

Dysocjacja elektrolityczna

Elektrolit- substancja, która przewodzi prąd elektryczny za pośrednictwem jonów przemieszczających się w polu elektrycznym.

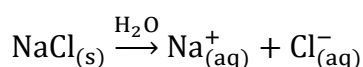
Dysocjacja elektrolityczna- rozpad elektrolitu na jony pod wpływem rozpuszczalnika polarnego.

Budowa chemiczna elektrolitów

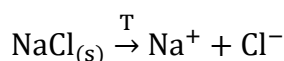
Związki chemiczne będące elektrolitami mogą mieć różną budowę chemiczną.

- **Substancje o budowie jonowej:**

- **przewodzą prąd elektryczny po rozpuszczeniu w wodzie** (m.in. wodorotlenki, sole) - jony tworzące sieć krystaliczną są z niej uwalniane w wyniku oddziaływania z dipolami wody, zachodzi proces dysocjacji elektrolitycznej, np.:

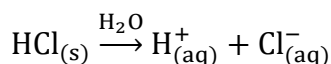


- **przewodzą prąd elektryczny po stopieniu** (m.in. tlenki metali, sole)- w wysokiej temperaturze ich sieć krystaliczna zostaje zniszczona i jony są z niej uwalniane, np.:



- **Substancje z wiązaniami kowalencyjnymi spolaryzowanymi**

- **przewodzą prąd elektryczny po rozpuszczeniu w wodzie** (m.in. kwasy)- pod wpływem oddziaływania z dipolami wody wiązania w ich cząsteczkach są zrywane i tworzą się jony, zachodzi proces dysocjacji elektrolitycznej, np.:



Moc elektrolitów

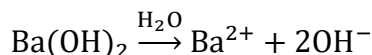
Nie wszystkie elektrolity ulegają całkowitej dysocjacji. Moc elektrolitu zależy od tego, jaka część drobin tej substancji występuje w roztworze w formie zdysocjowanej. Im większa część drobin substancji występuje w postaci jonów, tym jest ona mocniejszym elektrolitem.

Podział elektrolitów w zależności od ich mocy	
Elektrolity	
slabe	mocne
• ich roztworach tylko niewielka część cząsteczek występuje w postaci jonów • przykłady: H_2S, CH_3COOH, $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2SO_3)	• ulegają całkowitej dysocjacji elektrolitycznej i w roztworach występują wyłącznie w postaci jonów • przykłady: HCl, NaOH, NaCl

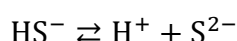
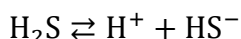
***Wyróżnia się również elektrolity średniej mocy, w roztworach, których część cząsteczek występuje w formie niezdisocjowanej, a część w postaci jonów.

Zapis strzałek w równaniach dysocjacji elektrolitycznej zależy od mocy elektrolitu.

- Jeśli dysocjacji ulega elektrolit mocny, stosuje się zapis z jedną strzałką zwróconą w prawo: $\rightarrow$. Zapis ten oznacza, że proces dysocjacji przebiega praktycznie nieodwracalnie, np.



- Jeśli dysocjacji ulega elektrolit słaby, stosuje się zapis z dwiema strzałkami zwróconymi w przeciwnych kierunkach: $\rightleftharpoons$. Zapis ten oznacza odwracalność procesu dysocjacji elektrolitycznej i ustalenie się w roztworze równowagi dynamicznej, np.:



Przykłady słabych i mocnych elektrolitów	
Elektrolity	
słabe	mocne
• niektóre kwasy nieorganiczne, np.: $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, HCN, $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2SO_3), H_3PO_4, HNO_2, H_3BO_3 • kwasy organiczne, np. CH_3COOH • wodorotlenki metali, z wyjątkiem wodorotlenków metali aktywnych chemicznie, np.: Be(OH)_2, Mg(OH)_2 • amoniak NH_3 rozpuszczony w wodzie • zasady organiczne, np. CH_3NH_2	• niektóre kwasy, np.: $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{HBr}_{(\text{aq})}$, $\text{HI}_{(\text{aq})}$, HNO_3, H_2SO_4, HClO_4, HClO_3 • wodorotlenki metali 1. i 2. grupy układu okresowego (oprócz berylu i magnezu), np.: NaOH, KOH, Ca(OH)_2, Ba(OH)_2 • sole rozpuszczalne w wodzie, np.: AgNO_3, NaCl

Teorie kwasów i zasad

Teoria Arrheniusa

Proces dysocjacji elektrolitycznej jest podstawą teorii kwasów i zasad Arrheniusa.

