2. Dysocjacja, stopień dysocjacji, pH

Mając związek jonowy (sól, kwas, zasada) możemy obserwować jego dysocjację w polarnych rozpuszczalnikach (np. wodzie), odpowiednio:

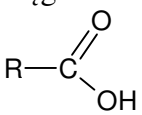
sól np. $NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$

kwas np. $HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$ patrz [1]

zasada np. $NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$

Niemal wszystkie sole dysocjują w wodzie w 100%, więc ich α (stopień dysocjacji) jest równy 1. Podobnie jest w przypadku mocnych kwasów i mocnych zasad. Wszystkie takie układy zakładamy, że mają stopień dysocjacji $\alpha = 1$, zazwyczaj niezależnie od stężenia (w dość szerokim zakresie stężeń; nie dotyczy to bardzo stężonych układów, np. powyżej kilku moli na litr).

Kłopot sprawiają układy słabych kwasów i słabych zasad, bo w zależności od ich stężenia w roztworze, wykazują inny stopień dysocjacji. Do słabych kwasów możemy zaliczyć wszystkie kwasy organiczne, mające wzór ogólny typu R-COOH, gdzie R- to: H- albo łańcuch węglowodorowy. Grupa kwasowa kwasu organicznego wygląda następująco:



Słabe kwasy/zasady dysocjują według przedstawionych poniżej równowag:

kwasy, np. kwas octowy:

$$CH_3COOH + H_2O \overset{K_a}{\rightleftarrows} CH_3COO^- + H_3O^+$$

zasada amonowa $NH_3 \cdot H_2O$:

$$NH_3 \cdot H_2O \overset{K_b}{\rightleftarrows} NH_4^+ + OH^-$$

Każda stała dysocjacji (zależnie, czy dotyczy kwasu, czy zasady) jest opisana odpowiednio jako K_a lub K_b . Stałe K_a lub K_b zawsze dotyczą układów kwasowo-zasadowych.

Stała K_a – to ogólnie stała kwasowa (od ang. *acid*); dla ułatwienia można zapamiętać, że gdy posługujemy się tą stałą, to w równaniu po prawej stronie musi występować jon H_3O^+.

Stała K_b – to w ogólności stała zasadowa (od ang. *basic*); dla ułatwienia można zapamiętać, że gdy posługujemy się tą stałą, to w równaniu po prawej stronie musi występować jon OH^-.

Jak zapisujemy stałe równowag?

Jest dane równanie:

$$CH_3COOH + H_2O \overset{K_a}{\rightleftarrows} CH_3COO^- + H_3O^+$$

Stała K_a jest tworzona poprzez podzielenie tego, co jest w równaniu po prawej stronie, przez to co było na samym początku, czyli:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\cdot[H_2O]}$$

[1] Tutaj moglibyśmy teoretycznie napisać równanie w formie $HCl <-> H^+ + Cl^-$, ale ten zapis nie byłby w pełni zgodny z prawdą. Jon H^+ jest niezwykle mały, więc w przeliczeniu na jego powierzchnię ładunek dodatni jest niezwykle silny. Stąd w ułamku sekundy, w roztworze wodnym obserwujemy tworzenie się jonu H_3O^+. Jest to jon, w którym od strony wolnej pary elektronowej cząsteczki H_2O jest dołączony poprzez asocjację jonów H^+. Z tego względu w równaniu dysocjacji musimy uwzględnić cząsteczkę wody.

[H_2O] jest substancją czystą, daną w nadmiarze (środowisko) i stąd aktywność tego elementu można uznać za równą jedności – jej względne stężenie zmienia się bardzo mało.

Z tego względu równanie można uprościć do następującej formy:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Każda stała, która jest przedstawiana w chemii jest stałą daną w danej temperaturze. Zwykle (o ile nie jest podane inaczej) w tablicach dane są przedstawione dla temperatury 25°C.
Stałą K_a bardzo często przedstawia się w formie –log K_a , czyli w formie pK_a . Z tego względu niezwykle ważne jest, żeby zwracać uwagę na to w jakiej formie jest przedstawiana dana stała.[2]
W przypadku zasady amonowej stała K_b wygląda następująco, skoro:

$NH_3\cdot H_2O \overset{K_b}{\rightleftarrows} NH_4^+ + OH^-$

to:

$$K_b = \frac{[OH^-]\cdot[NH_4^+]}{[NH_3\cdot H_2O]}$$

Stężenie jonów jest równe iloczynowi stężenia kwasu lub zasady i jej stopnia dysocjacji ($c_{HA}\cdot\alpha$ lub $c_{BOH}\cdot\alpha$). Licznik takiego równania w związku z tym to $c^2\alpha^2$ a mianownik to $c(1-\alpha)$, ponieważ stężenie kwasu lub zasady niezdysocjowanej to całość (c) minus zdysocjowana ilość (jony) – czyli $c-c\alpha = c(1-\alpha)$. Stała K_a może być powiązana ze stopniem dysocjacji w następujący sposób:

$$K_a = \frac{c_{HA}\cdot\alpha^2}{1-\alpha}$$

Tu w równaniu niezwykle ważne jest, żeby w miejsce c_{HA} podstawić stężenie całkowite słabego kwasu (wszystko, co zostało włożone do danego układu). W ten sam sposób można liczyć stopień dysocjacji słabej zasady, wtedy w odpowiednie miejsca należy podstawić K_b i C_{BOH}.

