



Politechnika  
Wrocławska

# Podstawy Chemii Nieorganicznej

## Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:  
CHC 0120011



## WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO ELEKTROLITU

Opracowanie: Andrzej T. Kowal

### 1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Elektrolity to związki chemiczne, takie jak kwasy, zasady lub sole, które w wyniku rozpuszczenia w rozpuszczalniku polarnym ulegają rozpadowi na jony. Proces taki określa się mianem dysocjacji elektrolitycznej. W zależności od stopnia, w jakim elektrolit ulega w roztworze dysocjacji na jony wyróżnia się **mocne elektrolity**, które w rozcieńczonych roztworach są praktycznie całkowicie zdysocjowane (czyli stopień przereagowania w reakcji dysocjacji elektrolitycznej,  $\alpha = 1$ ), oraz **słabe elektrolity**, które są zdysocjowane jedynie nieznacznie (stopień dysocjacji elektrolitycznej  $\alpha < 1$ ). Stopień dysocjacji słabego elektrolitu zależy od jego całkowitego stężenia w roztworze, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury roztworu oraz obecności innych (niekoniecznie wspólnych z jonami słabego elektrolitu) jonów. Jeśli za miarę oddziaływań między jonami w roztworze przyjąć siłę jonową roztworu:

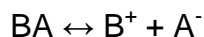
$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_j z_j^2$$

gdzie  $c_j$  jest stężeniem molowym  $j$ -tego jonu,  $z_j$  jego ładunkiem, a sumowanie dotyczy wszystkich jonów obecnych w roztworze, to stosując teorię elektrolitów mocnych Debye'a-Hückla można wyznaczyć współczynniki aktywności  $\gamma_j$  jonów w roztworze rozcieńczonym ( $I < 0,02 \text{ mol/dm}^3$ ) z wyrażenia:

$$\log \gamma_j = -\frac{Az_j^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad \text{gdzie} \quad A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad \text{i} \quad B = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}}$$

w którym  $A$  i  $B$  są parametrami zależnymi od temperatury i względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  rozpuszczalnika,  $T$  – temperaturą w skali Kelvina,  $z_j$  – ładunkiem jonu  $j$ , natomiast  $a$  – parametrem, którego wartość dla większości jonów wynosi około 300 pm. Współczynnik aktywności jonu  $j$  pozwala na określenie jego aktywności w roztworze o znanej sile jonowej:  $a_j = \gamma_j c_j$ , gdzie  $c_j$  jest stężeniem molowym jonu w  $[\text{mol/dm}^3]$ .

Dysocjacja słabego elektrolitu  $BA$  w rozcieńczonym roztworze wodnym prowadzi do ustalenia się stanu równowagi dynamicznej między kationami  $B^+$ , anionami  $A^-$  i niezdisocjowanymi cząsteczkami elektrolitu  $BA$ :



Stan równowagi w tym roztworze można opisać za pomocą stałej równowagi, która ze względu na konieczność uwzględnienia oddziaływań między jonami powinna być wyrażona za pomocą aktywności reagentów:

$$K_{akt} = \frac{a_{B^+} a_{A^-}}{a_{BA}} = \frac{c_{B^+} \gamma_{B^+} c_{A^-} \gamma_{A^-}}{c_{BA} \gamma_{BA}}$$

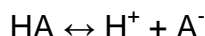
gdzie  $a_j$ ,  $c_j$ , i  $\gamma_j$  są odpowiednio: aktywnością, stężeniem molowym i współczynnikiem aktywności cząstki  $j$ . Jeżeli przyjąć, że w roztworze rozcieńczonym współczynnik aktywności niezdisocjowanych cząsteczek słabego elektrolitu,  $\gamma_{BA} = 1$ , a dla ustalonej wartości siły jonowej roztworu współczynniki aktywności jonów  $B^+$  i  $A^-$  są stałe, to można zdefiniować stałą równowagi  $K_{BA}$  opisującą dysocjację słabego elektrolitu BA w warunkach stałej siły jonowej:

$$\frac{K_{akt}}{\gamma_{B^+} \gamma_{A^-}} = K_{BA} = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]}$$

gdzie  $[B^+]$ ,  $[A^-]$  i  $[BA]$  są równowagowymi stężeniami molowymi  $[\text{mol}/\text{dm}^3]$  odpowiednich jonów i niezdisocjowanych cząsteczek słabego elektrolitu BA. Tak zdefiniowana stała równowagi reakcji dysocjacji słabego elektrolitu została zastosowana do opisu dysocjacji słabego kwasu HA (punkt 1.1) i słabej zasady BOH (punkt 1.2)