Charakterystyka kwasów i zasad według teorii Arrheniusa		
Rodzaj substancji	kwas	zasada
Definicja	substancja, która w wodnych roztworach dysocjuje z odszczepieniem jonów H^+	substancja, która w wodnych roztworach dysocjuje z odszczepieniem jonów OH^-
Przykład substancji	HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH	NaOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2
Przykład równania dysocjacji elektrolitycznej	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

! Teoria Arrheniusa nie wyjaśnia, dlaczego wodne roztwory amoniaku mają charakter zasadowy.

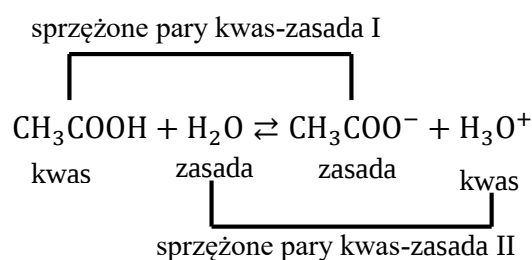
Teoria Brönsteda-Lowry'ego

Teoria Brönsteda-Lowry'ego definiuje, czym są kwasy i zasady nie tylko w roztworach wodnych, ale również w układach w stanie stałym, gazowym oraz w roztworach w rozpuszczalnikach niewodnych.

Charakterystyka kwasów i zasad według teorii Brönsteda-Lowry'ego		
Rodzaj substancji	kwas	zasada
Definicja	drobina (cząsteczka lub jon) zdolna do odsczepienia protonu (H^+), donor protonów	drobina (cząsteczka lub jon) zdolna do przyłączenia protonu (H^+), akceptor protonów
Przykłady	CH_3COOH (w stanie czystym i w roztworze), H_2SO_4 , HCl (w stanie gazowym), NH_4^+ , H_3O^+	OH^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NH_3 , CH_3COO^-
Przykład równania dysocjacji elektrolitycznej	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

Sprężone pary kwas-zasada

Zgodnie z teorią Brönsteda-Lowry'ego drobinę substancji różniące się obecnością jednego protonu tworzą sprężone pary kwas-zasada. Na przykład cząsteczka CH_3COOH jest kwasem, ponieważ w reakcji z wodą oddaje proton (H^+) i tworzy zasadę- jon etanianowy CH_3COO^- .



Drobinę, które podczas reakcji chemicznych mogą pełnić zarówno funkcję kwasu, jak i zasady, według teorii Brönsteda-Lowry'ego są nazywane amfiprotami. Są to np.: H_2O , HCO_3^- , HS^- , $H_2PO_4^-$. Ich funkcja zależy od rodzaju drobin (cząsteczek lub jonów), z którymi reagują. Na przykład woda jest kwasem w reakcji z amoniakiem oraz zasadą w reakcji z kwasem etanowym.

Teoria Lewisa

Teoria Lewisa definiuje, czym są kwas i zasada na podstawie ich zdolności do przyjmowania lub oddawania wolnej pary elektronowej.

Charakterystyka kwasów i zasad według teorii Lewisa		
Rodzaj substancji	kwas	zasada
Definicja	drobina (cząsteczka lub jon) zawierająca atom pierwiastka chemicznego z luką elektronową, zdolna do przyjęcia wolnej pary elektronowej, akceptor pary elektronowej	drobina (cząsteczka lub jon) zawierająca atom pierwiastka chemicznego z wolną parą elektronową, zdolna do jej oddania, donor pary elektronowej
Przykłady	BF ₃ , H ⁺ , AlCl ₃	NH ₃ , H ₂ O, Br ⁻ , OH ⁻

Stopień dysocjacji elektrolitycznej i stała dysocjacji elektrolitycznej

Stopień dysocjacji elektrolitycznej α jest to stosunek liczby moli substancji, która uległa rozpadowi na jony, do całkowitej liczby moli substancji wprowadzonej do roztworu.

