



KAPITAŁ LUDZKI
CZŁOWIEK – NAJLEPSZA INWESTYCJA!



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Przygotowanie materiału współfinansowanego przez Unię Europejską
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego*

Ćwiczenia audytoryjne z chemii ogólnej i nieorganicznej

Autorzy

Aleksandra Dąbrowska
Henryk Myszka

*Projekt „Kształcenie kadr dla innowacyjnej gospodarki opartej na wiedzy w zakresie agrochemii,
chemii i ochrony środowiska (Inno-AgroChemOś)”*

SPIS TREŚCI

ROZDZIAŁ 1

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW 3

ROZDZIAŁ 2

PODSTAWY STECHIOMETRII 17

ROZDZIAŁ 3

WIĄZANIA CHEMICZNE 31

ROZDZIAŁ 4

PODSTAWOWE TYPY ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH 42

ROZDZIAŁ 5

REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI 52

ROZDZIAŁ 6

STĘŻENIA ROZTWORÓW 63

ROZDZIAŁ 7

PODSTAWY ELEKTROCHEMII 75

ROZDZIAŁ 8

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH WODNYCH 88

Rozdział 1

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW

Układ okresowy pierwiastków chemicznych zwany **tablicą Mendelejewa** stanowi graficzną ilustrację prawa okresowości, w myśl którego:

- wraz ze zmianą liczby atomowej zmieniają się okresowo właściwości fizyczne i chemiczne pierwiastków (ujęcie makroskopowe)
- wraz ze zmianą liczby atomowej zmieniają się okresowo konfiguracje elektronowe pierwiastków (ujęcie mikroskopowe)

W układzie okresowym pierwiastki są uporządkowane według rosnącej wartości liczby atomowej (Z). Pierwiastki od wodoru ($Z = 1$) do uranu ($Z = 92$) tworzą część zamkniętą, a dla transuranowców ($Z > 92$) zbiór ten jest otwarty i uzupełniany w miarę postępu nauki.

Poziome szeregi tworzą kolejne **okresy**, a pionowe kolumny zwane **grupami** obejmują pierwiastki o podobnych właściwościach chemicznych. Grupy dzieli się na główne (1, 2, 13, 14, 15, 16, 17, 18) i poboczne (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) zwane niekiedy podgrupami. Dwa szeregi poziome: lantanowce (od $_{58}\text{Ce}$ do $_{71}\text{Lu}$) i aktynowce (od $_{90}\text{Th}$ do $_{103}\text{Lr}$) znajdujące się pod tablicą należą do szeregu 6 (lantanowce) i 7 (aktynowce).

Nazwy poszczególnych grup wywodzą się od nazwy pierwiastka o najmniejszej liczbie atomowej w danej grupie. Pierwiastki zawierające w warstwie walencyjnej jeden elektron s (ns^1) tworzą grupę *litowców*, pierwiastki mające dwa elektrony s (ns^2) tworzą grupę *beryliowców*. Pierwiastki obu tych grup tworzą **blok s** . Pierwiastki mające trzy elektrony w ostatniej warstwie (ns^2p^1) to grupa *borowców* rozpoczynająca **blok p** . Kolejne grupy z tego bloku to *węglowce* (ns^2p^2), *azotowce* (ns^2p^3), *tlenowce* (ns^2p^4), *fluorowce* (ns^2p^5) i *helowce*, albo gazy szlachetne (ns^2p^6). Ogólnie pierwiastki bloku s i p to **pierwiastki grup głównych**. Elektrony walencyjne **pierwiastków przejściowych** zapełniają ostatnią warstwę należącą do okresu, do którego należą (ns^2 lub ns^1) oraz całą lub tylko część podwarstwy $(n-1)d$ tworząc **blok d** . Elektrony walencyjne większości pierwiastków tworzących dwa szeregi znajdujące się pod tablicą tworzące **blok f** , umieszczone są na orbitalach f warstwy trzeciej od końca: ns , $(n-1)d$ i $(n-2)f$.

Pierwiastki poszczególnych grup układu okresowego wykazują podobne właściwości chemiczne, reagują w podobny sposób z innymi substancjami tworząc związki o analogicznym składzie. W każdej grupie (z wyjątkiem gazów szlachetnych) ze wzrostem liczby atomowej

rosną właściwości metaliczne pierwiastków i skłonność do występowania w związkach w postaci kationów. Właściwości tlenków przy przechodzeniu w dół grupy zmieniają się od kwasowych, poprzez amfoteryczne do zasadowych. W poszczególnych okresach (z wyjątkiem pierwszego) następuje przejście od aktywnego metalu do aktywnego niemetalu. Właściwości tlenków pierwiastków poszczególnych okresów, przy przemieszczaniu się z lewa na prawo, ulegają zmianie od silnie zasadowych do silnie kwasowych, poprzez tlenki o charakterze amfoterycznym występujące w środkowych częściach okresów. Każdy pełny okres kończy gaz szlachetny, w dużym stopniu bierny chemicznie.

W ścisłym związku ze strukturą elektronową pierwiastków, a więc również z położeniem w układzie okresowym, pozostają takie wielkości, jak **rozmiary atomów i jonów**, **energia jonizacji**, **elektronopowinowactwo** i **elektroujemność**. Wielkości te zmieniają się okresowo i w zasadniczy sposób decydują o właściwościach chemicznych i fizycznych danego pierwiastka.

Konfiguracje elektronowe atomów i jonów

Elektrony w atomach znajdują w tzw. stanach stacjonarnych, czyli w takich, w których wielkości skwantowane (energia, kręt orbitalny, spin) zachowują określone wartości, podlegające zmianie pod wpływem działania określonych czynników. Gdy na elektron nie działają żadne czynniki powodujące zmianę jego stanu stacjonarnego, zajmuje on najniższy stan energetyczny nazywany *stanem podstawowym*. Każde zwiększenie energii przenosi elektron do *stanu wzbudzonego*.

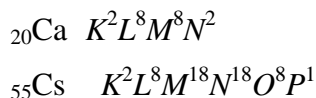
Umowna klasyfikacja stanów stacjonarnych obejmuje powłoki, podpowłoki i poziomy orbitalne. Rozmieszczenie elektronów na odpowiednich stanach stacjonarnych nazywane jest *konfiguracją elektronową* i w zależności od typu konfiguracji można odczytać zawarte w nich informacje dotyczące:

- rozmieszczenia elektronów w powłokach (konfiguracja powłokowa)
- rozmieszczenia elektronów w podpowłokach (konfiguracja podpowłokowa)
- rozmieszczenia elektronów na poziomach orbitalnych (konfiguracja orbitalna)

Konfiguracja powłokowa

Numer powłoki (<i>n</i>)	1	2	3	4	5	6
Symbol powłoki	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>
Maksymalna liczba elektronów: $2n^2$	2	8	18	32	50	72

Konfigurację powłokową zapisuje się w formie kolejnych liter alfabetu oznaczających powłoki (począwszy od K, która znajduje się najbliżej jądra atomowego), a ich numer odpowiada numerowi okresu (w układzie okresowym), do którego należy dany pierwiastek. Liczbę elektronów znajdujących się na danej powłoce wpisuje się w postaci górnych indeksów.



W celu ustalenia konfiguracji powłokowej pierwiastków grup głównych stosuje się poniższy algorytm, np. dla ${}_{55}\text{Cs}$:

- ustalamy liczbę powłok na podstawie położenia pierwiastka w układzie okresowym: Cs leży w 6 okresie więc 55 elektronów będzie rozmieszczonych na 6 powłokach, tj. $KLMNOP$,
- określamy liczbę elektronów powłoki walencyjnej (ostatniej) na podstawie przynależności pierwiastka do grupy: $KLMNOP^1$,
- wpisujemy liczbę elektronów pozostałych powłok (z wyjątkiem przedostatniej) korzystając ze wzoru $2n^2$: $K^2L^8M^{18}N^{32}OP^1$,
- obliczamy liczbę elektronów przedostatniej powłoki, odejmując od liczby atomowej pierwiastka liczbę elektronów zajmujących pozostałe powłoki $[55-(2+8+18+32+1)] = -6$. Jeśli obliczona wartość jest ujemna, to przyjmujemy dla przedostatniej powłoki liczbę 8 elektronów, czyli O^8 i ponownie obliczamy liczbę elektronów powłoki trzeciej od końca, tj. powłoki N , odejmując od liczby atomowej pierwiastka liczbę elektronów zajmujących pozostałe powłoki $[55-(2+8+18+8+1)] = 18$: $K^2L^8M^{18}N^{18}O^8P^1$

Często stosuje się podział atomu na *zręqb atomowy* (układ zamkniętopowłokowy zawierający elektrony wewnętrznych powłok wraz z jądrem atomowym) i *elektrony walencyjne* (elektrony należące do ostatniej powłoki elektronowej). Zgodnie z takim podziałem uproszczony zapis konfiguracji elektronowej zwany *konfiguracją walencyjną* stanowią fragment konfiguracji elektronowej (pełnej) obejmujący jedynie elektrony walencyjne. Elektrony zrębu atomowego pisane są w postaci ujętego w nawias kwadratowy symbolu helowca, poprzedzającego dany pierwiastek w układzie okresowym, np. ${}_{20}\text{Ca} [\text{Ar}] N^2$

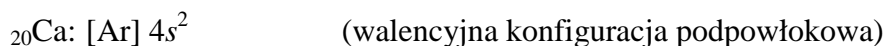
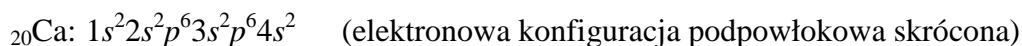
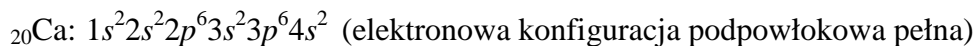
Konfigurację podpowłokowa

Numer podpowłoki (l)	0	1	2	3
Symbol podpowłoki	s	p	d	f
Maksymalna liczba elektronów: $2 \cdot (2l+1)$	2	6	10	14

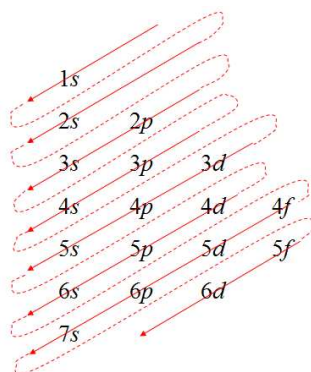
Konfigurację powłokową zapisuje się w formie kombinacji cyfr i liter o ogólnym symbolu,

w którym cyfra przed symbolem literowym wskazuje numer powłoki, odpowiednia litera określa symbol podpowłoki, a indeks u góry po prawej stronie symbolu podpowłoki wyraża liczbę elektronów należącą do danej podpowłoki, np. $3s^2$, $4p^6$.

Konfigurację podpowłokową dla atomu wapnia ${}_{20}\text{Ca}$ można zapisać na trzy sposoby:



Elektrony zapełniają podpowłoki zgodnie z zasadą wzrastającej energii. W jednoelektronowym atomie wodoru, w którym nie występuje odpychanie pomiędzy elektronami, wszystkie orbitale danej powłoki mają identyczną energię: $ns = np = nd = nf$. W atomach wieloelektronowych jądro silniej przyciąga elektrony, czego efektem jest obniżenie energii zajmowanego przez nie orbitalu. Z drugiej strony wzajemne odpychanie elektronów powoduje wzrost energii tego orbitalu, a tym samym osłabienie siły przyciągającej elektrony przez jądro. To sprawia, że elektrony s mają niższą energię niż elektrony p tej samej powłoki. Efektem zjawiska zwanego *ekranowaniem* elektronów jest zatem zróżnicowanie energii orbitali ($ns < np < nd < nf$) znajdujących się w znacznej odległości od jądra. Wpływa to na kolejność obsadzania orbitali, ponieważ musi zostać zachowana zasada zapełniania zgodnie ze wzrastającą energią. W celu odtworzenia kolejności zapełniania podpowłok (*zasada rozbudowy powłok* można skorzystać ze schematu, zwanego potocznie „*choinką*”).

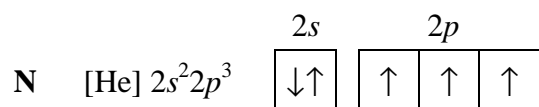


Ze schematu wynika, że energia orbitalu $4s$ jest niższa niż energia orbitalu $3d$, zatem będzie on zapełniany w pierwszej kolejności, po zapełnieniu elektronami orbitalu $3p$.

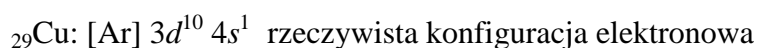
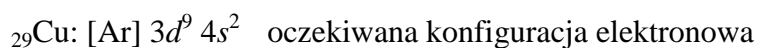
Obsadzanie podpowłok przez kolejne elektrony musi być również zgodne z tzw. *regulą Hunda*, według której najkorzystniejsze energetycznie jest takie zapełnianie orbitali, przy którym liczba elektronów o niesparowanych spinach w obrębie danej podpowłoki jest największa.

Liczba poziomów orbitalnych jest równa połowie maksymalnej liczby elektronów w danej podpowłoczce (l) i wynosi: $(2l+1)$. Rozmieszczenie elektronów na poziomach orbitalnych przedstawia się za pomocą tzw. zapisu klatkowego, w którym *konfigurację orbitalną* rysuje

się w postaci prostokąta podzielonego na kwadraty, zaś elektrony za pomocą „strzałek”, których zwrot wskazuje na jednakową ($\uparrow\uparrow$) lub różną ($\uparrow\downarrow$) orientację spinu. Dwa elektrony zajmujące ten sam stan orbitalny (posiadające tę samą energię), a różniące się *orientacją spinu* nazywane są *elektronami sparowanymi* (o skompensowanych spinach, o spinach antyrównoległych). Pojedynczy elektron zajmujący stan orbitalny nazywany jest *elektronem niesparowanym*, a kilka niesparowanych elektronów określa się mianem elektronów o spinach równoległych. Konfigurację orbitalną dla atomu azotu ${}^7\text{N}$ można przedstawić następująco:



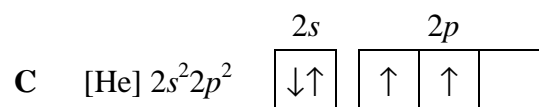
W atomach niektórych pierwiastków bloku *d* czy *f* występują *promocje elektronowe* związane ze zmianą konfiguracji elektronowej. Ma to miejsce np. dla atomu miedzi:



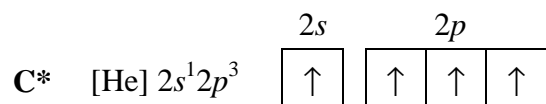
Taka promocja elektronowa związana jest z uzyskaniem korzystniejszej energetycznie konfiguracji, którą uzyskuje atom pierwiastka dzięki zamianie kolejności energetycznej zajmowanych podpowłok.

Podane przykłady konfiguracji podpowłokowych i orbitalnych dotyczą tzw. *stanu podstawowego*, czyli stanu o najniższej energii. W *stanie wzbudzonym*, elektrony ulegają „przeniesieniu” na wyższe poziomy energetyczne, np. z podpowłoki *ns* na *np* lub z *ns* czy *np* na *nd*. W stanie wzbudzonym atom posiada większą liczbę niesparowanych elektronów, które mogą brać udział w tworzeniu większej liczby wiązań.