### 1.1 Dysocjacja słabych kwasów [1-4]

Dysocjację słabego kwasu HA w roztworze wodnym można opisać równaniem:



W roztworach o stałej sile jonowej stała równowagi reakcji dysocjacji elektrolitycznej słabego kwasu HA może być zapisana jako:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

gdzie  $[H^+]$ ,  $[A^-]$  i  $[HA]$  oznaczają odpowiednio stężenia równowagowe: jonów wodorowych, anionów słabego kwasu oraz niezdisocjowanych cząsteczek słabego kwasu w  $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ . Jeżeli do roztworu słabego kwasu HA wprowadzić jego sól z mocną zasadą, NaA (mocny elektrolit):



to ze względu na zupełną dysocjację soli NaA stężenie anionów pochodzących z dysocjacji soli jest równe jej całkowitemu stężeniu,  $[A^-]_s = c_s$ , a równowagowe stężenie anionów  $A^-$  w roztworze jest sumą:  $[A^-] = [A^-]_s + [A^-]_a$ , gdzie  $[A^-]_a$  jest równowagowym stężeniem jonów  $A^-$  pochodzących z dysocjacji słabego kwasu HA.

Po uwzględnieniu równania bilansującego całkowite stężenie słabego kwasu HA:

$$c_a = [HA] + [A^-]_a = [HA] + [H^+]$$

gdzie  $c_a$  jest całkowitym stężeniem słabego kwasu, wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu w roztworze zawierającym słaby kwas HA i jego sól z mocną zasadą NaA (**roztwór buforowy**) można przedstawić jako:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]( [A^-]_a + [A^-]_s )}{c_a - [H^+]} = \frac{[H^+]( [H^+] + c_s )}{c_a - [H^+]}$$

Jeżeli stężenie jonów wodorowych w takim roztworze jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy;  $c_a \gg [H^+]$  i  $c_s \gg [H^+]$ ), to wtedy, korzystając z uproszczonej postaci równania definiującego stałą dysocjacji:

