

## Ć w i c z e n i e 13

### STAŁA I STOPIEŃ DYSOCJACJI KWASÓW I ZASAD STAŁA I STOPIEŃ HYDROLIZY SOLI

#### Przybory i odczynniki

biureta, ze statywem	0,1 n kwas octowy
pipeta na 10 ml	0,2 n kwas mlekowy
pipeta na 20 ml	0,2 n mleczan sodu
dwie kolby miarowe na 100 ml	roztwór oranżu metylowego
zlewka na 200 ml	
statyw z probówkami	

#### Wprowadzenie

Dysocjację jednozasadowego kwasu HR można opisać równaniem stechiometrycznym:



Stałą dysocjacji  $K_{\text{HR}}$  określa się, zgodnie z prawem działania mas, wyrażeniem:

$$K_{\text{HR}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{R}^-}}{c_{\text{HR}}} \quad (2)$$

$c_{\text{H}^+} = c_{\text{R}^-}$  oznaczają tu stężenia produktów dysocjacji w gramojonach na litr roztworu,  $c_{\text{HR}}$  - stężenie cząsteczek kwasu, które nie uległy dysocjacji\*.

---

\*Wielkość tę można wyliczyć, w przypadku dysocjacji opisanej równaniem (1) z różnicy całkowitego (analitycznego) stężenia kwasu  $c_{\text{kw}}$  oraz stężenia jednego z powstających jonów, na przykład:  $c_{\text{HR}} = c_{\text{kw}} - c_{\text{H}^+}$ .

Wartość  $K_{HR}$  powinna być według teorii Arrheniusa\*, w stałej temperaturze, niezależna od całkowitego stężenia kwasu.

Stopień dysocjacji  $\alpha$  określa się stosunkiem stężenia części elektrolitu, która uległa dysocjacji, do ilości elektrolitu przed dysocjacją. W przypadku dysocjacji podanej równaniem (1) można więc napisać:

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c_{kw}}, \quad (3)$$

gdź  $c_{H^+}$  jest równe stężeniu części kwasu, która uległa dysocjacji. Stopień dysocjacji jest funkcją stężenia. Jego wartość liczbowa, zgodnie z definicją podaną równaniem (3), mieści się w granicach od 0 do 1. Dla wyliczenia stałej lub stopnia dysocjacji konieczne jest doświadczalne wyznaczenie stężenia jonów oraz całkowitego stężenia kwasu. Z drugiej zaś strony, zarówno znajomość stałej, jak i stopnia dysocjacji przy znanym stężeniu całkowitym  $c_{kw}$  pozwala wyliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworach słabych kwasów. Wartości stałych dysocjacji różnych kwasów (łatwiejsze do stabelaryzowania od wartości stopnia dysocjacji ze względu na niezależność od stężenia) można znaleźć w różnego rodzaju tablicach i kalendarzach chemicznych. Związek pomiędzy stałą i stopniem dysocjacji dla przypadku opisanego równaniem (1) określa zależność:

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{kw} \quad (4)$$

Podczas rozpuszczania w wodzie sole słabych kwasów i mocnych zasad ulegają silnej dysocjacji (w roztworach rozcieńczonych praktycznie całkowitej). Powstające przy tym aniony słabych (słabo dysocjujących) kwasów mają tendencję wiązania się z jonami wodorowymi pochodzącymi z dysocjacji cząstek wody, na nie zdysocjowane cząstki kwasu. Reakcję tę, zwaną hydrolizą, można opisać równaniem:

---

\*Teoria Arrheniusa opisuje prawidłowo własności układów jedynie w przypadku rozcieńczonych roztworów elektrolitów słabych. W pozostałych przypadkach konieczne jest, dla zachowania wyprowadzonych w oparciu o tę teorię zależności, wprowadzenia w miejsce stężań aktywności (stężenie pomnożone przez doświadczalnie wyznaczony współczynnik).



Stała hydrolizy jest więc określona równaniem:

$$K_{h'} = \frac{c_{HR} \cdot c_{OH^-}}{c_{R^-}} \quad (6)$$

gdyż  $c_{H_2O}$  jako wartość praktycznie stała zostało wprowadzone do stałej.

Porównując wielkości stężenia jonów wodorowych wyliczone z wartości stałej dysocjacji kwasu  $K_{HR}$  oraz iloczynu jonowego wody  $K_w$  (oby dwie te zależności powinny być spełnione w wodnym roztworze kwasu) dochodzi się do wniosku, że w przypadku słabych kwasów  $K_{h'}$  jest praktycznie określone równaniem:

$$K_{h'} = \frac{K_w}{K_{HR}} \quad (7)$$

Gdy się założy, że dysocjacja soli jest całkowita, stopień hydrolizy można określić ułamkiem:

$$\beta = \frac{c_{OH^-}}{c_{sól}} \quad (8)$$

Ułamek  $\beta$  podaje, jaka część soli uległa hydrolizie;  $c_{sól}$  jest całkowitym (analitycznym) stężeniem soli.