Na przykład w stanie podstawowym struktura elektronowa atomu węgla (dwa niesparowane elektrony) przedstawia się następująco:

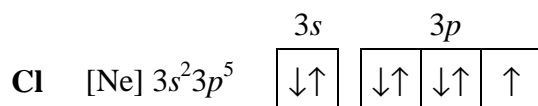


zaś w stanie wzbudzonym (cztery elektrony niesparowane):

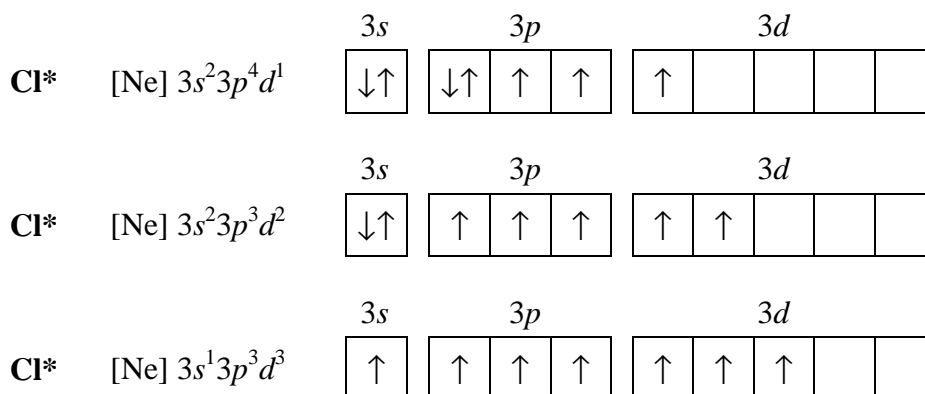


Atom jednego pierwiastka może występować w kilku stanach wzbudzonych, a ich ilość zależy od dostępności podpowłok i poziomów orbitalnych w ramach tej samej powłoki.

W stanie podstawowym atom chloru posiada jeden niesparowany elektron:



Jednak na jego powłoce walencyjnej oprócz orbitali s i p znajdują się nieobsadzone orbitale d . Dzięki ich obecności atom chloru może występować aż w trzech stanach wzbudzonych:

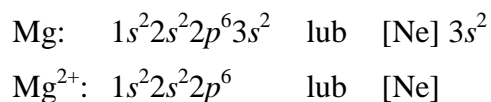


Dla porównania atom fluoru należący do tej samej grupy fluorowców ${}^9\text{F}$: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ nie występuje w stanie wzbudzonym, ponieważ nie ma dostępnej powłoki d .

Kationy, czyli jony dodatnie powstają w wyniku oderwania jednego lub więcej elektronów z powłoki walencyjnej, np.:

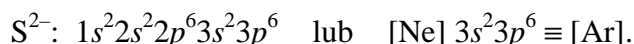
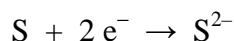


Konfigurację elektronową powstającego kationu ustala się przez usuwanie kolejnych elektronów walencyjnych z macierzystego atomu: najpierw z np , potem ns , kolejno z $(n-1)d$ i $(n-2)f$. Kationy uzyskują w ten sposób *dublet* lub *oktet elektronowy*, a w przypadku pierwiastków grup głównych ich konfiguracja elektronowa jest często identyczna z konfiguracją elektronową gazu szlachetnego, kończącego poprzedni okres (w tym przypadku neonu):



Jeżeli powłoka walencyjna zawiera elektrony w podwarstwie s i p , to jako pierwsze odrywają się elektrony o wyższej energii, czyli z podpowłoki p . Stąd np. kation As^{3+} posiada konfigurację elektronową $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$. W przypadku pierwiastków grup pobocznych tworzenie się kationu związane jest z oderwaniem elektronów najpierw z podpowłoki ns , a dopiero później z podpowłoki $(n-1)d$. Tak więc strukturę kationu Fe^{3+} można przedstawić jako $[\text{Ar}] 3d^5$.

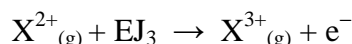
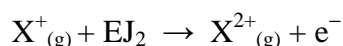
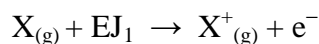
Podczas tworzenia **anionu** elektrony przyłączają się do niezapełnionej podpowłoki, aż do uzyskania konfiguracji najbliższego gazu szlachetnego, kończącego dany okres (w tym przypadku argonu):



Liczba elektronów walencyjnych w dużej mierze determinuje zachowanie się pierwiastków, ich chemiczne i niektóre fizyczne właściwości. Ponieważ liczba elektronów walencyjnych zmienia się okresowo, w taki sam sposób zmieniają się właściwości pierwiastków. Obliczenia kwantowo-mechaniczne dowodzą, że obecność 8 elektronów walencyjnych powoduje zanik reaktywności atomu przy wzroście jego trwałości (gazy szlachetne) i na odwrót – pierwiastki posiadające jeden elektron więcej (metale alkaliczne) lub jeden elektron mniej (halogeny) są bardzo reaktywne.

Energia jonizacji

Energia jonizacji (EJ) jest to energia, jakiej należy dostarczyć, aby od izolowanego atomu w stanie gazowym oderwać najluźniej związany elektron. Wielkość ta wyrażana jest w kJ/mol, kcal/mol lub eV/atom i jest miarą związania elektronu z atomem. Im silniej elektron jest połączony z atomem tym trudniej go oderwać. W schematycznym zapisie proces ten można przedstawić następująco:



Oderwanie następnych elektronów wymaga dostarczenia kolejnych porcji energii, których wartości rosną w szeregu: $EJ_1 < EJ_2 < EJ_3$. Poniższe zestawienie podaje wartości pierwszej energii jonizacji (w kJ/mol) pierwiastków grup głównych dwóch pierwszych okresów.

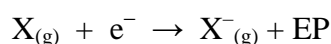
H 1312								He 2372
Li 520	Be 899	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681		Ne 2081
Na 496	Mg 738	Al 578	Si 787	P 1012	S 999	Cl 1256		Ar 1521

W grupach głównych ze wzrostem liczby atomowej wartość energii jonizacji maleje, gdyż odrywany elektron jest położony coraz dalej od jądra. W okresach (z pewnymi wyjątkami), ze wzrostem liczby atomowej energia jonizacji rośnie do helowców włącznie. Tak więc najmniejsze wartości energii jonizacji w poszczególnych okresach wykazują pierwiastki grupy 1, które bardzo łatwo tworzą kationy. O niewielkich wartościach energii, jakie są potrzebne do zjonizowania atomów metali alkalicznych (litowców) świadczy również znany fakt barwienia

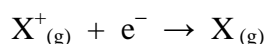
plamienia przez lotne sole tych pierwiastków. Podobną właściwość wykazują również atomy cięższych berylowców: *Ca, Sr, Ba, Ra*. Największe wartości energii jonizacji, poza gazami szlachetnymi, wykazują pierwiastki położone w prawym górnym rogu układu okresowego.

Energia elektronopowinowactwa

Elektronopowinowactwo (EP) jest wielkością, która charakteryzuje zdolność atomu do przyłączania elektronu. Ilościowo określa się je jako energię wydzielaną podczas takiego procesu:



Doświadczalnie wyznaczono wartości energii elektronopowinowactwa tylko dla nielicznych pierwiastków z grup 16 i 17. Stwierdzono, że jedynie przyłączenie pierwszego elektronu połączone jest z wydzielaniem energii, natomiast przyłączenie drugiego i kolejnych elektronów jest procesem endotermicznym. Należy pamiętać, że *energia elektropowinowactwa nie jest „odwróconą” energią jonizacji:*



Wartości energii elektropowinowactwa [kJ/mol]

H	-73							He	> 0
Li	-60	Be	> 0	B	-27	C	-122	N	> 0
Na	-53	Mg	> 0	O	-141	F	-328	Ne	> 0
K	-48	Ca	-2	Al	-43	Si	-134	P	-72
Rb	-47	Sr	-5	S	-200	Cl	-349	Sb	-103
				Ga	-30	Ge	-119	Se	-195
				In	-30	Sn	-107	Br	-325
								I	-295
								Xe	> 0

Z przedstawionego zestawienia wynika, że najbardziej reprezentatywne pierwiastki, przy przechodzeniu od grupy 1 do 17 wykazują coraz większą zdolność do przyłączania elektronu (energia elektropowinowactwa staje się coraz bardziej ujemna w okresach przy przechodzeniu z lewa na prawo). Atomy chlorowca, o konfiguracji elektronowej ns^2p^5 charakteryzują się najbardziej ujemną wartością energii elektropowinowactwa.

Elektroujemność

Elektroujemność (χ) jest empiryczną miarą tendencji atomów w cząsteczce do przyciągania elektronów. Wielkości tej nie określa się na drodze eksperymentalnej, ale za pomocą obliczeń. Obecnie istnieje około 20 skal elektroujemności, w których za podstawę obliczeń wykorzystuje się różne właściwości związków. Do najbardziej typowych należą:

- skala Paulinga oparta na energii wiązań (historycznie najwcześniejsza skala elektroujemności,
- skala Mullikena oparta na energii jonizacji (EJ) i energii elektropowinowactwa (EP).

Ze wzrostem liczby atomowej wielkość χ w grupach głównych maleje, w okresach rośnie do grupy 17 włącznie. Stosunkowo łatwo jest zapamiętać wartości elektroujemności pierwiastków drugiego okresu, gdyż zmieniają się one co 0,5 jednostki. Pośrednia wartość elektroujemności atomu wodoru (2,1) pozostaje w ścisłym związku z możliwością tworzenia przez ten pierwiastek połączeń zarówno na +I, jak i na –I stopniu utlenienia.

Wartości elektroujemności, w powiązaniu ze znajomością struktury elektronowej, pozwalają na obliczanie stopni utlenienia pierwiastków w związkach, co jest istotne w niektórych metodach dobierania współczynników stechiometrycznych w reakcjach utlenienia i redukcji. W związku chemicznym pierwiastek o większej elektroujemności przyjmuje ujemne stopnie utlenienia, pierwiastek mniej elektroujemny występuje na dodatnich stopniach utlenienia. Różnice elektroujemności ($\Delta\chi$) są także podstawą oceny charakteru wiązania tworzonego przez atomy różnych pierwiastków.

Wartości elektroujemności pierwiastków grup głównych (według Paulinga)

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

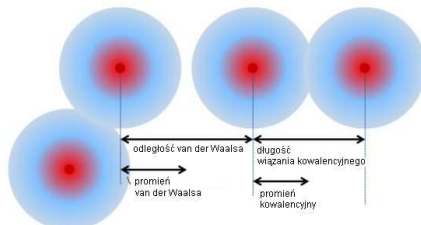
Promienie atomów i jonów

Z powodu stosunkowo dużej odległości od jądra, w jakiej mogą znajdować się elektrony w atomie, ich promienie są często postrzegane jako sfery, w których elektrony spędzają ok. 90% czasu. Zazwyczaj jednak rozmiary atomów definiowane są w kategoriach ich wzajemnej odległości (bliskości). W praktyce wyznaczenie promienia polega na pomiarze odległości pomiędzy dwoma identycznymi atomami i podzieleniu uzyskanej wartości na pół. Ponieważ atomy nie mają sztywnych sfer, wielkość ich promienia zależy w pewnym stopniu od odległości atomów znajdujących się bezpośrednim sąsiedztwie. W ten sposób można podać dwie różne definicje wielkości atomu:

- promień van der Waalsa (promień niewiązący) definiowany jako odległość odpowia-

dająca minimum energetycznemu dla dwóch (zbliżających się) atomów nie tworzących wiązania,

- promień kowalencyjny (promień wiążący) definiowany jako połowa odległości pomiędzy jądrami identycznych, kowalencyjnie związanych atomów.



Promienie atomów zmieniają się w zakresie $30 \div 220$ pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$), zawsze jednak wielkość promień kowalencyjnego jest mniejsza niż jego promień van der Waalsa.

Okresowość zmian wielkości promieni atomów pierwiastków

Wielkość promienia atomu w znacznym stopniu wpływa na właściwości chemiczne pierwiastków i stanowi klucz do zrozumienia zachowania się pierwiastków podczas tworzenia związków chemicznych.

Wśród pierwiastków grup głównych obserwuje się zmiany wielkości rozmiarów atomów zarówno w grupach jak i w okresach. Te różnice są wynikiem wpływu dwóch przeciwnych czynników:

- *liczby powłok*: ze wzrostem liczby powłok rośnie prawdopodobieństwo przebywania elektronu w większej odległości od jądra, czego efektem jest wzrost rozmiaru atomów,
- *efektywnego ładunku*: ze wzrostem efektywnego ładunku jądra (czyli siły „odczuwania” wpływu dodatniego ładunku jądra przez elektrony) elektrony zewnętrzne są silniej przyciągane przez jądro czego wynikiem jest zmniejszanie się rozmiarów atomów.

Rozmiary atomów są zatem wypadkową powyższych czynników: liczby powłok elektronowych i efektywnego ładunku jądra będącego wynikiem przesłaniania (ekranowania) wywieranego przez powłoki elektronowe znajdujące się między jądrem i warstwą walencyjną. Zwiększenie liczby powłok powoduje wzrost wielkości promienia, któremu przeciwstawia się rosnące przyciąganie między jądrem i elektronami, będące skutkiem słabszego ekranowania:

- w grupach przeważa efekt związany z obsadzaniem przez elektrony wyższych powłok; przesuając się w dół grupy, każdy kolejny pierwiastek posiada o jedną więcej wewnętrzną powłokę, która skutecznie ekranuje elektrony powłoki walencyjnej; prowadzi to w konsekwencji do wzrostu rozmiarów atomów przy przechodzeniu w dół grupy układu okresowego,

- w okresach dominuje wpływ efektywnego ładunku; przesuając się w okresach z lewa na prawo, elektrony są dodawane na powłokę zewnętrzną, zatem efekt przesłaniania jądra przez elektrony powłok wewnętrznych jest jednakowy; ponieważ elektrony walencyjne ekranują siebie nawzajem słabo, zatem przyciągane są one silniej przez jądro, co prowadzi w konsekwencji do zmniejszania się rozmiarów atomów w okresach.

Ogólna tendencja zmian rozmiarów atomów pierwiastków przejściowych jest podobna, jak w przypadku pierwiastków grup głównych, jednak nie obserwuje się tak znaczących zmian. W okresach, przy przejściu od lewej do prawej strony, rozmiary atomów zmniejszają się dla pierwszych trzech pierwiastków, ponieważ rośnie ładunek jądra. Począwszy od kolejnego pierwiastka, wielkość ta pozostaje stała, ponieważ względnemu ekranowaniu przez elektrony podpowłoki *d* przeciwdziała zwykle wzrost efektywnego ładunku.

Promienie kationów są zawsze mniejsze od promieni macierzystych atomów, a dla tego samego pierwiastka, tym mniejsze, im większy jest ładunek kationu, np. $r_{\text{Fe}} > r_{\text{Fe}^{2+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$. Dzieje się tak, ponieważ w kationie ładunek jądra przeważa nad ładunkiem elektronów powodując ich silne przyciąganie, jak również z tego względu, że utworzenie kationu jest często połączone z likwidacją ostatniej warstwy elektronowej.



Promienie prostych anionów, takich jak F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , są zawsze większe od promieni macierzystych atomów. Jest to spowodowane przewagą ładunku elektronów nad ładunkiem jądra, co zwiększa ich wzajemne odpychanie, a jednocześnie proste aniony przyjmują konfigurację najbliższego gazu szlachetnego, a jak już wyżej wspomniano, konfiguracja elektronowa gazów szlachetnych charakteryzuje się znacznym rozsunieniem elektronów.

Wartości promieni atomów i jonów trzeciego okresu (w pm).

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
186	160	143	117	110	104	99	154
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}			S^{2-}	Cl^-	
95	65	50			184	181	

Promienie kationów i anionów w grupach i okresach zmieniają się w taki sam sposób jak promienie atomów.