Stopień dysocjacji elektrolitycznej α jest miarą mocy elektrolitu:

$$\alpha = \frac{n_z}{n_w} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{n_z}{n_w} \cdot 100\%$$
$$\alpha = \frac{C_{zdys.}}{C_0} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{C_{zdys.}}{C_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

α - stopień dysocjacji elektrolitycznej,

n_z - liczba moli substancji, która uległa rozpadowi na jon,

n_w - całkowita liczba moli substancji wprowadzonej do roztworu,

$C_{zdys.}$ - stężenie substancji zdysocjowanej [mol/dm³],

C_0 - całkowite stężenie roztworu [mol/dm³].

Mocne elektrolity charakteryzują się dużymi wartościami stopnia dysocjacji- od kilkudziesięciu procent do nawet 100%.

Stopień dysocjacji α słabych elektrolitów przyjmuje bardzo małe wartości (zwykle poniżej 5%). Pozostałe elektrolity określa się, jako elektrolity średniej mocy.

Stopień dysocjacji elektrolitycznej słabych kwasów i słabych zasad

- Wzór na stopień dysocjacji elektrolitycznej słabego kwasu jednoprotowego:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_a} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{[H^+]}{C_a} \cdot 100\%$$

gdzie:

$[H^+]$ - stężenie molowe jonów wodorowych w stanie równowagi, równe stężeniu kwasu jednoprotowego, który uległ dysocjacji elektrolitycznej,

C_a - całkowite stężenie kwasu.

- Wzór na stopień dysocjacji elektrolitycznej słabej zasady:

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_b} \quad \text{lub} \quad \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_b} \cdot 100\%$$

gdzie:

$[\text{OH}^-]$ - stężenie molowe jonów wodorotlenkowych w stanie równowagi, równe stężeniu zasady jednowodorotlenowej, która uległa dysocjacji elektrolitycznej,

C_b - całkowite stężenie zasady

Czynniki wpływające na wartość stopnia dysocjacji elektrolitycznej

Wartość stopnia dysocjacji elektrolitycznej zależy głównie od:

- **stężenia roztworu**- wraz ze zmniejszaniem się stężenia elektrolitu zwiększa się wartość α , aż do wartości bliskiej 1 w roztworach bardzo rozcieńczonych,
- **rozpuszczalnika**- na zmianę wartości α mają wpływ różne właściwości rozpuszczalnika, m.in. jego polarność,
- **temperatury**- wartość α nieznacznie zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.

Stała dysocjacji elektrolitycznej

Dysocjacja elektrolityczna słabych elektrolitów jest przykładem reakcji odwracalnej, która prowadzi do ustalenia się równowagi dynamicznej. Jest to stan układu, w którym szybkość rozpadu cząsteczek na jony i ponownego łączenia się jonów w niezdisocjowane cząsteczki są takie same. Równowagę w roztworze elektrolitu opisuje wyrażenie na stałą dysocjacji elektrolitycznej.

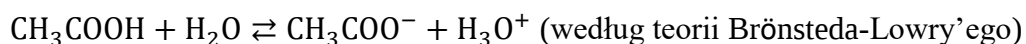
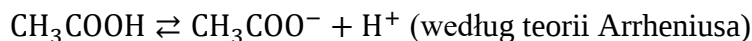
Stała dysocjacji elektrolitycznej (K) to stała równowagi chemicznej procesu dysocjacji. Jest ona równa stosunkowi iloczynu stężeń jonów powstałych podczas dysocjacji do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych. Stała dysocjacji elektrolitycznej jest podawana, jako wielkość bezwymiarowa.

Stała dysocjacji elektrolitycznej słabych kwasów i słabych zasad

Słabe kwasy i słabe zasady ulegają częściowej dysocjacji elektrolitycznej. W ich wodnych roztworach oprócz jonów obecne są niezdisocjowane cząsteczki kwasu lub zasady.