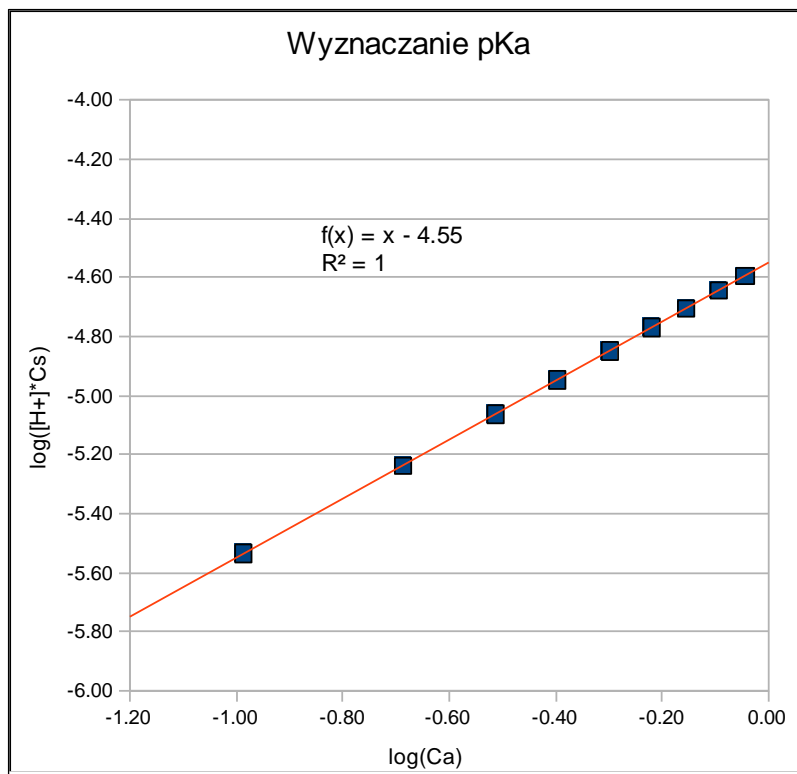
$$K_a = [H^+] \frac{c_s}{c_a}$$

można wyznaczyć wartość tej stałej dla słabego kwasu HA, dokonując pomiaru stężenia jonów wodorowych w serii roztworów buforowych o znanych stężeniach całkowitych słabego kwasu ( $c_a$ ) i jego soli ( $c_s$ ). W roztworach rozcieńczonych wartość siły jonowej roztworu jest mała i można w przybliżeniu przyjąć, że różnica pomiędzy stężeniem i aktywnością jonów wodorowych jest praktycznie pomijalna, co pozwala na wyznaczenie stężenia jonów wodorowych w badanych roztworach buforowych poprzez pomiar pH ( $\text{pH} = -\log_{10}(a_{H^+}/a^0)$ , gdzie  $a^0$  jest aktywnością standardową,  $a^0 = 1,00 \text{ mol/dm}^3$ ). Wyznaczenie sensownej fizycznie wartości stałej dysocjacji  $K_a$  wymaga zachowania stałej siły jonowej i stałej temperatury badanych roztworów buforowych. Jakkolwiek określenie wartości stałej dysocjacji słabego kwasu HA jest możliwe na drodze pomiaru pH tylko jednego roztworu buforowego (na przykład, dla  $c_a = c_s$  jest  $K_a = [H^+]$  i  $\text{p}K_a = \text{pH}$ ), to zmierzenie pH dla serii roztworów buforowych pozwala na eliminację błędów przypadkowych i zastosowanie regresji liniowej do wyznaczenia stałej  $K_a$  z takiej serii pomiarów. Logarytmując obie strony uproszczonej postaci równania określającego stałą dysocjacji słabego kwasu HA i porządkując wyrazy otrzymuje się:

$$\log(K_a) = \log\left( [H^+] \frac{c_s}{c_a} \right) = \log([H^+] * c_s) - \log(c_a)$$

$$\log([H^+] * c_s) = \log(c_a) + \log(K_a) \quad ; \quad \log([H^+] * c_s) = \log(c_a) - \text{p}K_a$$

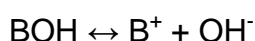
Ekstrapolacja wykresu funkcji  $\log([H^+] * c_s) = \log(c_a) + \log(K_a)$  do punktu przecięcia z osią rzędnych (Rysunek 1) wyznacza na tej osi wartość logarytmu stałej dysocjacji słabego kwasu,  $K_a$ .



Rysunek 1. Wyznaczenie wartości wykładnika stałej dysocjacji słabego kwasu,  $pK_a$ , przez ekstrapolację wykresu funkcji  $\log([H^+] \cdot c_s) = \log(c_a) - pK_a$  do punktu przecięcia z osią rzędnych.

## 1.2 Dysocjacja słabych zasad [1-4].

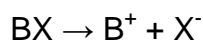
W roztworach wodnych o ustalonej wartości siły jonowej proces dysocjacji słabej zasady BOH:



można opisać za pomocą stałej równowagi (zależnej jedynie od temperatury):

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

gdzie  $[B^+]$ ,  $[OH^-]$  i  $[BOH]$  oznaczają odpowiednio stężenia równowagowe: kationów słabej zasady, jonów wodorotlenowych, oraz niezdisocjowanych cząsteczek słabej zasady w  $[mol/dm^3]$ . Jeśli do roztworu słabej zasady BOH wprowadzi się jej sól z mocnym kwasem, BX (mocny elektrolit):



to z uwagi na kompletną dysocjację soli BX stężenie kationów pochodzących z dysocjacji soli jest równe jej całkowitemu stężeniu,  $[B^+]_s = c_s$ , a równowagowe stężenie kationów  $B^+$  w roztworze jest sumą:  $[B^+] = [B^+]_s + [B^+]_b$ , gdzie  $[B^+]_b$  jest równowagowym stężeniem jonów  $B^+$  pochodzących z dysocjacji słabej zasady BOH. Po uwzględnieniu równania bilansującego całkowite stężenie słabej zasady BOH:

$$c_b = [BOH] + [B^+]_b = [BOH] + [OH^-]$$

gdzie  $c_b$  jest całkowitym stężeniem słabej zasady, wyrażenie na stałą dysocjacji słabej zasady BOH w roztworze zawierającym tę zasadę i jej sól z mocnym kwasem, BX (**roztwór buforowy**) można zapisać w postaci:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{([B^+]_b + [B^+]_s)[OH^-]}{c_b - [OH^-]} = \frac{([OH^-] + c_s)[OH^-]}{c_b - [OH^-]}$$