PYTANIA I ZADANIA

1. Podać konfigurację powłokową dla poniższych pierwiastków i określić, które z nich są izoelektronowe: Cr, Fe²⁺, Co³⁺, Br⁻, Kr, Rb⁺, Sr²⁺, Zn, As³⁺.
2. Podać konfigurację powłokową dla fosforu, baru, węgla i jodu.
3. Określić liczbę atomową pierwiastka i jego symbol na podstawie konfiguracji powłokowej:
a) K², b) K²L⁵, c) K²L⁸M⁵, d) K²L⁸M¹⁸N⁵, e) K²L⁸M¹⁸N⁸O², f) K²L⁸M¹⁸N¹⁸O⁸P²
4. Odszukać w układzie okresowym pierwiastki o następującej konfiguracji podpowłokowej:
a) 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d³4s², b) [Ar]3d¹⁰4s²4p², c) [Kr]5s¹4d¹⁰, d) K²L⁸M¹⁸N¹⁸O⁷
5. Wskazać, gdzie w układzie okresowym znajdują się pierwiastki o następujących konfiguracjach podpowłokowych: a) ns²np³, b) (n-1)d¹ns²
6. Uzasadnić, dlaczego w czwartej powłoce mogą znajdować się maksymalnie 32 elektrony.
7. Podać konfigurację orbitalną powłoki walencyjnej atomie azotu i chloru w stanie podstawowym.
8. Podać, które z atomów podanych pierwiastków mogą posiadać stany wzbudzone i ile: beryl, bor, azot, fluor, fosfor, chlor, tlen, siarka? Podać graficzny zapis możliwych struktur elektronowych chloru (w stanie podstawowym i wzbudzonym).
9. Określić, która podpowłoka atomu Ag posiada wyższą energię: 5s czy 4d.
10. Podać cztery cząstki posiadające konfigurację argonu.
11. Podać konfiguracje elektronowe powłokowe i podpowłokowe dla atomów i jonów: Sn, Sn²⁺, O, O²⁻, S, Ag⁺.
12. Podać możliwe konfiguracje elektronowe atomu siarki (w stanie podstawowym i wzbudzonym).
13. Podać, który schemat przedstawia zapis zgodny z regułą Hunda:
a)

↓↑	↑	↑	↓	↓
----	---	---	---	---

 b)

↓↑	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---

 c)

↓↑	↑	↓↑	↑	↑
----	---	----	---	---
14. Ile elektronów niesparowanych zawiera jon Fe³⁺?
15. Uzasadnić, liczbę podpowłok, liczbę orbitali, maksymalną ilość elektronów odpowiadającą trzeciej powłoce elektronowej.
16. Uszeregować poziomy orbitalne zgodnie z rosnącą wartością energii: 2p, 3s, 4f, 3d, 1s, 2s, 4s, 5s, 3p, 4p.
17. Sprawdzić, czy podane cząstki posiadają jednakową konfigurację elektronową:
a) ²⁶Fe²⁺ i ²⁷Co³⁺
b) ²⁵Mn i ²⁷Co²⁺

18. Określić i uzasadnić, który z dwóch promieni jest większy: a) Cu^{2+} czy Cu^+ , b) Ca czy Sc, c) Na czy Al, d) S czy S^{2-} , e) F^- czy Cl^- , f) N czy O, g) Br czy K, h) Si czy Ge, i) Mg^{2+} czy Ca^{2+} , j) Cl czy Ar.
19. Określić, który z izoelektronowych jonów ma większy promień:
- Na^+ czy F^-
 - S^{2-} czy Cl^-
 - K^+ czy Ca^{2+}
20. Określić, który proces wymaga dostarczenia największej energii:
- $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^+ + \text{e}^-$
 - $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{e}^-$
 - $\text{Br} + \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-$
21. Na podstawie położenia w układzie okresowym uszeregować następujące pierwiastki zgodnie ze wzrastającą wartością energii jonizacji:
- B, O, Ne, F, C,
 - Ar, Na, S, Si, Mg
 - F, Cl, Br, I, K,
22. Wskazać, który z trzech atomów o podanych konfiguracjach podpowłokowych wykazuje największą elektrojemność:
- $1s^2 2s^2 p^2$,
 - $1s^2 2s^2 p^5$,
 - $1s^2 2s^2$
23. Wyjaśnić, dlaczego chlor jest aktywniejszy od bromu (porównać wielkości promieni atomowych, energii jonizacji, elektropowinowactwa i elektrojemności obu pierwiastków).
24. Wskazać, w związkach z jakimi pierwiastkami wodór będzie przyjmował stopień utlenienia -I. Podać przykłady takich związków.
25. Wyjaśnić, dlaczego fluor w związkach występuje wyłącznie na -I stopniu utlenienia, a chlor również na dodatnich stopniach utlenienia. Wskazać, w połączeniach z jakimi pierwiastkami chlor przyjmuje dodatnie stopnie utlenienia.
26. Wyjaśnić, czy tlen może przyjmować dodatnie stopnie utlenienia.
27. Wyjaśnić, dlaczego metale z grupy litowców mają małą gęstość i są miękkie.
28. Wskazać i uzasadnić, który z poniższych pierwiastków posiada najniższą energię jonizacji: lit, sód, bor czy magnez.

29. Bar należy do pierwiastków 2 grupy układu okresowego. Które z poniższych stwierdzeń dotyczących baru jest nieprawdziwe:
- Wartość pierwszej energii jonizacji baru jest niższa niż strontu
 - Bar posiada dwa elektrony na najbardziej zewnętrznej powłoce elektronowej
 - Wielkość promienia atomowego baru jest mniejsza niż strontu
 - Tworzy chlorek baru zgodnie ze wzorem BaCl_2
30. Która z poniższych właściwości rośnie wraz ze wzrostem liczby atomowej jednocześnie dla metali alkalicznych i halogenów:
- Temperatura topnienia
 - Pierwsza energia jonizacji
 - Elektroujemność
 - Wielkość promienia atomowego
31. Która z poniższych właściwości halogenów rosną od fluoru do jodu: **I**-wielkość promienia atomowego, **II**-temperatura topnienia, **III**-elektroujemność:
- Tylko I
 - Tylko I i II
 - Tylko I i III
 - I, II i III
32. Podać i uzasadnić, który z poniższych szeregów obrazuje ułożenie pierwiastków zgodnie ze wzrostem reaktywności (zachowanie względem powietrza):
- Na, K, Cs
 - Cs, K, Na
 - Cs, Na, K
 - K, Cs, Na
33. Który z poniższych szeregów pokazuje prawidłowość zmian wielkości promienia w różnych indywidualach jodu:
- $I < \Gamma < \Gamma^+$
 - $I < \Gamma^+ < \Gamma^-$
 - $\Gamma^+ < I < \Gamma^-$
 - $\Gamma^- < I < \Gamma^+$

Rozdział 2

PODSTAWY STECHIOMETRII

Chemia jest nauką, której przedmiotem jest materia wraz z przemianami, którym ulega. Niezależnie od stanu skupienia (gazowego, ciekłego lub stałego) wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje materii - **substancje czyste** oraz **mieszaniny** dwóch lub więcej substancji. Mieszaniny charakteryzują się zmiennością składu i mogą być rozdzielane na składniki za pomocą metod fizycznych. Substancje czyste to **pierwiastki** i **związki chemiczne**. Pierwiastek to zbiór atomów tego samego rodzaju, a związek chemiczny to zbiór atomów różnych pierwiastków połączonych w ściśle określonych stosunkach wagowych. O przynależności atomów do tego samego pierwiastka decyduje liczba protonów znajdujących się w jądrze atomu. **Pierwiastek** definiuje się zatem jako zbiór atomów posiadających jednakową liczbę protonów w jądrze.

Pojedyncze atomy pierwiastka posiadają bardzo małe wymiary oraz bardzo małą masę. Ponieważ posługiwanie się małymi, ułamkowymi, liczbami wyrażającymi bezwzględne masy atomów jest bardzo kłopotliwe, w praktyce wprowadzona została chemiczna skala mas opierająca się o umowną jednostkę mas atomowych. Wyrażona w tej skali tzw. **względna masa atomowa** jest liczbą wskazującą ile razy masa (wyrażonej w gramach lub innych jednostkach masy; w układzie SI w kg) danego atomu jest większa od masy wzorca (wyrażonej w tych samych jednostkach). Względna masa atomowa przyjmuje wartości większe od jedności (często zbliżone do liczb całkowitych), a obowiązująca od 1961 r. skala względnych mas atomowych odnosi się do 1/12 masy izotopu węgla ^{12}C uznanej za **jednostkę masy atomowej** (j.m.a.) **u**. W niektórych naukach przyrodniczych, np. biologii, biochemii czy medycynie stosuje się jako nazwę jednostki atomowej **dalton**, symbol **Da** (niekiedy z przedrostkiem liczebnikowym, np. kDa - kilodalton):

$$1 \text{ u} = 1 \text{ j.m.a. (dalton)} = 1/12 \text{ masy atomu } ^{12}\text{C} = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Zatem względną masę atomową pierwiastka można obliczyć dzieląc masę pojedynczego atomu wyrażoną w gramach przez liczbę $1,6605 \cdot 10^{-24}$ g, tj. masę 1 u.

Przykład 1. Masa jednego atomu magnezu wynosi $4,04 \cdot 10^{-23}$ g. Obliczyć względną masę atomową magnezu.

Rozwiązanie. Względna masa atomową obliczyć można dzieląc bezwzględną masę atomu przez masę 1 daltona [1 u].

$$A_r(\text{Mg}) = \frac{4,04 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}} = 24,31$$

W układzie okresowym podawane są tzw. średnie masy atomowe pierwiastków, przy których obliczeniu uwzględnione zostały udziały poszczególnych izotopów danego pierwiastka. Podobnie definiuje się względną masę cząsteczkową związku chemicznego jako liczbę określającą ile razy masa danej cząsteczki jest większa od 1/12 masy atomu węgla ^{12}C .

Cząsteczki substancji chemicznych mogą być zbudowane z atomów tego samego pierwiastka, np. H_2 , O_3 , P_4 , S_8 lub z atomów różnych pierwiastków, np. H_2O , HNO_3 , CH_4 , SO_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 . Cyfry umieszczone z prawej strony u dołu symbolu chemicznego pierwiastka to tzw. indeksy stechiometryczne informujące o liczbie atomów danego pierwiastka wchodzących w skład cząsteczki. Tak przedstawiony zapis związku chemicznego nazywa się **sumarycznym wzorem chemicznym**. Należy pamiętać, że tylko związki o budowie kowalencyjnej, np. CO_2 , NH_3 , H_2O , AgCl występują w postaci cząsteczek niezależnie od stanu skupienia. Natomiast związki o budowie jonowej, jak NaCl , SrBr_2 , KOH , występują w postaci cząsteczek tylko w stanie gazowym. W pozostałych stanach skupienia nie jest możliwe wyodrębnienie pojedynczych cząsteczek związku jonowego, a tylko jednostkę formalną stworzoną przez najmniejszy zbiór powtarzających się jonów. Poszczególne rodzaje wiązań chemicznych zostaną szczegółowo omówione w następnym rozdziale.

Najprostszy wzór chemiczny, podający ilościowy stosunek atomów danego rodzaju w związku chemicznym, wyrażony najmniejszymi liczbami całkowitymi zwany jest **wzorem empirycznym**, czyli elementarnym. Bardzo często jest on również **wzorem rzeczywistym** związku, który podaje faktyczny stosunek atomów danego rodzaju w związku. Wzór rzeczywisty bywa niekiedy n-krotnością wzoru empirycznego, gdzie n jest określone stosunkiem rzeczywistej masy molowej związku do masy związku określonego wzorem empirycznym. Na przykład wzór empiryczny benzenu ma postać CH , a wzór rzeczywisty C_6H_6 . Z kolei dla aldehydu mrówkowego wzór CH_2O jest jego wzorem empirycznym i rzeczywistym. Ten sam wzór sumaryczny CH_2O jest wzorem empirycznym dla glukozy, której wzór rzeczywisty to $(6 \times \text{CH}_2\text{O}) = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Oznacza to, że do ustalenia wzoru rzeczywistego konieczna jest znajomość masy molowej związku.

Reakcje chemiczne przebiegają pomiędzy ściśle określonymi liczbami atomów lub cząsteczek. Ze względu na wspomniane już bardzo małe rozmiary i niewielkie masy pojedyn-

czych atomów i cząsteczek, efekt reakcji chemicznej przebiegającej pomiędzy nimi byłby zbyt mały, jak na fizyczne możliwości jego wykrycia. W praktyce bada się reakcje zachodzące pomiędzy olbrzymimi liczbami atomów lub cząsteczek, którym odpowiadają mierzalne ilości reagentów. Dlatego zaistniała potrzeba zdefiniowania takiej chemicznej jednostki liczności cząstek materii, która zawierałaby ściśle określoną i dostatecznie dużą liczbę jej elementów (atomów, cząsteczek, jonów itp.), a która byłaby mierzalna w skali makroskopowej. Współczesną jednostką odnoszącą się do wszelkiego rodzaju elementów materii, takich jak wspomniane już atomy, cząsteczki czy jony jest **mol**.

Mol jest to liczność cząstek materii (atomów, cząsteczek, jonów itp.)

równa liczbie atomów zawartych w masie 0,012 kg izotopu węgla ^{12}C .

Ponieważ bezwzględna masa atomu węgla ^{12}C wynosi $1,9926 \cdot 10^{-23}$ g, to liczba atomów ^{12}C znajdująca się w 12 g węgla ^{12}C wynosi:

$$N_A = \frac{12,000000 \text{ g}}{1,9926 \cdot 10^{-23} \text{ g}} = 6,02228 \cdot 10^{23}$$

N_A to tzw. **liczba Avogadro** wyrażająca liczbę cząstek stanowiącą jeden mol materii. Do obliczeń przyjmuje się jej przybliżoną wartość wynoszącą $6,022 \cdot 10^{23}$.

Bardzo ważne znaczenie posiada w chemii pojęcie **masy molowej**, którą definiujemy jako masę jednego mola cząstek materii (atomów, cząsteczek, jonów itp.). Masa molowa jest wielkością makroskopową w odróżnieniu od mas atomowych i cząsteczkowych, będących wielkościami mikroskopowymi, a więc odnoszących się do pojedynczych cząstek. Masa molowa jest $6,022 \cdot 10^{23}$ (liczba Avogadro) razy większa od masy atomu lub cząsteczki, bo tyle cząstek znajduje się w jednym molu materii. Liczbową zależność pomiędzy liczbą moli (n), masą (m) i masą molową (M) podaje wzór:

$$n = \frac{m}{M} \quad (2.1)$$

gdzie: n – oznacza liczbę moli, m – masę substancji w gramach, M – masę molową.

Przykład 2. Korzystając z układu okresowego obliczyć w gramach masę $1,5 \cdot 10^{23}$ atomów wapnia.

Rozwiązanie. Masę $1,5 \cdot 10^{23}$ atomów wapnia oblicza się mnożąc tę liczbę przez masę jednego atomu wapnia:

$$m_{\text{Na}} = 1,5 \cdot 10^{23} \cdot 40 \text{ u} = 1,5 \cdot 10^{23} \cdot 40 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} \approx 9,96 \text{ g}$$

Przykład 3. Ile moli stanowi 80 g siarki ?

Rozwiązanie. Liczbę moli n siarki zawartych w masie $m = 80$ g tej substancji obliczyć można z wzoru:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{80 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 2,5 \text{ mola}$$

Przykład 4. Obliczyć ile cząsteczek zawiera 12 g wody.