$$K_b = \frac{c_{BOH}\cdot\alpha^2}{1-\alpha}$$

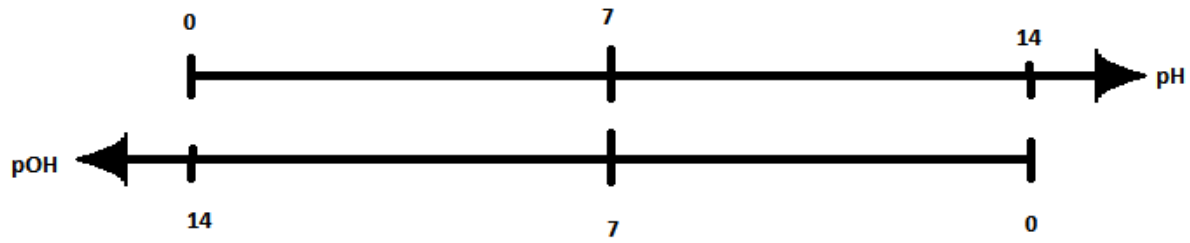
K_w jest stałą, która dotyczy autodysocjacji wody, wg równania:

$2H_2O \overset{K_w}{\rightleftarrows} H_3O^+ + OH^-$

Stąd stała K_w można zapisać jako iloczyn jonowy wody:

$$K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-]$$

Ta stała w temperaturze pokojowej jest równa 10^{-14}, stąd pK_w =14.
Roztwór obojętny, to taki w którym stężenie jonów H_3O^+ jest równe stężeniu jonów OH^-.
Skala pH jest ustalona w odniesieniu do stężenia jonów H_3O^+.
pH wylicza się jako -log[H_3O^+]
Skalę pH i odpowiednio skalę pOH pokazano poniżej:



[2] Jeżeli stała jest podana w formie pK_a, to żeby uzyskać stałą K_a należy policzyć 10^(-pK_a) = K_a .

Z powyższego rysunku wynika, że pomiędzy skalami pH i pOH zachodzi następująca zależność: pH + pOH = pK_w
Sprawdzenie: W środowisku obojętnym pH=pOH=7, zatem pH + pOH => 7+7=14
Stąd wynika, że stężenia $[H_3O^+]=[OH^-]=10^{-7}$ M
Przykład 1. Jakie pH ma roztwór o pOH=3? Odp. pH=14-3=11

UWAGA! Wszystkie stałe równowag podawane są dla danej temperatury (zwykle 25°C). Jeśli temperatura jest inna, to musi to być wyraźnie zaznaczone. Do wyliczeń należy zawsze używać stałych wyznaczonych w tej samej temperaturze. Branie stałych dot. różnych temperatur może prowadzić do znaczących błędów. Stała K_w jest równa 10^{-14}, ale tylko w temperaturze 25°C. W innych temperaturach stała K_w może przybierać inne wartości (przykładowo: w temperaturze 60°C $K_w = 10^{-13}$). Jest to logiczne, bo im wyższa temperatura, tym cząsteczki mają większą energię, więc stopień autodysocjacji będzie się zwiększał. Stąd w temperaturze 60°C stężenie jonów wzrośnie do $[H_3O^+] = [OH^-] = 3{,}16\cdot 10^{-7}$ M. Należy pamiętać, że warunek obojętności roztworu musi być zachowany niezależnie od temperatury.

Zadanie 2.1
Oblicz pH kwasu octowego ($CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$) o stężeniu 0,1 M. Jaki będzie stopień dysocjacji tego kwasu przy tym stężeniu? Jak zmieni się stopień dysocjacji, gdy rozcieńczymy ten kwas 10-krotnie? pK_a= 4,76, pK_w=14

Rozwiązanie:
$K_a = [H_3O^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH] = c_{CH3COOH}\cdot\alpha\cdot c_{CH3COOH}\cdot\alpha \;/\; (c_{CH3COOH}\,(1-\alpha)) =$
$= c_{CH3COOH}\,\alpha^2 / (1 - \alpha)$
$c_{CH3COOH} = 0{,}1$
$K_a = 10^{-4,76} \approx 0{,}00001738$
$0{,}00001738 = 0{,}1\cdot\alpha^2 / (1 - \alpha)$
$0{,}0001738 = \alpha^2 / (1 - \alpha)$
$0{,}0001738 - 0{,}0001738\,\alpha = \alpha^2$
$\alpha^2 + 0{,}0001738\,\alpha - 0{,}0001738 = 0$
$\Delta = 3{,}02\cdot 10^{-8} + 0{,}0006952$
$\Delta^{1/2} = 0{,}02636$
$\alpha_1 = (-0{,}0001738 + 0{,}02636)/2 = 0{,}0262/2 \approx 0{,}013$
α_2 ma wartość ujemną, czyli nierzeczywistą
analogicznie liczy się stopień dysocjacji dla innych stężeń i wartości K_a.
$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(c_{CH3COOH}\cdot\alpha) = -\log(0{,}1\cdot 0{,}013) = -\log(0{,}0013) \approx -2{,}89$
Odp. pH = 2,89 $\alpha_1 \approx 0{,}013$ po rozcieńczeniu: $\alpha_2 \approx 0{,}041$.

Zadanie 2.2
Oblicz teoretyczne stężenie kwasu solnego o pH=3.
Odp. 10^{-3} M

Zadanie 2.3
Oblicz jakie jest stężenie $NH_3\cdot H_2O$ w roztworze tej zasady o pH=12. pK_b = 4,7
Odp. W przybliżeniu 0,2 M, a dokładniej $10^{-0,7}$ M

Zadanie 2.4
Jaki jest stopień dysocjacji zasady amonowej o stężeniu 0,1 M?
Odp. α = 0,014