- **Dysocjacja elektrolityczna słabego kwasu**

Kwas etanowy jest przykładem słabego kwasu jednoprotonowego, który ulega dysocjacji elektrolitycznej:



Wyrażenie na stałą dysocjacji elektrolitycznej tego kwasu:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- **Dysocjacja elektrolityczna słabej zasady**

Przykładem słabej zasady rozpuszczalnej w wodzie jest amoniak, w którego roztworze ustala się równowaga opisana równaniem:



Wyrażenie na stałą dysocjacji elektrolitycznej tej zasady:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

We wzorach na stałą dysocjacji w mianowniku nie zapisuje się stężenia wody, gdyż jego wartość jest stała w danej temperaturze i została uwzględniona w wartościach stałych dysocjacji zamieszczonych w tablicach chemicznych.

Stała dysocjacji elektrolitycznej, jako miara mocy elektrolitów

Im większa jest wartość stałej dysocjacji elektrolitycznej K danej substancji, tym ta substancja jest mocniejszym elektrolitem.

Czynniki wpływające na wartość stałej dysocjacji elektrolitycznej

Wartość stałej dysocjacji elektrolitycznej K danego elektrolitu zależy od:

- rodzaju rozpuszczalnika,
- temperatury.

Wartość stałej dysocjacji elektrolitycznej nie zależy od początkowego stężenia substancji.

Stała dysocjacji elektrolitycznej ma stałą wartość w określonej temperaturze, w tablicach chemicznych są podawane jej wartości dla różnych elektrolitów w temperaturze 25 °C (298 K). W przypadku słabych elektrolitów te wartości są bardzo małe i przedstawia się je zwykle w postaci ich ujemnych logarytmów dziesiętnych:

$$\text{pK} = -\log K$$

Dla elektrolitów mocnych, które są praktycznie całkowicie zdysocjowane, nie podaje się wartości stałych dysocjacji (mianownik w równaniu na stałą dysocjacji jest prawie równy zero).

Prawo rozcieńczeń Ostwalda

Zależność wiążąca stałą dysocjacji elektrolitycznej K, stopień dysocjacji elektrolitycznej α i stężenie molowe elektrolitu nosi nazwę prawa rozcieńczeń Ostwalda:

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

gdzie:

K- stała dysocjacji elektrolitycznej, podawana, jako wielkość bezwymiarowa,

α - stopień dysocjacji elektrolitycznej, podawany, jako ułamek,

C- całkowite stężenie elektrolitu, [mol/dm³].

Gdy $\alpha \leq 0,05$ ($\frac{C}{K} \geq 400$) to:

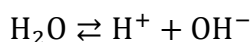
$$K \approx \alpha^2 \cdot C$$

Zależność stopnia dysocjacji elektrolitycznej α od stężenia powoduje, że nie jest on tak dobrą miarą mocy elektrolitu, jak stałe dysocjacji elektrolitycznej kwasów i zasad, które zależą tylko od temperatury.

Odczyn wodnych roztworów substancji

Iloczyn jonowy wody

Czysta woda nie przewodzi prądu elektrycznego, gdyż zawiera bardzo małe ilości jonów pochodzących z tzw. autodysocjacji wody, czyli rozpadu cząsteczek wody na jony H^+ i OH^- :



Stężenie molowe jonów H^+ i OH^- w czystej wodzie są równe i w temperaturze 25 °C (298 K) wynoszą:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Iloczyn jonowy wody (K_w) to iloczyn stężeń jonów H^+ i OH^- obecnych w roztworze w stanie równowagi:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad K_w = 10^{-14} \text{ (w temperaturze 298K)}$$

gdzie:

K_w – iloczyn jonowy wody, podawany, jako wielkość bezwymiarowa,

$[H^+]$ – stężenie molowe kationów wodoru w stanie równowagi,

$[OH^-]$ – stężenie molowe anionów wodorotlenkowych w stanie równowagi.

pH i pOH

Odczyn roztworu zależy od stężeń obecnych w nim jonów H^+ i OH^- . W większości wodnych roztworów stężenia te są bardzo małe, dlatego wyraża się je za pomocą ich ujemnych logarytmów dziesiętnych, czyli odpowiednio pH i pOH:

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

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Stała wartość iloczynu jonowego wody K_w powoduje, że stężenia jonów H^+ i OH^- są ze sobą ściśle powiązane:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad pK_w = pH + pOH = 14$$

Ze względu na to wartość pH może służyć do określania odczynu roztworów nie tylko kwasów, ale także zasad.

