowych, czyli równowagę kwasowo - zasadową.**

Gdy roztwór ma odczyn obojętny, stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych są sobie równe i wynoszą  $10^{-7}$ . Gdy wartość stężenia jonów wodorowych  $[H^+]$  jest większa od  $10^{-7}$  wówczas mówimy o środowisku kwaśnym i tak w miarę gdy wykładnik potęgowy ma bezwzględną wartość coraz mniejszą oznacza to wzrost stężenia jonów wodorowych. Aby to oznaczenie przybliżyć do naszych nawyków matematycznych wprowadzono pewną jej interpretację za pomocą funkcji matematycznej zwanej logarytmem. Stosuje ujemne wartości ich logarytmów dziesiętnych. Wartość taką określa się jako pH lub pOH lub inaczej wykładniki stężeń jonów wodorowych lub wodorotlenowych.

$$pH = -\log [H^+] \quad pOH = -\log [OH^-]$$

Np. jeżeli stężenie jonów wodorowych  $[H^+] = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  wówczas  $pH = -\log 10^{-4} = 4$ .

Logarytmując ujemnie wyrażenie na iloczyn jonowy wody:

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

$$pH + pOH = 14$$

Taka zależność umożliwia łatwe przeliczanie wartości pOH na pH i w związku z tym **stosuje się dla określenia odczynu roztworów wyłącznie wartość pH.**

Należy zapamiętać, że  $pH = 7$  określa odczyn obojętny,  $pH < 7$  kwaśny i  $pH > 7$  zasadowy.

#### **Przykład 1**

Oblicz pH roztworu kwasu siarkowego(VI) o  $c_m = 0,05 \text{ mol/dm}^3$

Dane:

$$c_k = c_m = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$



$$[H^+] = 2 \cdot c_k = 0,1 \text{ mol/dm}^3,$$

$$pH = -\log 0,1 = 1$$

pH kwasu siarkowego(VI) wynosi 1.

#### **Przykład 2**

Oblicz stężenie kwasu siarkowego(VI) w roztworze o  $pH = 0,55$ .

Dane:

$$pH = 0,55$$



$$pH = -\log [H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-0,55} = 0,2818 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+] = 2 \cdot c_k$$

$$c_k = \frac{1}{2} \cdot 0,2818 = 0,1409 \text{ mol/dm}^3$$

Stężenie kwasu siarkowego(VI) wynosi 0,1409 mol/dm<sup>3</sup>.

### Przykład 3

Słaby kwas HA o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jest zdysocjowany w 1,32 %. Oblicz stałą dysocjacji tego kwasu.

Rozwiązanie:

Jeżeli jest to słaby kwas, zatem można użyć wzoru uproszczonego:

$$K = \alpha^2 \cdot c = (0,0132)^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Stała dysocjacji kwasu wynosi  $1,74 \cdot 10^{-5}$ .

### Przykład 4

Bardzo słaby kwas HA o stężeniu  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  i stałej dysocjacji  $K=7 \cdot 10^{-10}$  ulega dysocjacji.

Oblicz stopień dysocjacji  $\alpha$ .

Rozwiązanie:

Dla bardzo słabych elektrolitów stosujemy wzór uproszczony:

$$K = \alpha^2 \cdot c \text{ czyli } \alpha^2 = \frac{K}{c}$$

Po podstawieniu danych mamy:

$$\alpha^2 = \frac{7 \cdot 10^{-10}}{0,05}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{-10}}{0,05}} = 1,18 \cdot 10^{-4}$$

A zatem stopień dysocjacji wynosi  $1,18 \cdot 10^{-4}$ .

### Przykład 5

Oblicz pH roztworu jeżeli w 10 litrach wody rozpuścimy 3,9 g metalicznego potasu ( $M_K = 39 \text{ g/mol}$ ).

Rozwiązanie:

Zadanie sprowadza się do obliczenia stężenia molowego powstałej zasady:

39g                      56 g



3,9 g                      5,6 g

która jako mocny elektrolit dysocjuje całkowicie i wtedy:



$$c_{\text{KOH}} = c_{\text{OH}^-}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Rozpuszczając 3,9 g potasu uzyskujemy 5,6 g KOH

$$56 \text{ g KOH} \text{ ————— } 1 \text{ mol}$$

$$5,6 \text{ g} \quad \text{—————} \quad n \text{ mol}$$

$$n = 0,1 \text{ mola KOH}$$

$$V = 10 \text{ dm}^3$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1}{10} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Stężenie molowe zasady wynosi  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , a zatem stężenie jonów hydroksylowych też wynosi  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  czyli:

$$\text{pOH} = -\log 10^{-2} = 2$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12$$

$$\underline{\text{pH} = 12}$$

### **Hydroliza soli**

**Hydroliza** - reakcja wody z substancjami chemicznymi, która prowadzi do ich rozkładu. Liczne przykłady tego typu przemian pochodzą z zakresu chemii organicznej przykładowo, hydroliza estrów, węglowodanów lub białek. Szczególne znaczenie ma proces hydrolizy soli, który może prowadzić do otrzymania roztworów o różnych wartościach pH.

