

## Podstawy joniki

### Solwatacja raz jeszcze

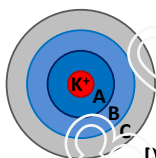
Zaburzenie struktury rozpuszczalnika przez jon:

A – I warstwa solwatacyjna (bezpośrednio koordynowane przez kation)

B – II i następne warstwy solwatacyjne (przyciągane elektrostatycznie przez kation i ew. oddziałujące z innymi cząsteczkami rozpuszczalnika – np. poprzez wiązania wodorowe)

C – struktura rozpuszczalnika zaburzona przez obecność kationu

D – oryginalna struktura rozpuszczalnika



3

### Równowaga dynamiczna

- W przypadku dysocjacji i solwatacji mamy do czynienia z równowagą dynamiczną, ponieważ cząsteczki rozpuszczalnika i jony uderzają cały czas o siebie (chaotyczne ruchy, drgania, itd.). W związku z tym dochodzi do ciągłej wymiany cząsteczek w ramach warstw solwatacyjnych. Również przez to może dojść do „przebicia” się przeciwjonu przez warstwę solwatacyjną, jeśli akurat będzie ona niepełna i/lub przeciwjon uderzy pod dobrym kątem i z odpowiednią siłą.

5

## Elektrolit - przypomnienie

Ciecz lub ciało stałe przewodzące prąd za pośrednictwem jonów. Ruch jonów może się odbywać, gdy te mają swobodę ruchu. Swobodę może zapewniać stopiona sól (ciecz jonowa), odpowiednia struktura ciała stałego umożliwiająca ruch jonów lub (najczęściej) solwatacja jonów w roztworze przez cząsteczki rozpuszczalnika (tym samym odgródzenie ich od ich przeciwjonu i dysocjacja).

2

### Równowaga dynamiczna

- To zjawisko, w którym w dużej skali (np. miliardów miliardów cząsteczek) dochodzi do statystycznej równowagi, tzn. średnia wartość jakiegoś parametru się utrzymuje, ale pojedyncze cząsteczki często zmieniają swój stan.
- W praktyce definiuje się to jako równowagę dwóch zachodzących przeciwstawnie procesów, które w stanie równowagi dynamicznej zachodzą w tym samym tempie (w danych warunkach). W przypadku solwatacji można mówić o procesie dołączania się cząsteczek do warstwy solwatacyjnej i odłączania się z niej (np. bycia wybijanymi).

4

### Rozpuszczalnik

- Rozpuszczalnik w procesie tworzenia się elektrolitu przede wszystkim służy do solwatacji jonów (chroni je przed asocjacją/utworzenie kryształu) i dysocjacji związku na jony (siła oddziaływań z częścią związku odrywa go od drugiej części związku przy wiązaniu jonowym).
- Miarą tendencji rozpuszczalnika do oddziaływania z jonami i tego jak dobrze cząsteczki rozpuszczalnika chronią jony przed oddziaływaniami między sobą (z przeciwjonami) jest **stała dielektryczna** (względna przenikalność elektryczna).

6

## Stała dielektryczna ( $\epsilon$ )

$\epsilon$  jest bezwymiarowa, ponieważ jest liczona względem  $\epsilon_0$  – przenikalności elektrycznej próżni. To znaczy, że jeśli konkretne jony w próżni przyciągają się z daną siłą, to w ośrodku (rozpuszczalniku/roztworze) o względnej przenikalności elektrycznej (stałej dielektrycznej)  $\epsilon$  będą ze sobą oddziaływały  $\epsilon$  razy słabiej.

Sól jako materiał o niskiej  $\epsilon$  obniża całą stałą dielektryczną roztworu (liczoną na potrzeby kolejnych jonów/soli dodawanych do roztworu).

7

## Stała dielektryczna

Stałą dielektryczną materiału (w tym przypadku rozpuszczalnika/roztworu) można zmierzyć za pomocą dwóch metod:

- metoda pojemnościowa – mierzy się pojemność kondensatora, który między okładkami ma próżnię a następnie między okładkami umieszcza się badany materiał. Stałą dielektryczną oblicza się ze wzoru na pojemność kondensatora:

$$C = \epsilon \epsilon_0 A/d$$
, gdzie:

$\epsilon$  – stała dielektryczna materiału między okładkami;  
 $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni;  
 $A$  – powierzchnia okładek (powierzchnia przekroju kondensatora);  
 $d$  – odległość między okładkami.

8

## Stała dielektryczna

- spektroskopia dielektryczna (zasada działania zbliżona do spektroskopii impedancyjnej, ale przy dużo wyższych częstotliwościach) - można mierzyć stałe dielektryczne sygnałem zmiennoprądowym.