Jeśli stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy;  $c_b \gg [OH^-]$  i  $c_s \gg [OH^-]$ ), to wtedy, korzystając z uproszczonej postaci wyrażenia opisującego stałą dysocjacji:

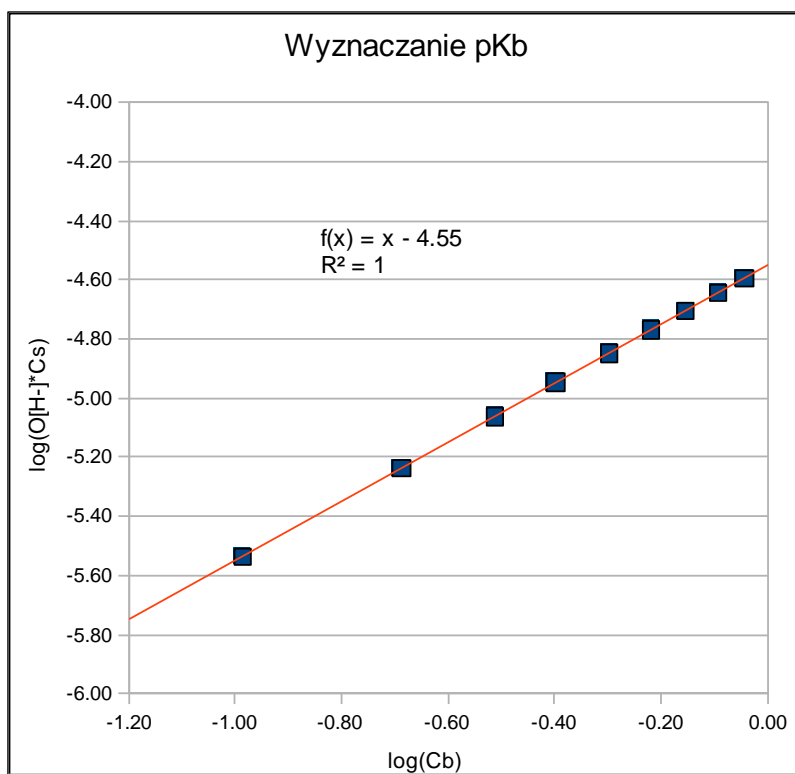
$$K_b = [OH^-] \frac{c_s}{c_b}$$

można wyznaczyć wartość tej stałej dla słabej zasady BOH, przeprowadzając pomiary stężenia jonów wodorowych w serii roztworów buforowych o znanych stężeniach całkowitych słabej zasady ( $c_b$ ) i jej soli ( $c_s$ ). Korzystając z definicji iloczynu jonowego wody,  $K_w = [H^+][OH^-]$ , lub w postaci logarytmicznej:  $pK_w = pH + pOH$ , można ze zmierzonej wartości pH obliczyć stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym przy założeniu, że wartości stałych  $K_b$  i  $K_w$  odnoszą się do tej samej siły jonowej i temperatury, a niewielka wartość siły jonowej roztworu powoduje, że różnica między aktywnością i stężeniem jonów wodorowych jest do zaniedbania. Stosując wywód podobny do użytego poprzednio dla roztworów słabego kwasu HA i jego soli z mocną zasadą NaA (punkt 1.1), można zlogarytmować obie strony uproszczonego wyrażenia definiującego stałą dysocjacji  $K_b$  słabej zasady BOH otrzymując:

$$\log(K_b) = \log\left([OH^-] \frac{c_s}{c_b}\right) = \log([OH^-] * c_s) - \log(c_b)$$

$$\log([OH^-] * c_s) = \log(c_b) + \log(K_b) \quad ; \quad \log([OH^-] * c_s) = \log(c_b) - pK_b$$