Rozwiązanie. Znając masę molową wody 18 g/mol, można obliczyć jaką część mola stanowi 12 g wody:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{12 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0,67 \text{ mola}$$

Wykorzystując liczbę Avogadro można obliczyć liczbę cząsteczek zawartych w 0,67 mola wody:

$$n \cdot N_A = 0,67 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 4,03 \cdot 10^{23} \text{ cząsteczek.}$$

Ilościowymi relacjami pomiędzy substancjami ulegającymi reakcjom chemicznym zajmuje się dziedzina chemii zwana **stechiometrią**. Obliczenia stochiometryczne dotyczą składu związków chemicznych oraz stosunków ilościowych panujących między reagentami (substratami i produktami) reakcji. Do obliczeń wykorzystuje się pojęcie mola, liczbę Avogadro, podstawowe prawa stochiometryczne, łącznie z prawami gazowymi a także wzory chemiczne i równania chemiczne.

Podstawowym prawem stochiometrii jest **prawo zachowania masy**. Jego sens sprowadza się do stwierdzenia, iż *suma mas substratów reakcji chemicznej jest równa sumie mas produktów tej reakcji*. Znając ilość jednego z substratów lub produktów reakcji, można na podstawie równania chemicznego obliczyć ilości wszystkich innych substancji biorących udział w reakcji.

Drugim bardzo ważnym prawem jest **prawo stałości składu**, zwanym również **prawem stosunków stałych** (J. L. Prousta) stwierdzające, że stosunek wagowy pierwiastków w określonym związku chemicznym jest stały i niezależny od pochodzenia związku, a także sposobu jego otrzymania. Znajomość tego prawa pozwala, w oparciu o wzór chemiczny obliczyć zawartość procentową poszczególnych pierwiastków w danej substancji, a także ilość składnika w dowolnej masie związku.

Przykład 5. Fosfor reaguje z tlenem w stosunku wagowym 1 : 1,3. Obliczyć ile gramów fosforu ulegnie spaleniowi w naczyniu zamkniętym, w którym znajduje się 10 g fosforu i 8 g tlenu ?

Rozwiązanie. Ponieważ 1 g fosforu reaguje z 1,3 g tlenu, to do całkowitego spalenia 10 g fosforu potrzebne byłoby $10 \cdot 1,3 = 13$ g tlenu. Ponieważ tlenu jest w naczyniu mniej (8 g), więc przereaguje tylko część fosforu o masie m . Można więc zapisać proporcję:

$$1 \text{ g} : 1,3 \text{ g} = m_{\text{fosforu}} : 8 \text{ g}$$

Stąd spaleni ulegnie $m_{\text{fosforu}} = 6,15$ g fosforu, a w naczyniu pozostanie $10 - 6,15 = 3,75$ g niespalonego fosforu.

Stan fizyczny materii w stanie gazowym opisują czynniki zwane parametrami stanu gazu. Czynniki te to ciśnienie (p), objętość (V), temperatura (t - w skali Celsjusza, T - temperatura bezwzględna, gdzie $T = t + 273,15$) oraz skład (np. liczba cząsteczek, stężenie, itp.). Relacje matematyczne pomiędzy parametrami stanu gazowego opisywane są przez prawa gazowe.

W oparciu o prawa gazowe wyprowadzono zależność wiążącą wszystkie parametry określające stan gazowy materii, tzn. podającą związek pomiędzy ciśnieniem, objętością i temperaturą. Zależność ta, znana pod nazwą **równania stanu gazu doskonałego**, najczęściej podawana jest w następującej postaci:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} \quad (2.2)$$

Dolny indeks „o” oznacza **warunki normalne**, a więc ciśnienie $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa (760 mmHg) oraz temperaturę 273,15 K (0 °C).

Fundamentalne **prawo Avogadro** uzasadniające stałość stosunków objętościowych substancji gazowych pozwoliło stwierdzić, że ***pierwiastki w stanie gazowym występują w postaci cząsteczek dwuatomowych*** (wyjątkiem są gazy szlachetne występujące w postaci atomów). Drugi istotny wniosek wynikający z prawa Avogadro dotyczący objętości molowych substancji gazowych dowodzi, że ***objętości jednego mola różnych gazów w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury są takie same***. W warunkach normalnych objętość molowa gazu doskonałego (V_0) wynosi 22,4 dm³. Gazy rzeczywiste wykazują odchylenia od podanej wartości, jednak dla uproszczenia obliczeń można przyjąć, że objętość molowa wszystkich gazów rzeczywistych jest równa objętości molowej gazu doskonałego.

Przykład 6. Jaką objętość w warunkach normalnych zajmuje 8 g tlenu ?

Rozwiązanie. Masa molowa tlenu (cząsteczka dwuatomowa) wynosi 32 g/mol. Stąd 8 g tlenu stanowi $n = m/M = 8 \text{ g} / 32 \text{ g/mol} = 0,25$ mola. Ponieważ 1 mol dowolnego gazu w warunkach normalnych zajmuje 22,4 dm³, to 0,25 mola tlenu zajmuje objętość: $0,25 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 5,6 \text{ dm}^3$.

Przykład 7. Obliczyć masę $2,8 \text{ dm}^3$ gazowego ditlenku siarki SO_2 odmierzonego w warunkach normalnych.

Rozwiązanie. Objętość molowa SO_2 w warunkach normalnych wynosi $22,4 \text{ dm}^3$. Wynika z tego, że $2,8 \text{ dm}^3$ tego gazu stanowi $2,8 \text{ dm}^3 : 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 0,125$ mola. Masa molowa ditlenku siarki wynosi 64 g/mol . A więc masa $0,125$ mola siarkowodoru wynosi:

$$0,125 \text{ mola} \cdot 64 \text{ g/mol} = 8 \text{ g.}$$

Zależność między ciśnieniem gazu (p), jego objętością (V), liczbą moli (n) i temperaturą (T) opisuje **równanie Clapeyrona**, nazywane **prawem gazu doskonałego**:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.3)$$

gdzie R jest uniwersalną stałą, zwaną stałą gazową, której wartość wynosi (wyrażona w jednostkach układu SI) $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

$$R = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0,0224 \text{ m}^3 / \text{mol}}{273,15 \text{ K}} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Przykład 8. Jaka objętość zajmie $0,5$ mola ditlenku węgla pod ciśnieniem $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ i w temperaturze 300 K ?

Rozwiązanie. Objętość gazu można obliczyć przekształcając równania (2.1 i 2.3):

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,5 \text{ mola} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{3 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,15 \text{ dm}^3$$

Przykład 9. Zawartość siarki w siarczanie(VI) dwuwartościowego metalu wynosi $23,5\%$. Obliczyć masę molową metalu i napisać wzór związku.

Rozwiązanie. Wzór siarczany(VI) dwuwartościowego metalu (M) ma postać: MSO_4 , 1 mol jonów SO_4^{2-} ma masę 96 g , masa 1 mola metalu wynosi $m_{\text{metal}} \text{ g}$, a masa 1 mola związku wynosi $(m_{\text{metal}} + 96) \text{ g}$. W tej ilości znajdują się 32 g siarki, która stanowi $23,5\%$. Wszystkie te wielkości można powiązać zależnością:

$$(m_{\text{metal}} + 96) \cdot (23,5/100) = 32$$

Stąd można obliczyć, że $m_{\text{metal}} = 40 \text{ g}$.

Metalem, który ma masę molową 40 g jest wapń, a zatem związek ma wzór CaSO_4 .

Przykład 10. Ile gramów wody znajduje się w 50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?

Rozwiązanie. W jednym molu tego związku znajduje się 5 moli wody. Masa molowa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wynosi 250 g , a masa 1 mola wody 18 g , czyli:

w 250 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ znajduje się $5 \cdot 18 = 90$ g H_2O

a zatem w 50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ znajduje się m g H_2O

Stosunek stechiometryczny jest następujący:

$$250 \text{ g} : 90 \text{ g} = 50 \text{ g} : m_{\text{wody}}$$

Stąd $m_{\text{wody}} = 18$ g, czyli w 25 g uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II) znajduje się 18 g wody.

Przykład 11. W jakiej ilości chalkopiryty zawierającego 90% CuFeS_2 ($\text{CuS} \cdot \text{FeS}$) znajduje się 200 kg miedzi ?

Rozwiązanie. $M_{\text{Cu}} = 63,5$ g/mol, $M_{\text{CuFeS}_2} = 183,5$ g/mol.

Ze stosunku stechiometrycznego wynika, że:

183,5 g CuFeS_2 zawiera 63,5 g Cu

zatem m kg CuFeS_2 zawiera 200 kg Cu

Ze stosunku: $183,5 \text{ g} : 63,5 \text{ g} = m_{\text{minerału}} : 250 \text{ kg}$

obliczyć można $m_{\text{minerału}} = 578$ kg CuFeS_2

578 kg CuFeS_2 stanowi 90% całej ilości złoża ($m_{\text{złoża}}$) zwanego chalkopirytem, czyli

$$(90/100) \cdot m_{\text{złoża}} = 0,9 \cdot m_{\text{złoża}} = 578$$

stąd $m_{\text{złoża}} = 642,2$ kg.

Zatem 200 kg miedzi znajduje się w 642,2 kg chalkopiryty.

Przykład 12. Pewien związek chemiczny zawiera 59% masowych sodu i 41% tlenu. Ustalić wzór chemiczny tego związku, jeżeli jego masa molowa wynosi 78 g/mol.

Rozwiązanie. Biorąc pod uwagę próbkę 100 g związku, masa taka zawiera 59 g sodu i 41 g tlenu. Ilości moli siarki i tlenu wynoszą:

$$59 \text{ g} : 23 \text{ g/mol} = 2,57 \text{ mola atomów sodu}$$

$$41 \text{ g} : 16 \text{ g/mol} = 2,57 \text{ mola atomów tlenu}$$

Stosunek molowy siarki do tlenu wynosi zatem 1 : 1. Wzór empiryczny związku to NaO. Jego masa empiryczna to $M_{\text{emp.}} = 39$ g/mol. Ponieważ masa molowa rzeczywistego związku wynosi 78 g/mol, więc stosunek atomów we wzorze rzeczywistym poszukiwanego związku jest dwukrotnie większy: $(2 \times \text{NaO}) = \text{Na}_2\text{O}_2$.

Przykład 13. Ustalić wzór związku, jeśli jego skład procentowy (wagowy) jest następujący: 26,53% potasu, 35,37% chromu i 38,10% tlenu.

Rozwiązanie. Związek składa się z potasu, chromu i tlenu o nieznanym stosunku molowym poszczególnych składników, co wyraża wzór:



gdzie x, y i z to odpowiednio liczby moli K, Cr i O. Z podanego składu procentowego wynika, że w 100 g związku o wzorze $K_xCr_yO_z$ znajduje się:

26,53 g potasu, czyli $26,53 \text{ g} : 39 \text{ g/mol} = 0,68$ mola atomów K

35,37 g chromu, czyli $35,37 \text{ g} : 52 \text{ g/mol} = 0,68$ mola atomów Cr

38,10 g tlenu, czyli $38,10 \text{ g} : 16 \text{ g/mol} = 2,38$ mola atomów O

Wartości te otrzymane zostały przez podzielenie mas poszczególnych pierwiastków przez ich masy molowe ($n = m/M$). Stosunki molowe w związku o wzorze $K_xCr_yO_z$ są więc następujące:

$$x : y : z = 0,68 : 0,68 : 2,38$$

Po podzieleniu przez najmniejszą liczbę moli (0,68) otrzymuje się:

$$x : y : z = 1 : 1 : 3,5$$

co jest równoważne stosunkowi molowemu: 2 : 2 : 7 (liczby całkowite).

Wzór empiryczny i rzeczywisty poszukiwanej soli to $K_2Cr_2O_7$.

Przykład 14. Przez całkowite spalanie w nadmiarze tlenu 3,84 g związku organicznego otrzymano 5,28 g ditlenku węgla i 4,32 g wody. Wyznaczona masa molowa związku wynosi 32 g/mol. Jaki jest wzór empiryczny i rzeczywisty związku ?

Rozwiązanie. W pierwszym etapie należy obliczyć masy atomów węgla i wodoru zawarte w produktach spalania 3,84 g związku. Ze stosunku stechiometrycznego wynika, że:

44 g CO_2 zawiera 12 g C

a 5,28 g CO_2 zawiera m g C

Z proporcji: $44 \text{ g} : 12 \text{ g} = 5,28 \text{ g} : m_C$

obliczyć można $m_C = 1,44 \text{ g C}$.

Analogicznie: 18 g H_2O zawiera 2 g H

a 4,32 g H_2O zawiera m g H

Z proporcji: $18 \text{ g} : 2 \text{ g} = 4,32 : m_H$

obliczyć można $m_H = 0,48 \text{ g H}$.

Gdyby związek składał się wyłącznie z węgla i wodoru to suma mas tych pierwiastków była równa masie spalanej próbki. Tymczasem suma mas węgla i wodoru wynosi: $1,44 \text{ g} + 0,48 \text{ g} = 1,92 \text{ g}$. Różnicę: $3,84 \text{ g} - 1,92 \text{ g} = 1,92 \text{ g} = m_O$ stanowi tlen. W 3,84 g związku znajduje się:

1,44 g węgla, czyli $1,44 \text{ g} : 12 \text{ g} = 0,12$ mola atomów C

0,48 g wodoru, czyli $0,48 \text{ g} : 1 \text{ g/mol} = 0,48$ mola atomów H

1,92 g tlenu, czyli $1,92 \text{ g} : 16 \text{ g/mol} = 0,12$ mola atomów O

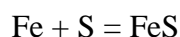
Stosunek liczby moli pierwiastków w badanym związku jest następujący:

$$n_C : n_H : n_O = 0,12 : 0,48 : 0,12 = 1 : 4 : 1$$

Stąd skład związku wyraża wzór empiryczny: CH_4O . Masa empiryczna substancji o takim składzie wynosi $1 \cdot 12 \text{ g} + 4 \cdot 1 \text{ g} + 1 \cdot 16 \text{ g} = 32 \text{ g}$ i jest równa rzeczywistej masie molowej substancji. Tak więc analizowany związek ma wzór rzeczywisty taki sam jak wzór empiryczny: CH_4O lub w innym zapisie CH_3OH .

Przykład 15. Ile gramów FeS otrzymano, jeśli do reakcji użyto 0,2 mola żelaza i 5 g siarki ?

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



wynika, że jeden mol żelaza reaguje z jednym molem siarki. Najpierw należy sprawdzić, czy ilości substratów reakcji (żelazo i siarka) pozostają w stosunku stechiometrycznym, tzn. wynikającym z równania reakcji. Z proporcji:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Fe} \quad \text{reaguje z} \quad 1 \text{ molem, tzn. } 32 \text{ g siarki} \\ \text{a } 0,2 \text{ mola Fe} \quad \text{reaguje z} \quad m \text{ g siarki} \end{array}$$

obliczyć można, iż do całkowitego zużycia żelaza potrzebne jest $m_S = 6,4 \text{ g}$ siarki.

W treści zadania podano, że w układzie reakcyjnym znajduje się tylko 5 g siarki, a więc jest jej za mało, żeby przereagować z całą ilością żelaza. Siarka jest więc w niedomiarze stechiometrycznym. Żelazo natomiast występuje w nadmiarze stechiometrycznym względem siarki. Ilość powstającego produktu jest zawsze determinowana ilością substratu będącego w niedomiarze.