Przy częstotliwościach rzędu THz efekty relaksacyjne materiału pozwalają na wyznaczenie stałej dielektrycznej materiału (jako wartości ekstrapolowanej do 0). W praktyce można też mierzyć prądem o niższych częstotliwościach.

Stała dielektryczna jest zależna od temperatury (dla niektórych materiałów różnice są rzędów wielkości na przestrzeni 50°C).

9

## Stała dielektryczna

Materiał	$\epsilon$ (dla 20°C)	Materiał	$\epsilon$ (dla 20°C)
próżnia	1	glim	~7
toluen	2	diglim	~7
etanol	25	PEO	5
DMF	36		
AN	37	SiO <sub>2</sub>	3,9
PC	63	PE	2,3
woda	80	PP	2,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	~90	szkło	~5
EC	100	papier	~4
sól (w tym cieczy jonowe)			5-15

10

## Oddziaływania rozpuszczalnik-jon

Stała dielektryczna nie jest jedyną miarą oddziaływań między składnikami roztworu, ponieważ wtórnymi parametrami są również liczba donorowa i liczba akceptorowa. Ważna jest również zależność wartości stałej dielektrycznej od temperatury – w przypadku niektórych materiałów nie zmienia się prawie, w innych przypadkach zmiany są gwałtowne nawet na przestrzeni kilku stopni Celsjusza.

11

## Aktywność jonów

Wzrost stężenia jonów powyżej rozcieńczenia nieskończenie wielkiego (czyli dowolne stężenie niezerowe) sprawia, że jony mają szansę oddziaływać ze sobą i nie mają idealnej aktywności (teoretycznej). Oznacza to, że w stosunku do wzorów teoretycznych w miarę zwiększania stężenia parametry będą coraz bardziej odchylone. Wzory teoretyczne opisują jedynie idealny układ (nawet te uwzględniające stężenie patrzą na nie jak gdyby był to zbiór pojedynczych jonów nie oddziałujących ze sobą oraz rozpuszczalnik maksymalnie oddziałujący z jonami).

12

## Aktywność jonów

W rzeczywistości aktywność jonów zależy od stężenia, ale nie jest tożsama ze stężeniem. Stężeniem zamiast aktywności można się posługiwać jedynie dla bardzo rozcieńczonych roztworów, gdzie odchylenia od teorii są niewielkie. W praktyce (czyli dla roztworów o stężeniach użytecznych w praktyce) używa się aktywności jonów:

$$a_i = c_i \gamma_i$$

gdzie  $a$  – aktywność;  $c$  – stężenie;  
 $\gamma$  – współczynnik aktywności;

13

## Aktywność jonów

Współczynnik aktywności  $\gamma$  można wyliczyć ze wzoru empirycznego, gdzie najprostszy i wyjściowy wzór (wzbogacony o kolejne człony i parametry w miarę komplikacji i stosowalności do wyższych stężeń) to:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B z_i I^{1/2})$$

gdzie:  $A = 0,5091$  (dla wody w 25°C);  $I$  – siła jonowa;  
 $z$  – liczba ładunkowa jonu (jego wartościowość);  
Siłę jonową natomiast można obliczyć ze wzoru:

$$I = \frac{1}{2} \sum (z_i^2 c_i)$$

gdzie:  $c$  – stężenie. Jest to suma po wszystkich jonach w roztworze. Dla roztworu jednej binarnej soli (MX)  
 $I = c$ .

14

## Aktywność jonów

Przykład dla soli NaCl ( $z_{Na}=1$ ,  $z_{Cl}=1$ , więc  $I=c$ ).

$$\log \gamma_{Na} = -A \cdot z_{Na}^2 \cdot I^{1/2} / (1 + I^{1/2})$$

$$\log \gamma_{Na} = -0,5091 \cdot 1 \cdot c^{1/2} / (1 + c^{1/2})$$

Dla stężenia **0,0001M**:

$$\log \gamma_{Na} = -0,5091 \cdot 0,01 / (1 + 0,01) = -0,005091 / 1,01$$

$$\gamma_{Na} = 10^{(-0,00504)} = \mathbf{0,988}$$

a więc blisko jedność (odchylenie 1,2%).

15

## Aktywność jonów

Dla stężenia **0,01M**:

$$\log \gamma_{Na} = -0,5091 \cdot 0,1 / (1 + 0,1) = -0,05091 / 1,1$$

$$\gamma_{Na} = 10^{(-0,04628)} = \mathbf{0,899}$$

a więc odchylenie już ponad 10%.

Dla stężenia **1M** (choć tu powinno się stosować już

bardziej skomplikowane wzory, które dają lepszą zgodność):

$$\log \gamma_{Na} = -0,5091 \cdot 1 / (1 + 1) = -0,5091 / 2$$

$$\gamma_{Na} = 10^{(-0,2546)} = \mathbf{0,556}$$

więc odchylenie ponad 44%.