Pomiar pH dla serii roztworów buforowych o różnych stężeniach całkowitych słabej zasady ( $c_b$ ) i jej soli z mocnym kwasem ( $c_s$ ) eliminuje większość błędów przypadkowych i umożliwia zastosowanie regresji liniowej do wyznaczenia stałej  $K_b$  z takiej serii pomiarów. Ekstrapolacja wykresu funkcji  $\log([OH^-] * c_s) = \log(c_b) + \log(K_b)$  do punktu przecięcia z osią rzędnych (Rysunek 2) wyznacza na tej osi wartość logarytmu stałej dysocjacji słabej zasady,  $K_b$ .



Rysunek 2. Wyznaczenie wartości wykładnika stałej dysocjacji słabej zasady, pK<sub>b</sub>, przez ekstrapolację wykresu funkcji  $\log([\text{OH}^-] \cdot c_s) = \log(c_b) - pK_b$  do punktu przecięcia z osią rzędnych.

## 1.2 Elektrochemiczny pomiar pH

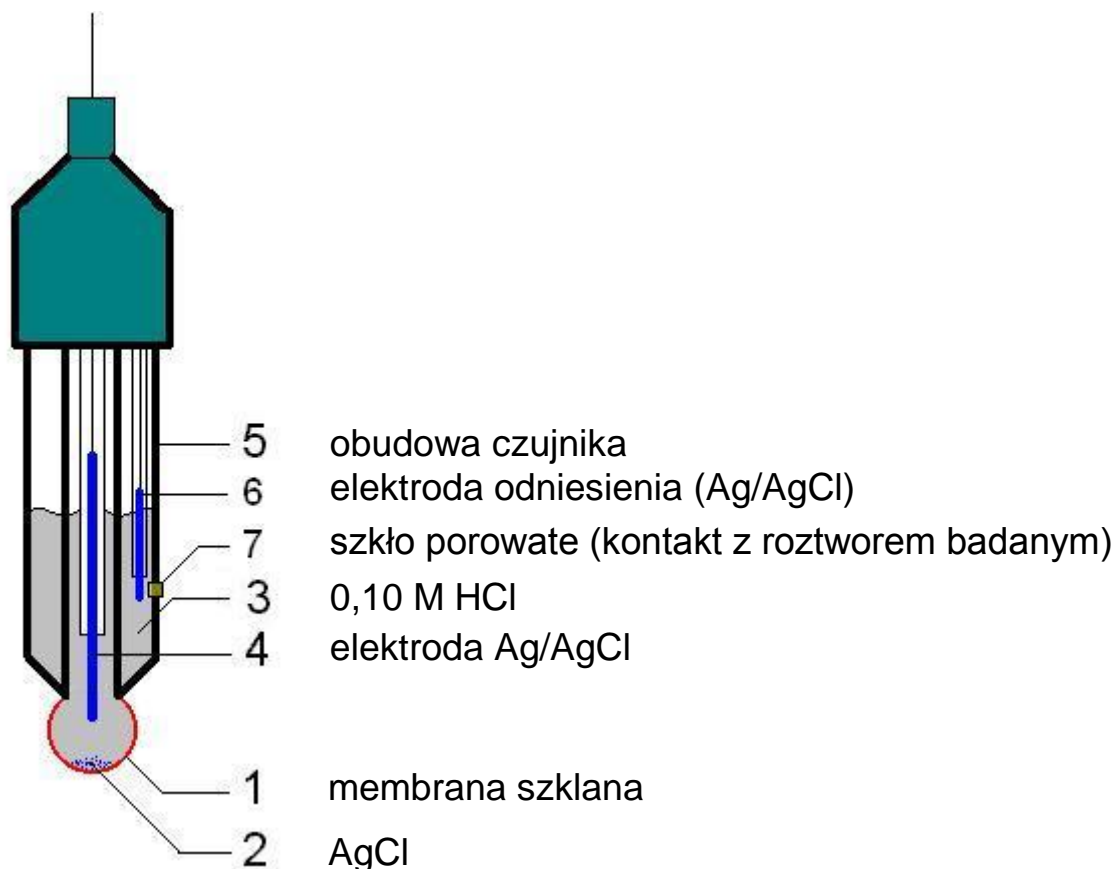
Aktywność jonów hydroniowych (wodorowych) ma decydujący wpływ na równowagi jonowe w roztworach wodnych i należy do najczęściej mierzonych cech tych roztworów. Wygodnym sposobem wyrażania aktywności jonów wodorowych jest pH, definiowane jako:  $\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+}/a^0)$ , gdzie  $a^0$  jest aktywnością standardową (1,00 mol/dm<sup>3</sup>).