W następnym etapie obliczeń należy więc obliczyć ilość żelaza, które przereaguje z siarką występującą w niedomiarze. Z proporcji:

$$\begin{array}{l} 32 \text{ g S} \quad \text{reaguje z} \quad 56 \text{ g Fe} \\ \text{a } 5 \text{ g S} \quad \text{reaguje z} \quad m \text{ g Fe} \end{array}$$

należy obliczyć liczbę gramów żelaza, która przereaguje z 5 g siarki: $m_{\text{Fe}} = 8,75 \text{ g}$

Z początkowej ilości żelaza równej $0,2 \text{ mola} \cdot 56 \text{ g/mol} = 11,2 \text{ g}$ pozostanie $11,2 - 8,75 = 2,45 \text{ g}$ tego metalu.

Masa produktu reakcji (FeS), zgodnie z prawem zachowania masy) jest równa sumie mas reagujących substratów:

$$m_{\text{FeS}} = m_{\text{Fe}} + m_S = 8,75 \text{ g} + 5 \text{ g} = 13,75 \text{ g}$$

Obliczenia związane z przebiegiem reakcji chemicznych dotyczą często czasu trwania reakcji, wpływu różnych czynników na końcowy skład mieszaniny reakcyjnej oraz jej składu końcowego. Zawartość w tej mieszaninie pożądanego produktu wyznacza nam **wydajność**

reakcji w danych warunkach (η). Określa się ją jako stosunek uzyskanej ilości oczekiwanego produktu (m_{rz} – masa rzeczywista) do ilości teoretycznie możliwej do otrzymania (m_t – masa teoretyczna) obliczonej na podstawie zbilansowanego równania reakcji. Wydajność podaje się w procentach i oblicza z wzoru:

$$\eta = \frac{m_{rz}}{m_t} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

Przykład 16. Obliczyć wydajność reakcji otrzymywania żelaza, jeżeli z 400 kg Fe_2O_3 uzyskano 220 kg żelaza w reakcji opisanej równaniem: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} = 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$.

Rozwiązanie. $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$ a $M_{\text{tlenku żelaza}} = 160 \text{ g/mol}$. Z równania reakcji wynika, że:

z 160 g Fe_2O_3 powinno powstać $2 \cdot 56 \text{ g Fe}$

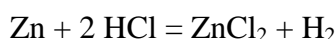
a więc z 400 kg Fe_2O_3 powinno powstać $m \text{ kg Fe}$

Obliczona stąd wartość $m_{\text{Fe}} = 280 \text{ kg}$ stanowi masę teoretyczną. Masa rzeczywista (220 kg) jest mniejsza od masy teoretycznej, stąd wydajność reakcji wyrażona w procentach wynosi:

$$\eta = (220/280) \cdot 100\% = 78,6\%$$

Przykład 17. Pod wpływem działania kwasu solnego na 14,2 g mosiądzu (stop miedzi z cynkiem) zebrano w warunkach normalnych 3,4 dm³ wodoru. Obliczyć skład procentowy stopu.

Rozwiązanie. Z położenia miedzi w szeregu elektrochemicznym (rozdział 10) wynika, że metal ten nie reaguje z kwasami beztlenowymi. Stąd wniosek, że zebrany wodór powstał wyłącznie wskutek reakcji cynku z kwasem solnym,



Na podstawie znajomości objętości molowej gazów w warunkach normalnych należy obliczyć objętość wydzielonego wodoru:

22,4 dm³ H_2 odpowiada 1 molowi H_2

a 3,4 dm³ H_2 odpowiada n molom H_2

Stąd $n_{\text{wodoru}} = 0,15 \text{ mola}$.

Z równania reakcji wynika, że z 1 mola cynku powstaje 1 mol wodoru, a więc wydzielenie 0,15 mola wodoru odpowiada tej samej ilości moli cynku. Po uwzględnieniu masy molowej cynku (65,5 g/mol) uzyskana masa cynku wynosi: $m = n \cdot M = 0,15 \cdot 65,5 = 9,83 \text{ g cynku}$.

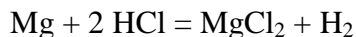
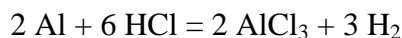
Zawartość procentowa (wagowa) cynku w mosiądzu wynosi więc:

$$\% m_{\text{Zn}} = \frac{9,83 \text{ g}}{14,2 \text{ g}} \cdot 100\% = 69,2\%$$

Mosiądz składa się więc z 69,2% cynku i 30,8 % z miedzi.

Przykład 18. W kwasie solnym roztworzono 10,2 g stopu glinu z magnezem. Podczas reakcji wydzielono się 0,5 mola wodoru. Obliczyć skład procentowy stopu.

Rozwiązanie. W czasie roztwarzania stopu zachodzą reakcje:



Stop składa się z n_{Al} moli glinu i n_{Mg} moli magnezu. 2 mole Al powodują wydzielenie 3 moli H_2 , a w reakcji 1 mola Mg z kwasem powstaje 1 mol H_2 . $M_{\text{Mg}} = 24 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g/mol}$. Liczbę moli danej substancji oblicza się dzieląc masę tej substancji przez jej masę molową, czyli:

$$n = m/M, \quad \text{stad} \quad m = n \cdot M$$

Tak więc masa glinu w stopie:

$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot 27 \text{ g}, \quad \text{a magnezu} \quad m_{\text{Mg}} = n_{\text{Mg}} \cdot 24 \text{ g}$$

Stąd masa stopu: $n_{\text{Al}} \cdot 27 \text{ g} + n_{\text{Mg}} \cdot 24 \text{ g} = 10,2 \text{ g}$

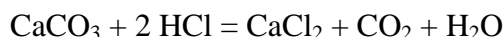
a liczba moli wodoru: $1,5 n_{\text{Al}} + n_{\text{Mg}} = 0,5$

Rozwiązanie tego układu równań daje wartości: $n_{\text{Al}} = 0,2$ i $n_{\text{Mg}} = 0,2$

Oznacza to, że w skład stopu wchodzi: 0,2 mola $\cdot 27 \text{ g/mol} = 5,4 \text{ g}$ glinu i 0,2 mola $\cdot 24 \text{ g/mol} = 4,8 \text{ g}$ magnezu. Glin w stopie stanowi $(5,4/10,2) \cdot 100 = 53\%$, a magnez stanowi resztę, czyli 47%.

Przykład 19. Na 16 g kalcytu zawierającego węglan wapnia podziałano nadmiarem kwasu solnego i otrzymano w warunkach normalnych 2,24 dm³ ditlenku węgla. Obliczyć ile procent CaCO_3 zawierał minerał.

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



wynika, że 1 mol $\text{CaCO}_3 = M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g/mol}$ powoduje wydzielenie 1 mola, czyli 22,4 dm³, ditlenku węgla. Natomiast ilość CaCO_3 ($m_{\text{węglanu}}$) potrzebną do uzyskania 2,24 dm³ obliczyć można z proporcji:

$$\text{ze } 100 \text{ g } \text{CaCO}_3 \quad \text{otrzymuje się } 22,4 \text{ dm}^3 \text{ CO}_2$$

$$\text{a z } m_{\text{węglanu}} \text{ g } \text{CaCO}_3 \quad \text{otrzymuje się } 2,24 \text{ dm}^3 \text{ CO}_2$$

Stąd $m_{\text{węglanu}} = 10 \text{ g}$.

Zawartość % CaCO_3 w kalcycie oblicza się z zależności:

$$\% m_{\text{węglanu}} = (10/16) \cdot 100\% = 62,5\%.$$

PYTANIA I ZADANIA

1. Obliczyć bezwzględną masę: a) 1 atomu azotu ^{14}N b) 1 cząsteczki SO_3 .
2. Obliczyć względne masy cząsteczkowe związków, których pojedyncze cząsteczki posiadają następujące masy: a) $2,83 \cdot 10^{-23}$ g; b) $13,23 \cdot 10^{-23}$ g.
3. W ciągu roku w dużym mieście powstaje $9 \cdot 10^6$ kg tlenku węgla(II), który jest jednym z najbardziej toksycznych składników spalin samochodowych. Obliczyć, ile moli stanowi ta ilość gazu ?
4. Próbką o masie 50 mg zawiera 26,7 mg aspiryny $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ wchodzącej w skład leków przeciwbólowych. Obliczyć, ile gramów węgla znajduje się w pastylce o masie 0,4 g ?
5. Obliczyć ile: a) cząsteczek, b) atomów, c) moli atomów tlenu, d) atomów tlenu, e) gramów tlenu, f) atomów siarki, g) moli atomów azotu stanowią 3 mole SO_2 ?
6. Obliczyć ile atomów znajduje się w 100 g Na_2SO_4 ?
7. Obliczyć ile jonów potasu zawiera 0,5 mola K_3PO_4 ?
8. Obliczyć ile moli jonów wapnia i ile atomów wodoru zawiera 131,4 g uwodnionego chlorku wapnia $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? Ile cząsteczek wody znajduje się w tej masie związku ?
9. Samiczki wielu insektów wydzielają przyciągające samczyki feromony o wzorze sumarycznym $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$. Reakcja samczyka następuje po wchłonięciu $1 \cdot 10^{-12}$ g feromonu. Obliczyć ile cząsteczek feromonu zawiera taka dawka?
10. Benzoesan sodu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) jest często stosowany jako środek konserwujący (E211) w ilości 0,15 g na 1 kg produktu. Obliczyć liczbę cząsteczek tego związku w 250 g soku owocowego.
11. Paracetamol ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$) w postaci syropu zawiera 120 mg leku w 5 ml syropu. Obliczyć liczbę cząsteczek tego leku zawartą w 100 cm^3 syropu.
12. Jaka liczba cząsteczek wody znajduje się w 60 g uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?
13. Lit reaguje z tlenem w stosunku masowym jak 0,87 : 1. Obliczyć ile gramów tlenu litu powstanie po całkowitym spalaniu 2,32 g litu ?
14. Obliczyć masę oraz liczbę cząsteczek w próbce tlenu o objętości 40 dm^3 w $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^6$ Pa.
15. Obliczyć jaką objętość w warunkach normalnych zajmuje mieszanina zawierająca 16 g tlenu, 69 g NO_2 i 10 g neonu.
16. Pewien węglan o masie molowej 84 g/mol zawiera 57% masowych tlenu. Wyznaczyć

masę molową i wartościowość metalu wchodzącego w skład węglanu.

17. Obliczyć masę żelaza zawartą w 2 tonach rudy o zawartości 75% $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.
18. Z jakiej ilości rudy zawierającej 90% ZnCO_3 można otrzymać 50 kg cynku ?
19. Z 20 g stopu, złożonego z trzech metali: Cu, Zn i Ni, otrzymano 10,14 g ZnS i 5,08 g NiO . Obliczyć skład procentowy stopu.
20. Azotan(V) amonu w podwyższonej temperaturze rozkłada się do N_2O i wody. Ile moli N_2O można otrzymać z 16 g tego azotanu ?
21. Obliczyć zawartość procentową sodu w mieszaninie złożonej z równych części:
 - a) wagowych, b) molowych, NaCl i Na_2SO_4 .
22. Wyznaczyć wzory empiryczne związków o podanym składzie procentowym:
 - a) 30,43% azotu, 69,57% tlenu
 - b) 15,79% glinu, 28,07% siarki, 56,14% tlenu
 - c) 28,25% potasu, 25,64% chloru, 46,11% tlenu
 - d) 6,10% H, 21,20% N, 24,26% S, 48,44% O
 - e) 90,66% Pb, 9,34% O
23. Analiza związku chemicznego wykazała, że na 3 części wagowe węgla przypada 0,5 części wagowej wodoru i 4 części wagowe tlenu. W 0,2 g związku znajduje się $6,68 \cdot 10^{20}$ cząsteczek. Ustalić wzór empiryczny i rzeczywisty związku.
24. Ile atomów węgla wchodzi w skład cząsteczki jednokarboksylowego kwasu organicznego o masie molowej 60 g/mol, w którym węgiel stanowi 40% masy ? Jaki wzór ma ten kwas ?
25. Ile dm^3 wodoru powstanie w warunkach normalnych po rozтворzeniu w kwasie solnym mieszaniny zawierającej 1 mol Zn, 1 mol Mg i 2 mole Al ?
26. Podczas redukcji wodorem tlenku ołowiu(IV) otrzymano 0,75 mola metalicznego ołowiu. Na podstawie równania reakcji obliczyć ile gramów pary wodnej powstało w tej reakcji.
27. Po zmieszaniu 150 g NH_4Cl z 126 g CaO całość ogrzewano aż do zakończenia reakcji:
$$2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaO} = 2 \text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
Obliczyć wagowy skład mieszaniny po zakończeniu reakcji.
28. Glicynę można otrzymać z kwasu chlorooctowego i amoniaku według reakcji:
$$\text{ClCH}_2\text{COOH} + 2 \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}.$$
Ile gramów glicyny powstanie z 50 g kwasu chlorooctowego, jeżeli wydajność reakcji wynosi 80% ?
29. Z jaką wydajnością przebiega reakcja:
$$\text{HCOOK} + \text{HCl} = \text{HCOOH} + \text{KCl}$$
jeżeli z 4,2 g HCOOK powstaje 0,035 mola kwasu mrówkowego ?

30. Ile gramów etanolu można otrzymać przez całkowitą fermentację 0,5 kg glukozy, jeżeli zachodząca reakcja przebiega z wydajnością 75% zgodnie z zapisem:



31. 15 gramów węgla wapnia prażono w otwartym naczyniu. Po pewnym czasie stwierdzono, że masa substancji w tym naczyniu wynosi 10,6 g. Obliczyć, ile gramów CaCO_3 uległo rozkładowi ?
32. Do kwasu solnego wrzucono 5 g stopu składającego się z żelaza, cynku i miedzi. W wyniku reakcji uzyskano $0,9 \text{ dm}^3$ wodoru, którą to objętość zmierzono w warunkach normalnych. Masa nieroztworzonej w kwasie pozostałości wynosiła 2 g. Obliczyć skład procentowy stopu.

Rozdział 3

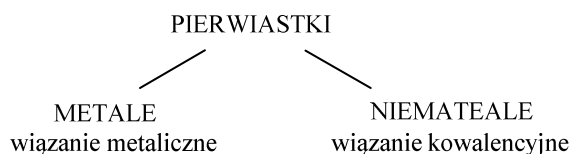
WIĄZANIA CHEMICZNE

Bez znajomości specyfiki oddziaływań atomów w związkach chemicznych, trudno jest wyjaśnić budowę, sposób i mechanizm powstawania a także ich skład. Jeśli łączeni się atomów w cząsteczki towarzyszy wydzielanie się energii, oznacza to, że między atomami wytwarza się **wiązanie chemiczne**. W ten sposób powstająca cząsteczka ma energię niższą od energii tworzących ją atomów. Jeśli cząsteczkę potraktować jako zbiór ładunków elektrycznych, których nośnikami są elektrony i jądra, wówczas zgodnie z prawem Coulomba siła oddziaływania F przeciwnie naładowanych cząstek o ładunkach q_1 i q_2 jest wprost proporcjonalna do iloczynu ich ładunku i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości r :

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (3.1)$$

Kiedy zatem atomy dwóch różnych pierwiastków znajdą się w polu wzajemnych oddziaływań, wówczas na elektron pierwszego atomu będzie działać ładunek jądra drugiego atomu i odwrotnie. Jeśli to oddziaływanie jest silniejsze niż oddziaływanie z własnym jądrem, wówczas jego wynikiem będzie obniżenie energii potencjalnej elektronu i utworzenie wiązania. Towarzyszący temu efekt energetyczny wyrażany w kJ/mol wskazuje, że przyciąganiu jednego elektronu przez dwa protony towarzyszy obniżenie energii powstającego układu o zadaną wartość. Tworzenie się wiązań chemicznych można również wyjaśnić dążeniem atomów do uzyskania konfiguracji elektronowej najbliższego dla danego pierwiastka gazu szlachetnego (*dublet* lub *oktet elektronowy*), przy czym spełnienie tej reguły nie jest warunkiem koniecznym, lecz ogólną tendencją.