16

## Aktywność jonów

W praktyce aktywności jonów używa się wszędzie tam, gdzie teoria mówi o stężeniu jonów – wyliczanie pH, wyliczanie potencjału półogniwa ze wzoru Nernsta i tym podobne, np.:

$$\text{pH} = -\log(a_{H_3O^+})$$

$$E = E^0 + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(a_{ox} / a_{red})$$

17

## Zjawiska w roztworze

- Rozpuszczanie soli/kwasu/zasady
- Dysocjacja (częściowa dla słabych elektrolitów)
- Asocjacje
- Równowagi kwasowo-zasadowe
- Kompleksowanie

18

## Rozpuszczanie związków trudnorozpuszczalnych

- Dowolna stała równowagi procesu jest opisywana poprzez równanie:

$$K = \frac{\Pi[\text{produkt}]}{\Pi[\text{substrat}]}$$

([] oznacza stężenie molowe;

$\Pi$  – iloczyn po wszystkich reagentach danego typu)

- W praktyce, dla wyższych stężeń,  $[x]$  jest aktywnością  $x$ .
- W przypadku rozpuszczania np. soli trudnorozpuszczalnej:  $M_n X_m(s) = nM^+ + mX^-$  równanie to wygląda następująco:

$$K_{\text{rozp}} = \frac{[M^+]^n [X^-]^m}{[M_n X_m(s)]}$$

przy czym aktywność substancji w stanie podstawowym (dla soli ciało stałe) jest równa 1.

19

## Iloczyn rozpuszczalności

- Dla małych stężeń  $K_{\text{rozp}} = [M^+][X^-] = c^2$ . Aby uprościć zapis i jednocześnie uwzględnić potencjalne interakcje z innymi solami o wspólnych jonach, maksymalną rozpuszczalność soli trudnorozpuszczalnych opisuje się właśnie za pomocą  $K_{\text{rozp}}$ . Ze względu na postać równania wielkość ta nazwana została **iloczynem rozpuszczalności** ( $I_r$ ).

20

## Iloczyn rozpuszczalności

$$I_r \text{ AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ (w wodzie, w } 25^\circ\text{C)}$$

$$[Ag^+][I^-] = 1,5 \cdot 10^{-16} \quad c^2 = 1,5 \cdot 10^{-16} \quad c = 1,22 \cdot 10^{-8}$$

Maksymalne stężenie roztworu AgI w wodzie w  $25^\circ\text{C}$  to  $1,22 \cdot 10^{-8}$ .

$$I_r \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 4,1 \cdot 10^{-12} \quad [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 4,1 \cdot 10^{-12}$$

$$(2c)^2 \cdot c = 4c^3 = 4,1 \cdot 10^{-12} \quad c = (4,1 \cdot 10^{-12} / 4)^{1/3}$$

$$c = 1,008 \cdot 10^{-4} \text{ - maksymalne stężenie } Ag_2CrO_4$$

21

## Iloczyn rozpuszczalności

$$I_r \text{ AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ (w wodzie, w } 25^\circ\text{C)}$$

$$[Ag^+][I^-] = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

Jeśli w roztworze w którym próbujemy rozpuścić AgI już znajdują się jony  $Ag^+$  (np. już rozpuszczone w roztworze  $AgNO_3$ ), to rozpuszczalność AgI będzie mniejsza, np. dla 0,01M roztworu  $AgNO_3$ :

$$[Ag^+] \cdot [I^-] = (0,01+c) \cdot c = c^2 + 0,01c = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

można wyliczyć, że  $c = 1,5 \cdot 10^{-14}$ ,

czyli maksymalna rozpuszczalność AgI w wodzie, w której już jest 0,01M  $AgNO_3$  to  $1,5 \cdot 10^{-14}$ .

22

## Iloczyn rozpuszczalności

Jeśli dodamy do stężonego roztworu soli trudnorozpuszczalnej lepiej rozpuszczalną sól o wspólnym jonie, wówczas słabiej rozpuszczalna sól wytrąci się jako osad:

$$I_r \text{ CuCl} = 10^{-6} \quad I_r \text{ AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

Stężony roztwór AgCl ma stężenie  $1,26 \cdot 10^{-5}\text{M}$ .

Po dodaniu CuCl w ilości wystarczającej do uzyskania stężenia  $10^{-4}\text{M}$  wytrąci się z litra roztworu:

$$[Ag^+][Cl^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad x \cdot (10^{-4} + 1,26 \cdot 10^{-5}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$x \cdot 0,0001126 = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad x = 1,421 \cdot 10^{-6}$$

Tak więc w przybliżeniu wytrąci się wówczas  $1,26 \cdot 10^{-5}\text{M} - 1,421 \cdot 10^{-6}\text{M} = 1,118 \cdot 10^{-5}\text{M}$  AgCl.