Jednym z układów elektrochemicznych których potencjał (lub siła elektromotoryczna) zależy od aktywności jonów wodorowych jest “elektroda” szklana:

$\text{Ag/AgCl} \mid \text{H}^+, \text{Cl}^- \mid \text{membrana szklana} \parallel \text{badany roztwór } \text{H}^+ \mid \text{półogniwo odniesienia (Ag/AgCl)}$

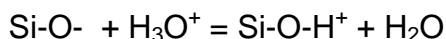
składająca się z elektrody Ag/AgCl zanurzonej w roztworze jonów Cl<sup>-</sup> o stałym pH (0,10 M HCl), który umieszczono w rurce szklanej zakończonej membraną szklaną o kulistym kształcie.

Półogniwo odniesienia może być umieszczone we wnętrzu obudowy elektrody szklanej i taki sensor aktywności jonów wodorowych bywa określany mianem “elektrody” zintegrowanej. Konstrukcję zintegrowanego czujnika pH przedstawiono na Rysunku 3.



Rysunek 3. Budowa zintegrowanego czujnika pH ("elektrody" szklanej).

Oddziaływanie jonów wodorowych z powierzchnią membrany szklanej:



jest zależne od aktywności jonów wodorowych w roztworze stykającym się z membraną i jest źródłem potencjału na granicy faz: membrana szklana – roztwór. Potencjał ten jest stały we wnętrzu "elektrody" szklanej (stałe stężenie 0,10 M HCl), a ulega zmianom na zewnętrznej powierzchni membrany, która styka się z roztworem badanym. Z tego powodu potencjał "elektrody" szklanej zależy (w stałej temperaturze) jedynie od aktywności jonów wodorowych w analizowanym roztworze:

$$E_{el. szklana} = E' + \frac{RT}{2,303 F} \log a_{\text{H}^+}$$

gdzie  $E'$  jest sumą potencjałów wewnętrznej membrany szklanej i obu elektrod Ag/AgCl;  $R$  jest uniwersalną stałą gazową,  $T$  – temperaturą w skali Kelvina,  $F$  – stałą Faraday'a, a przelicznik 2,303 wynika z zamiany logarytmu naturalnego na dziesiętny ( $\ln 10 = 2,303\dots$ ).

Mierzona wartość potencjału zależy od temperatury, siły jonowej roztworu, oraz obecności jonów oddziałujących z materiałem membrany szklanej i zmienia się o około 60 mV na jednostkę pH.

## LITERATURA

1. J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa”, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
2. T. Lipiec, Z. Szał, „Chemia analityczna z podstawami analizy instrumentalnej”, PZWL, 1980 i późniejsze.
3. A. Jabłoński, T. Palewski, L. Pawlak, W. Walkowiak, B. Wróbel, B. Ziótek i W. Żyrnicki, „Obliczenia w chemii nieorganicznej”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997, 1998, 2002.
4. A. Hulanicki, „Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej”, Wydanie 2, PWN, Warszawa 1980
5. Przy opracowaniu instrukcji wykorzystano „A Laboratory Manual For General Chemistry” pod redakcją Daniel T. Haworth, Department of Chemistry, Marquette University, Milwaukee, WI 53233, U.S.A., 1975