**Hydroliza soli to reakcja soli z wodą, która prowadzi do utworzenia produktu słabo zdysocjowanego.** Hydroliza prowadzi do odtworzenia substratu słabo zdysocjowanego, dlatego sole dzieli się na cztery grupy, ze względu na moc kwasu i zasady z której dana sól powstała.

### **Mocne kwasy i zasady**

**Mocne kwasy** to kwas siarkowy(VI), azotowy(V), chlorowy(V), chlorowy(VII) oraz kwasy beztlenowe fluorowców chlorowodorowy, bromowodorowy i jodowodorowy.

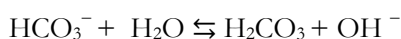
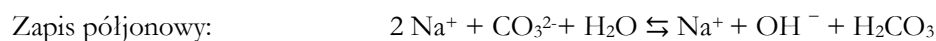
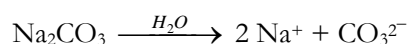
**Mocne zasady** tworzą wyłącznie litowce i berylowce (z wyjątkiem  $\text{Be}(\text{OH})_2$  oraz  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )

W zależności od mocy kwasu i zasady z jakich powstała sól rozróżniamy trzy rodzaje reakcji

hydrolizy:

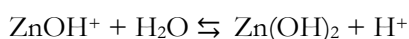
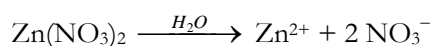
a) hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady - np. węglan sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$





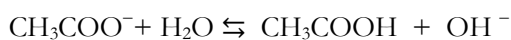
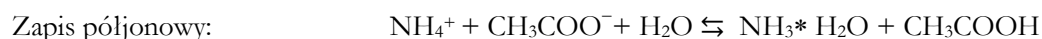
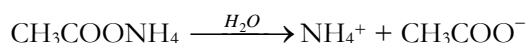
Jak widać z zapisów po stronie produktów znajdują się jony wodorotlenowe, czyli roztwór ma charakter zasadowy, jako że hydroliza biegła za sprawą anionu węglanowego ten typ hydrolizy nazywa się hydrolizą anionową.

b) hydroliza soli mocnego kwasu i słabej zasady - np. azotan(V) cynku  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$



Jak widać z zapisów po stronie produktów znajdują się jony wodorowe, czyli roztwór ma charakter kwaśny, jako że hydroliza biegła za sprawą kationu (cynku) ten typ hydrolizy nazywa się hydrolizą kationową.

c) hydroliza soli słabego kwasu i słabej zasady - np. octan amonu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



Odczyn roztworu tego typu soli jest obojętny a rodzaj hydrolizy - kationowo-anionowa.

Sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie ulegają hydrolizie.

## Przykładowe zadania - sprawdź się !!!

### Zadanie 1

Zapisując równania reakcji hydrolizy podaj, które z wymienionych soli hydrolizują i jaki odczyn będą miały ich wodne roztwory:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

### Zadanie 2

Na podstawie wartości stałych dysocjacji określ odczyn roztworów wodnych soli.:  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Zapisz równania reakcji hydrolizy.

$$K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$K_{\text{HNO}_2} = 2 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

### Zadanie 3

Oblicz stężenie jonów wodorowych w roztworze słabego kwasu jednoprottonowego o stężeniu  $0,15 \text{ mol/dm}^3$ , jeśli stopień dysocjacji wynosi  $4,5\%$ .

### Zadanie 4

Oblicz stężenie jonów wodorotlenkowych w roztworze słabej jednowodorotlenkowej zasady o stężeniu  $0,25 \text{ mol/dm}^3$ , jeśli stopień dysocjacji wynosi  $12\%$ .

### Zadanie 5

Oblicz stopień dysocjacji kwasu chlorowego(III) w roztworze o stężeniu  $2,5 \text{ mol/dm}^3$ . Stała dysocjacji wynosi  $5,0 \cdot 10^{-3}$ .

### Zadanie 6

Oblicz stopień dysocjacji kwasu azotowego(III) w roztworze o  $\text{pOH} = 12$ , jeśli stężenie kwasu wynosi  $0,3 \text{ mol/dm}^3$ .

### Zadanie 7

Oblicz stężenie roztworu kwasu jodowego(VII), jeżeli  $\text{pH}$  tego roztworu wynosi  $1$  a stała dysocjacji  $K = 2,3 \cdot 10^{-2}$

### Zadanie 8

Do 100 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano 200 cm<sup>3</sup> wody. Oblicz pH roztworu kwasu azotowego(V) po rozcieńczeniu roztworu.

### Zadanie 9

Do 100 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano 200 cm<sup>3</sup> roztworu tej zasady o pH=11. Oblicz pH powstałego roztworu zasady.

### Zadanie 10

Zapisz równania reakcji w formie cząsteczkowej i jonowej i nazwij produkty.

- a) kwas azotowy(V) + metakrzemian potasu →
- b) kwas siarkowy(VI) + wodorotlenek magnezu →
- c) azotan(III) sodu + kwas solny →
- d) wodorotlenek cynku + kwas bromowodorowy →
- e) octan glinu + kwas chlorowy(VII) →
- f) siarczek amonu + azotan(V) miedzi(II) →
- g) siarczan(VI) żelaza(II) + wodorotlenek litu →
- g) węglan potasu + bromek żelaza(III) →