23

## Iloczyn rozpuszczalności

**Efekt solny** to efekt zwiększenia rozpuszczalności trudnorozpuszczalnej soli po dodaniu innej dobrze rozpuszczalnej soli bez wspólnych jonów z tą pierwszą. Wynika to z faktu, że dodanie dużej ilości jonów zwiększa siłę jonową roztworu, a więc zmniejsza współczynniki aktywności wszystkich jonów w roztworze. Dzięki temu iloczyn rozpuszczalności jest obniżony (iloczyn korzysta z aktywności, nie stężeń!) i można rozpuścić więcej soli trudnorozpuszczalnej.

24

## Dysocjacja kwasów i zasad w wodzie

- Kwasy dysocjują na proton (w postaci  $H_3O^+$ ) i resztę kwasową (anion) (proton momentalnie łączy się z wodą)  
Jeśli kwas zawiera więcej protonów, które mogą zdysocjować, to zachodzi to etapowo (po jednym protonie, każdy etap ma swoją równowagę).
- Zasady dysocjują na anion wodorotlenowy ( $OH^-$ ) oraz kation (często kation metalu) (podobnie jak w kwasach, jeśli mają kilka grup  $OH^-$ , mogą dysocjować one stopniowo - po jednej grupie)

25

## Iloczyn rozpuszczalności c.d.

- Oprócz efektu solnego, dodanie kwasu (a więc jonów  $H_3O^+$ ) powoduje wzrost rozpuszczalności słabo rozpuszczalnych zasad (zawierających jony  $OH^-$ ). Wynika to z reakcji zubożenia, przez co spada ilość jonów  $OH^-$  i może rozpuścić się więcej zasady (dotyczy to jednak tylko jonów zdysocjowanych, więc efekt zależy głównie od stopnia dysocjacji).
- Hydroliza również zwiększa rozpuszczalność związku, chociaż końcowy efekt jest taki, że rozpuszczona forma jest inna od rozpuszczonej.

26

## Hydroliza

- Gdy jon mocno oddziałuje z cząsteczkami otaczającej go wody i to oddziaływanie jest silniejsze od siły wiązania O-H w wodzie, to może dojść do tzw. **reakcji hydrolizy**.
- Kationy odciągają część  $OH^-$  do siebie (przyciągają ładunek ujemny do siebie mocniej niż to w tym przypadku może zrobić proton -  $H^+$ ).
- Aniony przyciągają  $H^+$  (odciągając go od reszty wody -  $OH^-$ ).

27

## Dysocjacja słabych elektrolitów

Stopień dysocjacji:  $\alpha = c_{jon}/c_{substancji}$   
Równowaga dysocjacji  $KA = K^+ + A^-$  opisywana jest przez wzór:  $K = [K^+][A^-]/[KA]$

Skoro ilość jonów z definicji stopnia dysocjacji jest równa  $\alpha \cdot c$ , to ilość niezdisocjowanej substancji to  $(1-\alpha) \cdot c$ . A więc:

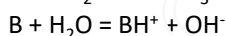
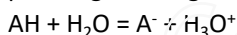
$$K = \alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c / ((1-\alpha) \cdot c) = \alpha^2 \cdot c / (1-\alpha)$$

W przypadku słabych elektrolitów – nie dysocjujących całkowicie, zwykle dysocjacja jest bardzo niska – nawet znacznie poniżej 1%. Stąd dla bardzo małych stopni dysocjacji:  $K \approx \alpha^2 \cdot c$ .

28

## Dysocjacja słabych elektrolitów

Dysocjacja kwasów i zasad przebiega podobnie jak soli, ale w przypadku słabych kwasów i zasad przebiega ona wg wzoru:



Oznacza to, że w teorii powinno się uwzględnić w **stałych kwasowości** ( $K_a$ ) i **stałej zasadowości** ( $K_b$ ) również stężenie wody. Ponieważ jednak słabe kwasy i zasady dysocjują w bardzo małym stopniu, to stężenia jonów są na tyle małe względem stężenia wody, że nie ma potrzeby uwzględniania go (względem jonów nie zmienia się ono).

29

## Dysocjacja słabych elektrolitów

$$K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$$

$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$$

W praktyce  $K_a$  i  $K_b$  są używane do określania mocy kwasów/zasad (odpowiednio).

W celu uproszczenia zapisu tych niskich wartości (zwykle mocno ujemne potęgi liczby 10), stosuje się operator p i podaje się te wartości w formie:

$pK_a$  i  $pK_b$ .

$$\text{Np. } K_a = 1,73 \cdot 10^{-5} \quad pK_a = 4,76$$

30