Wiązania występują nie tylko w związkach chemicznych. Niektóre pierwiastki w stanie wolnym (z wyjątkiem gazów szlachetnych) stanowią zbiory atomów uporządkowanych zgodnie ze strukturą ich sieci krystalicznych, w których połączone są ze sobą wiązaniami chemicznymi:



Charakter wiązania chemicznego zależy od wielu czynników, które są charakterystyczne dla

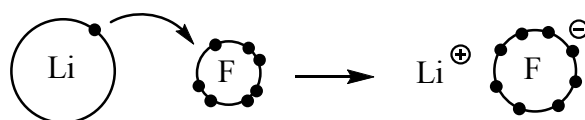
danego pierwiastka. Do najważniejszych należą rozmiary atomów, wielkość ładunku jądra czy konfiguracja elektronowa. Oznacza to, że z powodu znacznego zróżnicowania wiązania chemicznego, podział na typy wiązań ma raczej charakter formalny i nie ma wyraźnej granicy pomiędzy poszczególnymi ich rodzajami.

Na poziomie atomowym można odróżnić metal od niemetalu na podstawie ich właściwości, które wynikają z położenia tych pierwiastków w układzie okresowym (z lewa na prawo i z dołu do góry charakter metaliczny pierwiastków maleje przy wzroście właściwości niemetalicznych). W wyniku trzech sposobów, w jaki oba te rodzaje pierwiastków mogą łączyć się ze sobą tworząc związek chemiczny, można wyróżnić trzy podstawowe typy wiązań chemicznych:

- a) wiązanie jonowe (metal + niemetal)
- b) wiązanie metaliczne (metal + metal)
- c) wiązanie kowalencyjne (niemetal + niemetal)
 - niespolaryzowane
 - spolaryzowane
 - koordynacyjne.

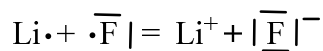
Wiązanie jonowe

Dwa atomy o znacznej różnicy elektroujemności mogą uzyskać trwałą konfigurację na skutek utworzenia heteropolarnego **wiązania jonowego**. Jego istota polega na przekazaniu przez pierwiastek mniej elektroujemny jednego lub kilku elektronów walencyjnych atomowi pierwiastka bardziej elektroujemnego. Podczas tworzenia wiązania jonowego musi być spełniona zasada, że liczba elektronów oddanych przez atom pierwiastka mniej elektroujemnego jest równa liczbie elektronów pobranych przez atom pierwiastka bardziej elektroujemnego.



Stąd ilościowe stosunki reagujących ze sobą atomów zależą zarówno od liczby elektronów walencyjnych pierwiastka mniej elektroujemnego, jak i od liczby elektronów, które atom pierwiastka bardziej elektroujemnego może przyjąć, aby uzyskać trwałą konfigurację elektronową. Atom litu (Li) posiada konfigurację elektronową $1s^2 2s^1$, a atom fluoru (F) $1s^2 2s^2 2p^5$. Reakcja pomiędzy tymi pierwiastkami polega na oddaniu jednego elektronu przez atom Li i pobraniu go przez elektroujemny atom F, w wyniku czego powstaje kation Li^+ i anion F^- ,

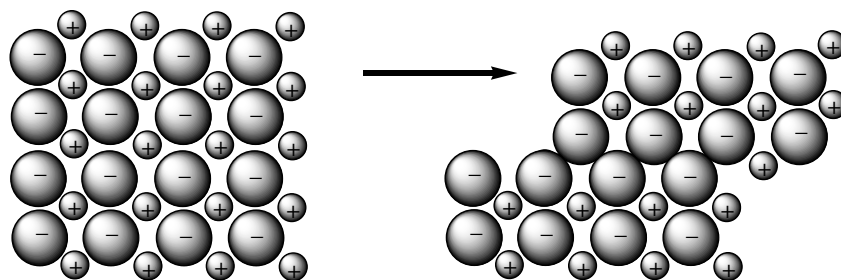
przy czym każdy z jonów osiąga konfigurację najbliższego mu gazu szlachetnego, czyli odpowiednio helu $[\text{He}] \equiv 1s^2$ i neonu $[\text{Ne}] \equiv 1s^2 2s^2 2p^6$. Ponieważ jony litu i fluoru osiągają trwałą konfigurację gazu szlachetnego, proces jest korzystny energetycznie a utworzone jony, dodatni i ujemny, przyciągają się dzięki działaniu sił elektrostatycznych. Można to przedstawić graficznie, uwzględniając jedynie elektrony walencyjne:



Aby opisać tworzenie się wiązania jonowego zwykle bierzemy pod uwagę pojedyncze jony metalu i niemetalu. Jednak istotą wiązania jonowego jest oddziaływanie elektrostatyczne jakie ma miejsce w jonowej sieci krystalicznej, w której każdy dodatnio naładowany jon (kation) otoczony jest przez pewną ilość ujemnie naładowanych jonów (anionów) i odwrotnie. Ściśle określona struktura sieci krystalicznej powoduje, że **wiązanie jonowe nie ma charakteru kierunkowego**, ponieważ nie łączy tylko dwóch różnoimiennych jonów. Wzór chemiczny substancji jonowej, np. chlorku sodu NaCl, ma **charakter wzoru empirycznego**, określającego jedynie wzajemny stosunek jonów w oparciu o bilans ładunku.

Duża różnica elektroujemności cechuje pary pierwiastków, z których pierwszy należy do grupy litowców lub berylowców (z wyjątkiem berylu) a drugi do tlenowców lub fluorowców, np. KF, CsBr, CaCl₂, Na₂S, BaO itp. Ponadto wiązania jonowe występują w tlenkach niektórych innych metali, w wodorotlenkach, np. NaOH zbudowany jest z jonów Na⁺ i OH⁻ oraz w większości dobrze rozpuszczalnych soli, np. K₂SO₄ składa się z kationów potasu K⁺ i anionów siarczanowych SO₄²⁻.

Rodzaj wiązania chemicznego, jaki występuje między atomami tworzącymi je pierwiastków ma decydujący wpływ na ich właściwości. W normalnych warunkach kryształy jonowe są ciałami stałymi, twardymi, o stosunkowo wysokich temperaturach topnienia i wrzenia, będących wynikiem występowania silnych przestrzennych oddziaływań o charakterze elektrostatycznego przyciągania między jonami.



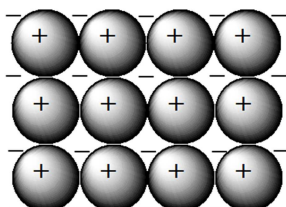
Ich pozycja w kryształce jest ściśle określona (działanie sił przyciągania), a każda zmiana położenia jonów powoduje niewielkie przemieszczenie warstw w sieci krystalicznej. Pojawianie się silnych sił odpychających na skutek zbliżenia do siebie jednoimiennych jonów

niszczy strukturę sieci czym można wyjaśnić kruchość krystalicznych związków jonowych.

Związki jonowe nie przewodzą prądu w stanie stałym, ponieważ jony w sieci krystalicznej ciała stałego są unieruchomione, przez co nie mogą przenosić ładunku elektrycznego. Po stopieniu część z nich (lub po rozpuszczeniu w polarnym rozpuszczalniku wszystkie) uzyskuje zdolność do poruszania się „wewnątrz struktury” i tym samym zdolność do przewodzenia elektryczności. Ważną cechą substancji jonowych jest zdolność do rozpuszczania w rozpuszczalnikach polarnych, w których dochodzi do **dysocjacji**, czyli rozpadu na pojedyncze jony.

Wiązanie metaliczne

Metale stanowią grupę pierwiastków chemicznych, których atomy na zewnętrznych powłokach posiadają zazwyczaj nie więcej niż 4 elektrony. Metale wykazują dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne, które ze wzrostem temperatury maleje. Wskazuje to na obecność w strukturze metalu swobodnych elektronów odpowiedzialnych za przenoszenie ładunku. Elektrony walencyjne wszystkich atomów są „zdelokalizowane”, stanowią wspólną „chmurę ładunku ujemnego”, otaczającą dodatnie „zręby atomowe”. Ta chmura elektronowa, zwana „gazem elektronowym Fermiego”, przenika cały kryształ (w 1 cm^3 metalu znajduje się około 10^{23} swobodnych elektronów) i zapewnia kryształom metalicznym przewodnictwo elektroniczne i plastyczność, której nie mają kryształy jonowe.



W stosunkowo dużych atomach metalu niewielka liczba elektronów walencyjnych jest silnie ekranowana przez elektrony powłok wewnętrznych. Ze względu na niskie wartości energii jonizacji (EJ), elektrony walencyjne są luźno związane, jednak nie ulegają oderwaniu (stosunkowo niskie ujemne wartości elektropowinowactwa). Dzięki temu elektrony zewnętrzne są „uwspólniane”, ale w sposób nie prowadzący do utworzenia wiązania kowalencyjnego. W najprostszym modelu **wiązania metalicznego** elektrony są zdelokalizowane (w przeciwieństwie do zlokalizowanych elektronów w wiązaniu kowalencyjnym) i poruszają się swobodnie w całej objętości sieci metalicznej. To elektrostatyczne oddziaływanie „morza” elektronów z „wyspami” dodatnich rdzeni atomowych będzie tym silniejsze im większy będzie ładunek rdzenia i większa gęstość elektronowa chmury ładunku ujemnego. W węzłach takiej metalicznej sieci występują dodatnio naładowane kationy metalu, których pozycja może z

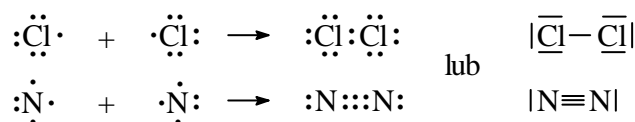
łatwością ulegać zmianie, co wpływa na właściwości fizyczne metali.

Wysokie temperatury topnienia większości metali są wynikiem trudności w pokonaniu sił przyciągania pomiędzy dodatnim rdzeniem metalu a elektronami swobodnymi. Zmniejszanie się temperatury topnienia ze wzrostem rozmiarów atomów jest wynikiem zwiększania odległości pomiędzy atomami w sieci krystalicznej metali i ich słabszego wzajemnego oddziaływania. Wzrost temperatury topnienia w okresach związany jest ze zmniejszaniem się rozmiarów atomów i wzrostem ładunku rdzenia metalu, co powoduje silniejsze przyciąganie pomiędzy atomami. Zgodnie z zasadą kierunkowości wiązania przy tworzeniu wiązania chemicznego atomy rozmieszczają się w przestrzeni w sposób, któremu towarzyszy *maksymalne przenikanie* powłok elektronowych atomów. Jednododatnie rdzenie atomowe są miękkie i plastyczne z powodu *bezkierunkowości* wiązania metalicznego, które umożliwia poruszanie się „wysp” rdzeni metalu w „morzu” elektronów bez naruszenia sił przyciągania. Swobodne elektrony są ruchliwe, kierunek sił przyciągania między nimi a rdzeniem metalu ulega ciągłym zmianom co powoduje, że żadne odkształcenie metalu nie niszczy wiązania metalicznego.

Wiązanie kowalencyjne

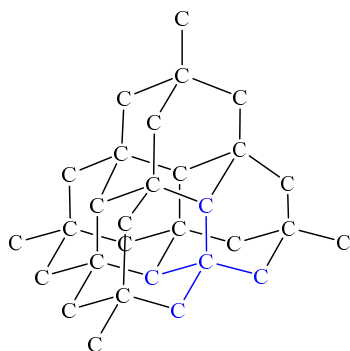
Niemetale stanowią grupę pierwiastków chemicznych, których atomy na zewnętrznych powłokach posiadają zazwyczaj co najmniej 4 elektrony. W tej sytuacji przyłączenie brakujących elektronów jest tym łatwiejsze im mniejsza ich ilość stanowi uzupełnienie pełnego oktetu lub dubletu. W przypadku fluorowców i wodoru – liczba brakujących elektronów wynosi 1, a jej wartość rośnie przesuwając się w okresach w lewo. W przypadku trudności uzyskania elektronu takim sposobem, atomy niektórych pierwiastków uwspólniają elektrony dostarczając jednakowej liczby niesparowanych elektronów do wspólnego użytku. Utworzenie wspólnej pary elektronowej przez dwa elektrony, z których każdy pochodzi od innego atomu prowadzi do powstania **wiązania kowalencyjnego**. Wspólna para elektronowa łącząca dwa atomy stanowi teraz **wiążącą parę elektronową**. Jeśli wiązanie kowalencyjne powstaje pomiędzy atomami tego samego pierwiastka niemetalicznego, to wspólna para elektronowa należy w jednakowym stopniu do każdego z nich. Czasami ten rodzaj wiązania nazywany jest wiązaniem kowalencyjnym czystym (niespolaryzowanym). Występuje więc ono w *cząsteczkach homojądrowych*, np. w H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , S_8 , P_4 .

Uwspólnienie pary elektronowej pomiędzy atomami może prowadzić do utworzenia cząsteczki dwuatomowej. W taki sposób łączą się na przykład dwa atomy chloru ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) lub dwa atomy azotu ($1s^2 2s^2 2p^3$):

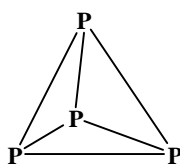


W pierwszym przypadku, pomiędzy atomami chloru powstaje wiązanie pojedyncze, gdyż obu atomom do uzyskania trwałej konfiguracji oktetu potrzebny jest jeden elektron. Atom azotu należący do 15 grupy układu okresowego musi przyjąć aż trzy elektrony, aby uzyskać trwały oktet. Oznacza to, że pomiędzy atomami azotu w dwuatomowej cząsteczce azotu tworzy się wiązanie potrójne. Liczba wiązań jest równa liczbie niesparowanych elektronów w atomie azotu, co oznacza, że azot jest trójwartościowy. Zwykle, każdą wspólną parę elektronową oznacza się za pomocą poziomej kreski „-” łączącej symbole pierwiastków, a każdą parę elektronów nie zaangażowaną w tworzenie wiązania, tzw. *wolną parę elektronową* oznacza się kreską przylegającą do symbolu pierwiastka.

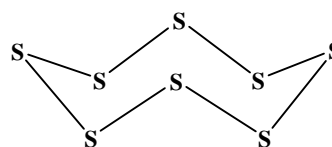
Utworzenie między atomami wiązań wielokrotnych nie jest jedynym sposobem uzyskania konfiguracji gazu szlachetnego. Atomy niektórych pierwiastków mogą współlniać elektrony nie tylko z jednym atomem, ale i z kilkoma. W przypadku siarki, której cząsteczki tworzą ośmioczłonowe pierścienie jeden atom siarki współlnia elektrony z dwoma sąsiednimi atomami tworząc cząsteczki S₈. Jedna z odmian alotropowych fosforu posiada budowę czteroczłonowych tetraedrów, w których narożach znajdują się atomy fosforu. W ten sposób każdy z atomów współlnia wiązania z trzema najbliższymi sąsiadami.



diamant



fosfor biały P₄



siarka ortorombowa S₈

W niektórych substancjach wiązania atomowe rozciągają się na całą sieć kowalencyjną z utworzeniem tzw. *cząsteczek olbrzymów* – przykładami są diament czy krzem.