### Pytania kontrolne:

1. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol kwasu octowego i 5,00 mmol octanu sodu w 25,0 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_a = 4,79$ ;  $pK_w = 14,00$ )
2. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol kwasu octowego i 5,00 mmol octanu sodu w 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_a = 4,79$ ;  $pK_w = 14,00$ )
3. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol CH<sub>2</sub>ClCOOH i 5,00 mmol CH<sub>2</sub>ClCOONa w 100 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_a = 2,86$ ;  $pK_w = 14,00$ )
4. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol HNO<sub>2</sub> i 1,00 mmol NaNO<sub>2</sub> w 100 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_a = 3,148$ ;  $pK_w = 14,00$ )
5. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol NH<sub>3</sub> i 5,00 mmol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_b = 4,75$ ;  $pK_w = 14,00$ )
6. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol NaHCO<sub>3</sub> i 5,00 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w 100 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_{a1} = 6,35$ ;  $pK_{a2} = 10,32$ ;  $pK_w = 14,00$ )
7. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 1,00 mmol NaHCO<sub>3</sub> w 250 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_{a1} = 6,35$ ;  $pK_{a2} = 10,32$ ;  $pK_w = 14,00$ )
8. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i 5,00 mmol Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> w 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu. ( $pK_{a1} = 2,15$ ;  $pK_{a2} = 7,18$ ;  $pK_{a3} = 12,38$ ;  $pK_w = 14,00$ )



# WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ

## Doświadczenie 1. Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu HA

Odczynniki: 0,20 M octan sodu ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ); 0,20 M kwas octowy ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

Sprzęt: pehametr; elektroda zintegrowana; kolba stożkowa 250  $\text{cm}^3$ , zlewki 50  $\text{cm}^3$  (9 sztuk); pipeta wielomiarowa 10  $\text{cm}^3$  lub biureta 50  $\text{cm}^3$

Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi pehametru. W dziewięciu zlewkach o pojemności 50  $\text{cm}^3$  przygotować roztwory buforowe o składzie wskazanym w tabeli, odmierzając potrzebne objętości roztworów 0,20 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i 0,20 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  za pomocą pipety wielomiarowej 10  $\text{cm}^3$  lub biurety o pojemności 50  $\text{cm}^3$ . Elektrode zintegrowaną opłukać wodą destylowaną z tryskawki, delikatnie osuszyć skrawkiem papierowego ręcznika (nie dotykając szklanej bańki we wnętrzu obudowy elektrody), a następnie zanurzyć w roztworze buforowym w zlewce Nr 5 i wymieszać roztwór. Dokonać odczytu pH po ustabilizowaniu się wskazań pH-metru (około 30 sekund). Przed każdym kolejnym pomiarem pH należy opłukać elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i delikatnie osuszyć. Zmierzyć pH roztworów buforowych w pozostałych zlewkach postępując analogicznie jak w przypadku roztworu w zlewce Nr 5. Po zakończeniu serii pomiarów dokładnie przemyć elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i umieścić w kolbie stożkowej przeznaczonej do jej przechowywania.

- wyniki pomiarów przedstawić w formie tabeli,
- obliczyć wartości stężenia jonów wodorowych odpowiadające zmierzonym wartościom pH
- obliczyć wartości stałej dysocjacji słabego kwasu dla pomiarów 1 – 9 i wartość średnią stałej dysocjacji oraz sporządzić wykres (arkusz kalkulacyjny) zależności  $\log([\text{H}^+] \cdot c_{\text{NaA}}) = f(\log(c_{\text{HA}}))$  i wyznaczyć wartość  $\text{pK}_a$  z równania regresji liniowej. Tabelę wraz z obliczeniami i wykresem należy umieścić w sprawozdaniu,
- czy różnica między wartościami stałej dysocjacji wyznaczonej jako średnia arytmetyczna z dziewięciu wartości obliczonych na podstawie pomiarów i określonej z równania regresji liniowej wydaje się statystycznie uzasadniona?

Lp	$V_{\text{HA}}$ [ $\text{cm}^3$ ]	$V_{\text{NaA}}$ [ $\text{cm}^3$ ]	$C_{\text{HA}}$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	$C_{\text{NaA}}$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	pH [pomiar]	$[\text{H}^+]$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	$K_a$	$K_a - K_a^{\text{sr}}$
1	18,0	2,0						
2	16,0	4,0						
3	14,0	6,0						
4	12,0	8,0						
5	10,0	10,0						
6	8,0	12,0						
7	6,0	14,0						
8	4,0	16,0						
9	2,0	18,0						
Średnia wartość $K_a =$								
Wartość $K_a$ wyznaczona z równania regresji liniowej $K_a =$								