Jak wynika z porównania równań (5) i (8)

$$c_{HR} = c_{OH^-} = \beta c_{sól} \quad (9)$$

Wyrażając  $c_{R^-}$  przez stopień hydrolizy i stężenie soli:

$$c_{R^-} = (1 - \beta)c_{sól} \quad (10)$$

oraz podstawiając w równaniu (6) wartości z równań (9) i (10), otrzymuje się:

$$K_h = \frac{\beta^2}{1 - \beta} c_{\text{sól}} \quad (11)$$

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić w przypadku hydrolizy soli silnego kwasu i słabej zasady. Stechiometria tego procesu będzie wówczas opisana równaniem:



Stopień hydrolizy:

$$\beta = \frac{c_{H^+}}{c_{\text{sól}}} \quad (13)$$

Stała hydrolizy będzie zaś wyrażona równaniem (11). Hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady powoduje, jak wskazuje równanie (5), alkalizację roztworu (wzrost pH); hydroliza soli silnego kwasu i słabej zasady (równanie (12)) powoduje zakwaszenie roztworu (spadek pH).

W szeregu przypadków, podczas hydrolizy soli metali tworzących trudno rozpuszczalne wodorotlenki (jak np. Fe, Co, Ni, Zn, Pb itp.), można zaobserwować wytrącanie się osadów. Wiąże się to z przekroczeniem iloczynu rozpuszczalności odpowiedniego wodorotlenku.

### Cel ćwiczenia

1. Należy wyliczyć stałą dysocjacji kwasu octowego, mierząc pH roztworów kwasu octowego o różnych stężeniach. W oparciu o uzyskane wyniki oraz o dyskusję błędów należy odpowiedzieć, czy stała dysocjacji kwasu octowego, w badanym zakresie stężeń, może być uważana za wielkość stałą.

2. Należy wyliczyć stałą hydrolizy oraz stopień hydrolizy octanu sodowego w roztworach o różnych stężeniach.

## Wykonanie ćwiczenia

1. Wyznaczenie stałej i stopnia dysocjacji w roztworach kwasu octowego o stężeniach w zakresie  $10^{-1}$  n do  $10^{-4}$  n. Celem uzyskania danych potrzebnych dla wyliczenia szukanych wielkości należy wykonać pomiar stężenia jonów wodorowych. Pomiar ten będzie wykonany w niniejszym ćwiczeniu metodą kolorymetryczną przy użyciu skali buforowej (patrz Ćwiczenie 14). Skalę buforową należy dobrać w zależności od spodziewanego zakresu pH. Kwas octowy jest słabym kwasem, należy się więc spodziewać, że stężenie jonów wodorowych będzie niższe od stężenia kwasu. Tak więc w 0.01 n roztworze kwasu octowego  $c_{H^+} < 10^{-2}$  g jonu/l, pH  $> 2$ ; w 0.0001 n roztworze kwasu octowego  $c_{H^+} < 10^{-4}$  g jonu/l, pH  $> 4$ .

Z tego względu w ćwiczeniu niniejszym zastosujemy bufor mleczanowy lub winianowy, które pozwalają łatwo sporządzić roztwory o pH w granicach 3 do 5.

Skalę buforową sporządza się według wskazań tabeli 13.I, odmierzając roztwory biuretą. Do każdej z probówek zawierających bufor dodaje się dwie krople czerwieni Kongo lub metyloranzu. Posługując się tą tabelą należy oznaczyć stężenie jonów wodorowych w roztworach kwasu octowego o stężeniach:  $2 \times 10^{-2}$ ;  $4 \times 10^{-3}$ ;  $8 \times 10^{-4}$ ;  $1,6 \times 10^{-4}$  g jonów/l.

W tym celu rozcieńcza się wodą destylowaną 20 ml 0,1 n kwasu octowego w kolbie miarowej, do 100 ml, pobiera się pipetą 10 ml otrzymanego roztworu do probówki i oznacza kolorymetrycznie pH. Z pozostałego roztworu pobiera się pipetą 20 ml\* i znów rozcieńcza do 100 ml itd. Znając pH wylicza się stężenie jonów wodorowych, a stąd posługując się wzorami (2) i (3) wylicza się stopień i stałą dysocjacji. Uzyskane wyniki pomiarowe oraz wyniki wyliczeń należy zanotować według schematu tabeli 13.II. Dla stwierdzenia, czy obserwowany rozrzut wyliczonych wartości K mieści się w granicach błędu związanego z dokładnością oznaczenia, należy obliczyć błąd względny. Rozwijając równanie (2) można napisać:

$$K_{HR} = \frac{c_{H^+}^2}{c_{kw} - c_{H^+}} ; \quad (14)$$

logarytmując obustronnie otrzymuje się:

---

\*Należy pamiętać o wstępnym przemyciu pipety wodą destylowaną i niewielką ilością pobieranego roztworu.