Związki kowalencyjne występują we wszystkich trzech stanach skupienia, z których każdy charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizycznymi. Występowanie substancji w postaci małych, dwuatomowych cząsteczek sprawia, że są one w temperaturze pokojowej gazami, a pomiędzy nimi występują słabe oddziaływania zwane *siłami van der Waalsa*. Związki te mają niskie temperatury topnienia i wrzenia, a procesy topnienia i wrzenia pocią-

gają za sobą jedynie przerwanie słabych sił przyciągania istniejącymi pomiędzy cząsteczkami, nie powodując jednak zrywania wiązań pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę. Występowanie substancji chemicznych w postaci rozbudowanych struktur jest powodem stanu skupienia m. in. siarki i węgla, które w temperaturze pokojowej są krystalicznymi ciałami stałymi o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Wiązanie kowalencyjne występujące pomiędzy ich atomami ma charakter **kierunkowy**, a wspólne pary elektronowe powodują wzrost trwałości tworzących się cząsteczek.

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

W większości związków nieorganicznych wiązania kowalencyjne łączą atomy różnych pierwiastków, a wspólna para elektronowa jest przesunięta w kierunku tego atomu, który ją silniej przyciąga. Ta zdolność charakteryzuje atomy pierwiastków różniących się elektroujemnością (χ), a jej różnica ($\Delta\chi$) pomiędzy atomami pierwiastków tworzących wiązanie stanowi kryterium jego rodzaju:

- jeśli $\Delta\chi = 0$ to wiązanie jest wiązaniem kowalencyjnym,
- jeśli $0 < \Delta\chi < 1,7$ to wiązanie kowalencyjne jest spolaryzowane,
- jeśli $\Delta\chi \geq 1,7$ to wiązanie ma charakter jonowy.

Tak jak właściwości pierwiastków chemicznych, które zmieniają się w sposób płynny, tak nie ma wyraźnych granic pomiędzy różnymi rodzajami wiązań. Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane ma charakter pośredni pomiędzy wiązaniem jonowym a kowalencyjnym homojądrowym. Właściwości fizykochemiczne związków z wiązaniami kowalencyjnymi spolaryzowanymi zależą od procentowego udziału wiązania jonowego.

Przybliżoną zależność procentowego udziału wiązania jonowego od różnicy elektroujemności pierwiastków przedstawia poniższe zestawienie.

Różnica elektroujemności ($\Delta\chi$)	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,8	3,0
% wiązania jonowego	4	9	15	22	30	39	47	51	55	63	70	76	86	89

Polarność

Obok stopnia jonowości wiązania, o właściwościach chemicznych związków decyduje geometria cząsteczek. W wyniku różnicy elektroujemności, na atomie o większej elektroujemności pojawia się pewien cząstkowy ładunek ujemny (δ^-), a na mniej elektroujemnym cząstkowy ładunek dodatni (δ^+). Powstająca w ten sposób cząsteczka z wyróżnionymi biegunami dodatnim i ujemnym nazywa się *dipolem*. Dwuatomowe cząsteczki z wiązaniem

kowalencyjnym spolaryzowanym są dipolami, a cząsteczki wieloatomowe mogą być dipolami w przypadku niesymetrycznego rozmieszczenia wiązań w przestrzeni.

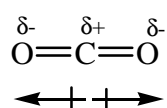
Cząsteczka	Różnica elektroujemności ($\Delta\chi$)	Moment dipolowy μ [D]
$\text{Cl}_{2(g)}$	0	0
$\text{HF}_{(g)}$	1,9	1,82
$\text{LiF}_{(g)}$	3,0	6,33

Do ilościowego opisu polarności wiązania, podobnie jak i polarności cząsteczki służy moment dipolowy (μ), którego wartość jest zależna od wielkości ładunku dodatniego (lub odpowiadającego mu ładunku ujemnego) i odległości między tymi ładunkami. Im ładunek większy i im większa odległość między nimi, tym większy moment dipolowy, i tym bardziej polarna cząsteczka. **Moment dipolowy** (μ), jest równy iloczynowi bezwzględnej wartości ładunku elektrycznego (q) na jednym z biegunów dipola i odległości (l) między biegunami:

$$\mu = q \cdot l \quad (3.2)$$

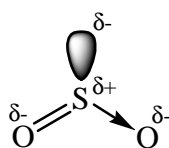
Jednostką momentu dipolowego w układzie SI jest *kulombometr* [Cm], jednak dotychczas powszechnie stosowaną jednostką jest *debaj* [D], $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$.

Moment dipolowy jest wektorem, a wszystkie cząsteczki *homojądrowe* (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 itp.) posiadają zerową wartość $\mu = 0$, co świadczy o symetrycznym rozmieszczeniu ładunku wiążących par elektronowych, zgodnie z teorią wiązania atomowego. Moment dipolowy cząsteczki wieloatomowej stanowi sumę wektorów momentów dipolowych wszystkich wiązań i niewiążących par elektronowych obecnych w cząsteczce. Przykładowo, trójatomowa cząsteczka CO_2 jest symetryczną cząsteczką liniową:



Mimo silnej polaryzacji wiązania C–O ($\mu = 2,7 \text{ D}$), wzajemna kompensacja momentów dipolowych obu wiązań (dodawanie wektorów o przeciwnych zwrotach) powoduje, że cząsteczka CO_2 jest niepolarna.

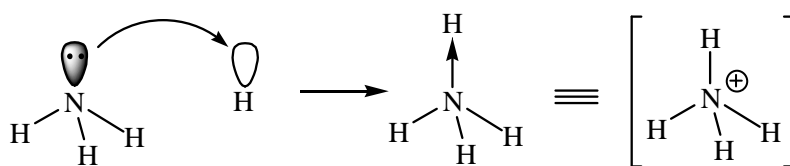
Na wielkość momentu dipolowego cząsteczki wywierają duży wpływ elektrony niewiążących par elektronowych. Dla przykładu trójatomowa cząsteczka SO_2 posiada nieliniową strukturę, spowodowaną obecnością wolnej pary elektronowej na atomie siarki:



Cząsteczka SO_2 jest polarna, gdyż wektory momentów dipolowych wiązań i wolnej pary elektronowej nie „zerują się” ($\mu \neq 0$), nawet przy zgodnych kierunkach wszystkich trzech wektorów. Wolna para elektronowa posiada inną wartość momentu dipolowego niż moment dipolowy obu wiązań S–O, co w konsekwencji prowadzi do $\mu = 1,60$ D. Jak widać z przytoczonych przykładów, istnieje korelacja między symetrią cząsteczki, a jej polarnością. Cząsteczki o wysokiej symetrii są niepolarne i charakteryzują się zerową wartością momentu dipolowego.

Typ cząsteczki	Budowa	Polarność
$\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{N}_2$	liniowa	niepolarna
HCl, CO	liniowa	polarna
$\text{CO}_2, \text{BeCl}_2$	liniowa	niepolarna
$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{NO}_2$	kątowa	polarna
NH_3	piramida trygonalna	polarna
BCl_3	trygonalna	niepolarna
$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$	tetraedryczna	niepolarna

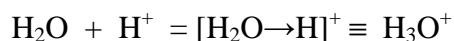
Obok uwspólnienia pary elektronów, z których każdy pochodzi równocześnie od obu atomów, w związkach chemicznych możliwy jest jeszcze jeden sposób utworzenia wiązania kowalencyjnego. Polega on na uwspólnieniu pary elektronów, która pochodzi tylko od jednego z atomów, nazywanego *donorem pary elektronowej*. Atom drugiego pierwiastka, nazywany *akceptorem*, uzupełnia własną powłokę walencyjną elektronami *donora*. Taki sposób oddziaływania *donorowo-akceptorowego* prowadzi do utworzenia **wiązania koordynacyjnego**. Wiązanie to dla odróżnienia oznaczane jest za pomocą strzałki o zwrocie skierowanym w kierunku akceptora pary elektronowej. Przykładem związku, w którym występuje wiązanie koordynacyjne jest kation amoniowy NH_4^+ czy kation hydroksoniowy H_3O^+ . Atom azotu posiadający 5 elektronów walencyjnych, do utworzenia trzech wiązań z atomami wodoru (cząsteczka NH_3) wykorzystuje 3 elektrony, które uwspólnia z trzema elektronami trzech atomów wodoru, tworząc trzy kowalencyjne spolaryzowane wiązania. Pozostała wolna para elektronowa azotu zostaje przekazana do kationu H^+ (protonu) dysponującym pustym orbitalem, czyli tzw. *luką elektronową*:



Tak więc cząsteczka amoniaku jest *donorem* pary elektronowej a proton H^+ jej *akceptorem*:



Podobnie w przypadku tworzenia kationu hydroksoniowego H_3O^+ , który powstaje podczas hydratacji jonu wodorowego H^+ w roztworach wodnych. W jonie hydroksoniowym atom tlenu jest donorem pary elektronowej, a kation wodoru jej akceptorem:



Mimo iż w omawianych przykładach jedno z wiązań różni się sposobem tworzenia, to w konsekwencji, w powstałych jonach, wszystkie wiązania N–H w cząsteczce kationu amoniowego (czy O–H w cząsteczce kationu hydroksoniowego) mają taką samą długość i wielkość kąta walencyjnego.

Wiązanie koordynacyjne jest często spotykane między innymi w tlenkach azotu, w anionach niektórych kwasów tlenowych oraz w jonach kompleksowych.

PYTANIA I ZADANIA

1. Uszeregować trzy sole $MgBr_2$, AlF_3 i NaI według malejącego udziału wiązania jonowego.
2. Podać rodzaj wiązania chemicznego w cząsteczkach $AlCl_3$ i AlF_3 na podstawie różnicy elektroujemności pomiędzy atomami tworzącymi obie cząsteczki.
3. Określić rodzaj wiązania w następujących związkach: NH_3 , CaO , F_2 , SF_6 , P_4 , H_2O , S_8 , KBr , CS_2 , BaI_2 .
4. W kierunku którego atomu przesunięte są wspólne pary elektronowe w cząsteczkach: CO_2 , PH_3 , H_2S , OF_2 , P_2O_5 , $BrCl$, HBr , CCl_4 , CH_4 , Li_2S .
5. Określić rodzaj wiązania i napisać wzór sumaryczny najprostszego związku chemicznego:
a) potasu z siarką, b) strontu z bromem, c) sodu z fluorem, d) tlenu z cezem.
6. Ułożyć następujące związki według wzrastającej polarności wiązań: chlorek litu, ditlenek krzemu, metan, siarczek sodu, czterochlorek węgla, woda, chlorowódz, amoniak.
7. Rozpatrzyć parami cztery pierwiastki o liczbach atomowych $_{19}E$ i $_{31}E$ oraz $_{17}E$ i $_{34}E$ i na podstawie różnicy elektroujemności określić rodzaj wiązania chemicznego występujący w obu parach.
8. Podkreślić związki, które posiadają budowę jonową: $CsBr$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $AsCl_3$, $SeCl_2$.
9. Obliczyć udział procentowy wiązania jonowego w następujących związkach: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

10. W cząsteczce wody, amoniaku, metanu i ditlenku węgla występują wiązania kowalencyjne spolaryzowane. Jednak nie wszystkie cząsteczki wykazują $\mu = 0$. Wyjaśnić dlaczego.
11. Jakie cechy przemawiają za tym, że w chlorowodorze występuje wiązanie kowalencyjne a w bromku potasu jonowe?
12. W których cząsteczkach wszystkie elektrony zewnętrznych powłok biorą udział w tworzeniu wiązań: CO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2O ?
13. Określić rodzaj wiązania w następujących związkach: PH_3 , BaO , Cl_2 , SO_2 , CS_2 , SrI_2 .
14. W kierunku którego atomu przesunięte są wspólne pary elektronowe w cząsteczkach: CS_2 , H_2S , N_2O_5 , HI , CHCl_3 , CCl_4 , K_2S .
15. Uszeregować podany zbiór cząsteczek według rosnącego stopnia spolaryzowania wiązania: F_2 , BF_3 , LiF , CF_4 , OF_2 , BeF_2 , NF_3 .
16. Jakie figury geometryczne mogą tworzyć cząsteczki: AB_2 , AB_3 i AB_4 ? Podać przykłady cząsteczek wykazujących zerowy i niezerowy moment dipolowy.

Rozdział 4

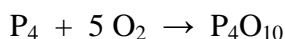
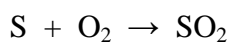
PODSTAWOWE TYPY ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

1. Tlenki

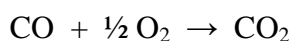
Tlenki są to dwuskładnikowe połączenia pierwiastków z tlenem, w których występuje on na stopniu utlenienia -II.

Do najważniejszych metod otrzymywania tlenków należą:

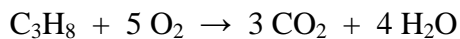
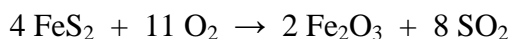
1. Utlenianie pierwiastków, np.



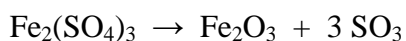
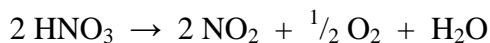
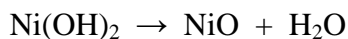
2. Utlenianie niższych tlenków do wyższych:



3. Spalanie związków chemicznych, np.



4. Rozkład termiczny wodorotlenków, kwasów tlenowych i ich soli, np.



Z powyższych przykładów wynika, że niektóre reakcje rozkładu przebiegają ze zmianą stopnia utlenienia pierwiastków, są to więc reakcje redoks, inne są prostymi reakcjami analizy.

Tlenki można podzielić według różnych kryteriów.

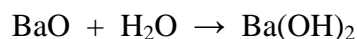
Jednym z najbardziej ogólnych jest podział na tlenki metali (LiO, MgO, Al₂O₃, FeO, Cr₂O₃, MnO₂, NiO, CuO, PbO) i niemetalu (CO, NO, SiO₂, P₄O₁₀, SO₂, ClO₂).

Innym kryterium podziału tlenków może być ich stan skupienia. Ciałami stałymi są przede wszystkim tlenki metali (MgO, Al₂O₃, FeO), a niekiedy także niemetalu (SiO₂, P₄O₁₀). Tlenki będące cieczkami to H₂O, SO₃, Mn₂O₇ (tlenek metalu) a do tlenków gazowych zaliczamy CO, CO₂, SO₂, NO, NO₂.

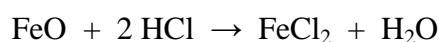
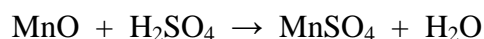
Istotnym kryterium podziału jest również rodzaj wiązania. Tlenki jonowe (w strukturze tlenku występują jony O^{2-}) to np. MgO , CaO , Na_2O , a do kowalencyjnych (wiązania pomiędzy tlenem a pierwiastkiem mają charakter wiązań kowalencyjnych spolaryzowanych) należą m. in. CO , NO , SiO_2 , P_4O_{10} , SO_2 , ClO_2 .

Najistotniejszym kryterium podziału tlenków jest ich charakter chemiczny. Wyróżniamy tu tlenki: zasadowe, kwasowe, amfoteryczne i obojętne.

Tlenki zasadowe, to tlenki metali, które reagują z kwasami dając sole. Niektóre z tych tlenków (tlenki 1 i 2 grupy głównej, z wyjątkiem tlenku berylu) reagują również z wodą dając wodorotlenki, np.



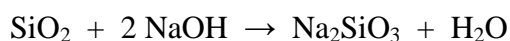
W przypadku tlenków zasadowych, nierozpuszczalnych w wodzie, jedynym sprawdzianem ich zasadowości są reakcje z kwasami, np.



Tlenki kwasowe reagują z zasadami dając sole. Większość tlenków kwasowych rozpuszcza się w wodzie tworząc roztwory kwasów tlenowych, np.