Wskaźniki pH

Wskaźnik pH to substancja, której barwa zmienia się przy określonym stężeniu jonów wodorowych lub wodorotlenkowych. Są to zwykle związki organiczne o złożonej budowie, wykazujące charakter słabo kwasowy. Formy niezdysocjowana i zdysocjowana tych substancji mają różne barwy.

Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów i zasad

Mocne kwasy i mocne zasady ulegają całkowitej dysocjacji elektrolitycznej w wodnych roztworach, więc do wyznaczenia pH ich roztworów wystarczy znajomość stężenia elektrolity i obliczenie na jego podstawie stężenia jonów H^+ i OH^- .

- **Obliczanie pH roztworów mocnych kwasów na podstawie ich stężenia**

Na podstawie stężenia roztworu mocnego kwasu, należy obliczyć stężenie kationów wodoru $[H^+]$:

$$[H^+] = C_m \text{ kwasu} \cdot n$$

gdzie:

n- liczba atomów wodoru w cząsteczce kwasu,

$C_m \text{ kwasu}$ - stężenie molowe kwasu.

Następnie oblicza się wartość ujemnego logarytmu dziesiętnego $[H^+]$, czyli pH.

- **Obliczanie pH roztworów mocnych zasad na podstawie ich stężenia**

Na podstawie stężenia roztworu mocnej zasady, należy obliczyć stężenie anionów wodorotlenkowych $[OH^-]$:

$$[OH^-] = C_m \text{ zasady} \cdot n$$

gdzie:

n- liczba grup wodorotlenkowych w cząsteczce zasady,

$C_m \text{ kwasu}$ - stężenie molowe zasady.

Następnie oblicza się wartość ujemnego logarytmu dziesiętnego $[OH^-]$, czyli pOH. Wartość pH oblicza się, odejmując wartość pOH od liczby 14.

- **Zmiany pH przy rozcieńczaniu roztworów mocnych elektrolitów**

Przy rozcieńczaniu stężonego roztworu kwasu wartość jego pH stopniowo się zwiększa, a przy rozcieńczaniu stężonego roztworu zasady wartość jej pH stopniowo się zmniejsza.

Jak wynika z właściwości logarytmu dziesiętnego, dziesięciokrotna zmiana stężenia jonów wodorowych (oraz wodorotlenkowych) powoduje zmianę wartość pH (oraz pOH) o jednostkę.

Obliczanie pH roztworów słabych kwasów i słabych zasad

W roztworach słabych kwasów i słabych zasad stężenie jonów H^+ i OH^- nie można wyznaczyć w prosty sposób na podstawie stężenia elektrolitu, gdyż nie dysocjuje on całkowicie. W takiej

sytuacji dla bardzo słabych elektrolitów ($\alpha \leq 0,05$) należy zastosować wzór wiążący stężenie jonów H^+ i OH^- ze stężeniem elektrolitu i jego stałą dysocjacji elektrolitycznej K .

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \qquad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

gdzie:

$[H^+]$ - stężenie molowe jonów wodorowych w stanie równowagi, równe stężeniu molowemu kwasu jednoprotowego, który uległ dysocjacji elektrolitycznej $[mol/dm^3]$,

$[OH^-]$ - stężenie molowe jonów wodorotlenkowych w stanie równowagi, równe stężeniu molowemu zasady jednowodorotlenowej, która uległa dysocjacji elektrolitycznej $[mol/dm^3]$,

K_a, K_b - stała dysocjacji kwasu i zasady, podawane jako wielkości bezwymiarowe,

C_a, C_b - całkowite stężenia kwasu i zasady $[mol/dm^3]$.