Zestaw roztworów buforowych<sup>a</sup>

ml 0,2 n kwasu wi- nowego	ml 0,2 n jednozasad. winianu so- dowego	pH	ml 0,2 n kwasu mlekowego	ml 0,2 n mleczanu sodowego	pH
7,40	2,60	2,5	9,05	0,95	2,8
6,95	3,05	2,6	8,85	1,15	2,9
6,45	3,55	2,7	8,60	1,40	3,0
5,90	4,10	2,8	8,30	1,70	3,1
5,35	4,65	2,9	7,95	2,05	3,2
4,80	5,20	3,0	7,55	2,45	3,3
4,30	5,70	3,1	7,10	2,90	3,4
3,75	6,25	3,2	6,60	3,40	3,5
3,25	6,75	3,3	6,10	3,90	3,6
2,75	7,25	3,4	5,50	4,50	3,7
2,35	7,65	3,5	5,00	5,00	3,8
1,95	8,05	3,6	4,40	5,60	3,9
1,65	8,35	3,7	3,85	6,15	4,0
1,35	8,65	3,8	3,35	6,65	4,1
1,15	8,85	3,9	2,85	7,15	4,2
0,90	9,10	4,0	2,40	7,60	4,3
0,75	9,25	4,1	2,00	8,00	4,4
0,60	9,40	4,2	1,65	8,35	4,5
			1,35	8,65	4,6
			1,10	8,90	4,7
			0,90	9,10	4,8

<sup>a</sup> Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, Praca zbiorowa, W-wa 1955.

Wyniki pomiarów pH roztworów kwasu octowego o różnych stężeniach

Stężenie analityczne kwasu $c_{kw}$ [grównoważników/l]	pH	Stężenie jonów wodorowych $c_{H^+}$ [gjonów/l]	Stała dysocjacji $K = \frac{c_{H^+}^2}{c_{kw} - c_{H^+}}$	Błąd względny $\frac{K - \bar{K}}{\bar{K}}$	Stopień dysocjacji $\alpha = \frac{c_{H^+}}{c_{kw}}$
$2 \times 10^{-2}$					
$4 \times 10^{-3}$					
$8 \times 10^{-4}$					
$1,6 \times 10^{-4}$					

średnia wartość stałej  $\bar{K} = \frac{\sum K}{n}$

$$\ln K_{HR} = 2 \ln c_{H^+} + \ln(c_{kw} - c_{H^+}) \quad (15)$$

Błąd względny oznaczenia znaleziony przez różniczkowanie równania (15) względem poszczególnych zmiennych wynosi:

$$\frac{K - \bar{K}}{\bar{K}} = \frac{\Delta K}{\bar{K}} = 2 \frac{\Delta c_{H^+}}{c_{H^+}} + \frac{\Delta c_{H^+}}{c_{kw} - c_{H^+}} + \frac{\Delta c_{kw}}{c_{kw} - c_{H^+}} \quad (16)$$

Mnożąc obydwie strony równania przez 100 otrzymuje się błąd względny w procentach. Posługując się równaniem (16) należy wyliczyć błąd względny poszczególnych oznaczeń\*. Dla uproszczenia przeliczeń można przyjąć, że błąd związany z rozcieńczaniem roztworu (ostatni człon sumy w równaniu (16)) wynosi około 1,5% na każde rozcieńczenie (1% błę-

\*Wartości  $c_{H^+}$  oraz  $\Delta c_{H^+}$  należy wyliczyć z wyznaczonych doświadczalnie wartości pH.

du przy każdorazowym pipetowaniu i 0,5% przy każdorazowym dopełnianiu wodą w kolbie).

Porównując znalezione w ten sposób błędy względne z wyliczonym w tabeli 13.II błędem oznaczenia należy odpowiedzieć, czy znalezione wartości można uważać w granicy dokładności pomiaru za stałe.

2. Posługując się zalezioną w pierwszej części ćwiczenia wielkością stałej dysocjacji kwasu octowego należy wyliczyć stałą hydrolizy roztworu octanu sodowego (równanie (7)), stopień hydrolizy tej soli w roztworach o normalności  $10^{-1}$ ,  $10^{-5}$  (równanie (11)) oraz pH tych roztworów (równanie (8)).

### Zastosowania

Zjawisko hydrolizy wykorzystuje się niekiedy w hydrometalurgii dla wytrącania metali z roztworów ich soli, pod postacią trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Na przykład oczyszcza się w ten sposób roztwory siarczanu cynku od zawartego w nich żelaza, odzyskuje się kobalt i cynk podczas hydrometalurgicznej przeróbki niektórych rud polimetalicznych (piryty miedzionośne) itp.