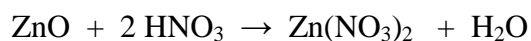


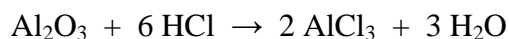
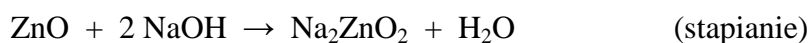
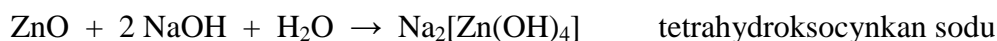
Nieliczna grupa tlenków kwasowych nie rozpuszcza się w wodzie, a jedynie w roztworach mocnych zasad. Do tej grupy należą: SiO_2 , MoO_3 , WO_3 . Reakcją potwierdzającą kwasowy charakter SiO_2 jest np. reakcja:



Tlenki kwasowe, to przede wszystkim tlenki niemetali oraz tlenki metali na najwyższych stopniach utlenienia. Jeśli pierwiastek tworzy kilka tlenków, to zawsze ze wzrostem stopnia utlenienia tego pierwiastka rosną właściwości kwasowe tworzonych przez niego tlenków. Dobrą ilustracją tej prawidłowości są trzy tlenki chromu, z których CrO ma właściwości zasadowe, Cr_2O_3 amfoteryczne, a CrO_3 kwasowe.

Tlenki amfoteryczne wykazują charakter kwasowy i zasadowy, tzn. reagują z mocnymi kwasami i zasadami dając sole, w których pierwiastek występuje odpowiednio w kationie lub w anionie reszty kwasowej. Tlenki te są z reguły źle rozpuszczalne w wodzie. Do tej grupy zaliczane są m.in. BeO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO , PbO , ZnO .





Tlenki obojętne nie reagują ani z kwasami, ani z zasadami, nie rozpuszczają się również w wodzie. Najbardziej znanymi są CO i NO.

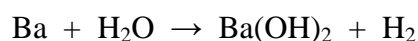
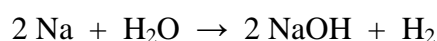
2. Wodorotlenki

Wodorotlenkami nazywa się związki nieorganiczne, w których wzorze wyróżnia się kation metalu oraz jednowartościowe grupy OH zwane grupami wodorotlenowymi lub hydroksylowymi. Liczba grup OH we wzorze wodorotlenku zależy od wartościowości metalu. Wodorotlenki, których wodne roztwory mają odczyn zasadowy nazywa się wodorotlenkami zasadowymi lub **zasadami**. Do zasad zalicza się także amoniak i aminy organiczne, a więc wszystkie związki, które zwiększają stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze wodnym.

Według teorii Arrheniusa zasadą jest substancja, która w roztworze wodnym dysocjuje na kation metalu lub kation amoniowy (w przypadku amoniaku i zasad organicznych) i anion wodorotlenowy. Natomiast według teorii Brönsteda zasadą jest indywiduum stanowiące akceptor protonów, a według teorii Lewisa substancja będąca donorem pary elektronowej.

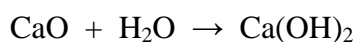
Metody otrzymywania wodorotlenków

1. Reakcja metalu silnie elektrododatniego z wodą, np.



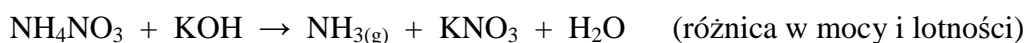
W temperaturze pokojowej z wodą reagują wszystkie litowce oraz berylowce (bez berylu i magnezu).

2. Reakcja tlenku metalu z wodą, np.



W ten sposób można otrzymać jedynie wodorotlenki pierwiastków 1 i 2 grupy głównej (poza wodorotlenkiem berylu).

3. Reakcja soli z zasadą mocniejszą, lepiej rozpuszczalną lub trudniej lotną w porównaniu z zasadą, od której pochodzi sól, np.

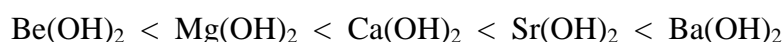


Większość wodorotlenków metali jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Dobrze rozpuszczal-

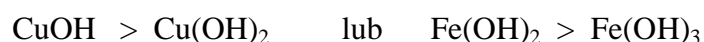
nymi są jedynie wodorotlenki litowców, znacznie gorzej wapnia, strontu i baru (ich rozpuszczalność rośnie ze wzrostem liczby atomowej metalu).

Moc wodorotlenków

Moc zasad w przypadku pierwiastków tego samego okresu lub tej samej grupy układu okresowego, jest tym większa, im mniejsza jest elektroujemność pierwiastka tworzącego wodorotlenek, np.

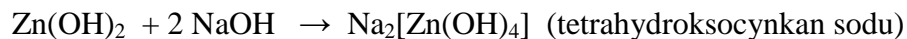
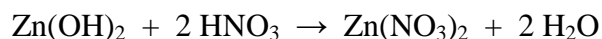


Gdy metal tworzący wodorotlenki występuje na różnych stopniach utlenienia, moc zasad jest tym większa, im niższy jest stopień utlenienia metalu, np.

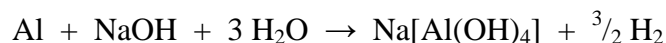
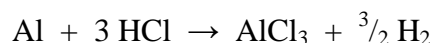


Amfoteryczny charakter wodorotlenków

Metale, których tlenki mają charakter amfoteryczny, tworzą również amfoteryczne wodorotlenki, a o ich właściwościach świadczą reakcje tych związków zarówno z mocnymi kwasami, jak i zasadami. Produktami takich reakcji są sole, w których metal występuje w pierwszym przypadku w kationie, w drugim w anionie reszty kwasowej, np.



Niektóre metale, jak np. Zn, Al, Sn również wykazują charakter amfoteryczny i roztwarzają się w kwasach i zasadach, a jednym z produktów reakcji jest wodór:



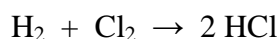
3. Kwasy

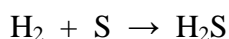
Kwasy to substancje wykazujące charakter kwasowy, co w zależności od definicji może oznaczać zdolność do zakwaszania środowiska, dostarczania kationów wodorowych bądź przyjmowania pary elektronowej.

Według teorii Arrheniusa kwasy to substancje, które dysocjują w roztworze wodnym na jony wodorowe i aniony reszty kwasowej. Znacznie szerszą jest teoria protonowa Brönsteda, według której kwas to substancja będąca donorem protonów. Z kolei według Lewisa kwasem jest substancja będąca akceptorem pary elektronowej.

Metody otrzymywania kwasów:

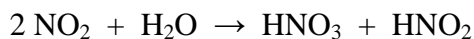
1. Bezpośrednia synteza wodoru z niemetalem, np.





Metoda ta może być stosowana do otrzymywania większości kwasów beztlenowych.

2. Reakcja tlenku kwasowego z wodą, np.



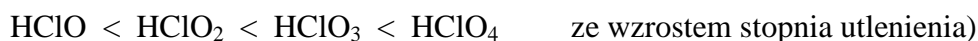
W ten sposób można otrzymać wiele kwasów tlenowych, gdyż większość bezwodników kwasowych jest rozpuszczalna w wodzie (wyjątki podane zostały przy omawianiu tlenków).

3. Reakcja soli z kwasem mocniejszym lub mniej lotnym w porównaniu z kwasem, od którego pochodzi sól.



Czynniki wpływające na moc kwasów

Moc kwasów tlenowych zależy od elektroujemności pierwiastka centralnego. Ze wzrostem stopnia utlenienia tego pierwiastka rośnie jego elektroujemność i moc kwasu tlenowego. Elektroujemność decyduje również o kierunku zmian mocy kwasów tlenowych pierwiastków tej samej grupy i pierwiastków jednego okresu. Gdy pierwiastek tworzy kilka kwasów na różnych stopniach utlenienia, ich moc jest tym większa, im wyższy jest stopień utlenienia niemetalu tworzącego kwas. Poniżej zilustrowano te prawidłowości przykładami:



Moc kwasów beztlenowych jest uwarunkowana elektroujemnością i wielkością promienia atomu niemetalu, tworzącego kwas. W okresie decydującym czynnikiem jest elektroujemność, np.



W przypadku kwasów beztlenowych tej samej grupy układu okresowego, o ich mocy decyduje wielkość promienia atomu niemetalu. Wraz ze wzrostem promienia maleje energia wiązania wodoru w cząsteczce kwasu i rośnie jego moc, np.



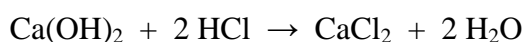
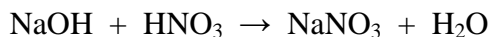
Dwa pierwsze związki w obydwu szeregach (H_2O i HF) wykazują wyraźne osłabienie kwasowości w porównaniu z następnymi, co jest wynikiem tworzenia przez nie silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

4. Sole

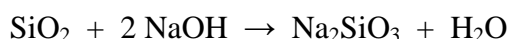
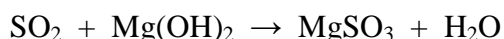
Dobrze rozpuszczalne sole proste są substancjami jonowymi złożonymi z kationu metalu lub kationu amoniowego i anionu reszty kwasowej.

Ważniejsze metody otrzymywania soli

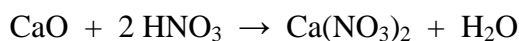
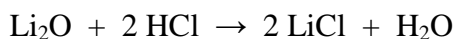
1. Reakcja mocnego kwasu z mocną zasadą - reakcja zobojętniania, np.



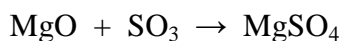
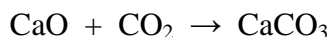
2. Reakcja tlenku kwasowego z zasadą, np.



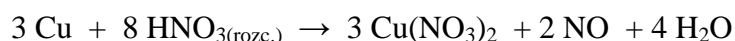
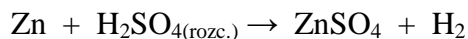
3. Reakcja tlenku zasadowego z kwasem, np.



4. Reakcja tlenku zasadowego z tlenkiem kwasowym, np.

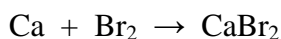
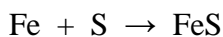


5. Reakcja metalu z kwasem, np.

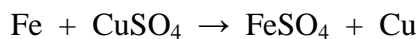
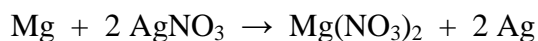


Możliwość zachodzenia tych reakcji oraz rodzaj powstających produktów zależą od położenia metalu w szeregu elektrochemicznym oraz od właściwości kwasu użytego do reakcji.

6. Reakcja metalu z niemetalem, np.



7. Reakcja metalu z rozpuszczalną solą mniej aktywnego metalu, np.



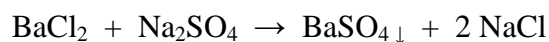
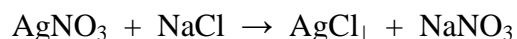
8. Reakcja niemetalu z zasadą, np.



9 i 10. Reakcje soli z kwasami i zasadami, podczas których powstają nowe sole.

Warunki zachodzenia takich reakcji zostały już podane podczas omawiania metod otrzymywania kwasów i zasad.

11. Reakcje między dwiema solami - zachodzą one wówczas, gdy powstają sole trudniej rozpuszczalne od soli stanowiących substraty tych reakcji, np.

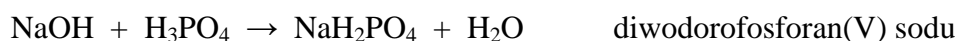


Rozpuszczalność popularnych soli w wodzie przedstawia przybliżone zestawienie:

- sole litowców i amonu są dobrze rozpuszczalne;
- dobrze rozpuszczalne są azotany(V), octany i chlorany(VII);
- większość siarczanów(VI) należy do dobrze rozpuszczalnych, wyjątkami są: PbSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , a do średnio trudno rozpuszczalnych należą CaSO_4 i Ag_2SO_4 ;
- większość chlorków, bromków i jodków jest dobrze rozpuszczalna z wyjątkiem soli Ag(I) , Pb(II) i Hg(I) ;
- większość siarczków metali jest trudno rozpuszczalna, za wyjątkiem siarczków litowców, berylowców i amonu zaliczanych do dobrze rozpuszczalnych;
- większość węglanów i fosforanów(V) jest trudno rozpuszczalna, za wyjątkiem węglanów i fosforanów(V) litowców i amonu, które są dobrze rozpuszczalne.

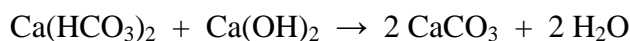
Wodorosole

W reakcjach kwasów wieloprotonowych z zasadami, tlenkami zasadowymi lub metalami można otrzymać wodorosole, jeśli ilości użytych substratów nie odpowiadają stosunkom stechiometrycznym, wynikającym z reakcji całkowitego zobojętnienia, np.



Wodorosole są z reguły lepiej rozpuszczalne w wodzie niż sole obojętne. Na przykład CaCO_3 jest trudno rozpuszczalny w wodzie, natomiast $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - dobrze. Wodorowęglany wapnia i magnezu powstają podczas wietrzenia skał wapiennych i występują w wodzie wodociągowej nadając jej tzw. twardość przemijającą, którą usuwamy podczas gotowania wody. Znany nawóz sztuczny, superfosfat, to diwodorofosforan(V) wapnia, który dzięki dobrej rozpuszczalności w wodzie jest dla roślin źródłem łatwo przyswajalnego fosforu i wapnia.

Wodorosole można przeprowadzić w sole obojętne wiążąc występujące w nich jony wodorowe przez dodanie zasady, np.



Hydroksosole

Niecałkowite zobojętnienie zasad wielowodorotlenowych prowadzi do otrzymania hydroksosoli, np.

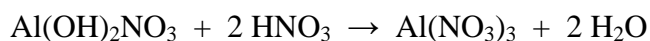
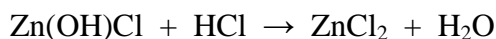


Hydroksosole są gorzej rozpuszczalne w wodzie od soli obojętnych.



Często spotykaną hydroksosolą jest tzw. patyna, zielonkawy nalot pokrywający przedmioty miedziane poddane działaniu wilgotnego powietrza zawierającego ditlenek węgla. Jest to węglan hydroksomiedzi(II) o wzorze $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ lub $\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCO}_3$.

Hydroksosole można przeprowadzić w sole obojętne wiążąc występujące w nich jony wodorotlenowe przez dodanie kwasu, np.



5. Wodorki

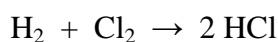
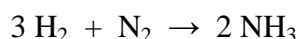
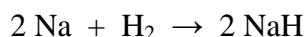
Wodorki są to związki chemiczne wodoru z dowolnym pierwiastkiem. Otrzymano wodorki większości pierwiastków.

Wodorki metali pierwiastków 1 i 2 grupy (z wyjątkiem Be i Mg) mają najczęściej budowę jonową, zawierają w sieci krystalicznej anion wodorkowy H^- , są więc wodorkami typu soli. Zaliczamy do nich, np. LiH, NaH, CaH_2 .

Wodorki niemetalu to na ogół wodorki kowalencyjne, w których atom wodoru udziela elektrony (głównie z pierwiastkami *p*-bloku). Do tej grupy należą wodorki tworzone przez pierwiastki o dużej różnicy elektroujemności, np. CH_4 , NH_3 , H_2S , HCl.

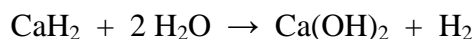
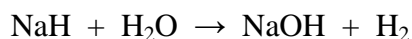
Osobną grupę stanowią wodorki metaliczne, w których wodór wbudowany jest w wewnętrzną sieć metaliczną pierwiastków metali przejściowych. W wielu przypadkach wykazują niestechiometryczny skład, którego nie da się wyrazić prostymi wzorami.

Większość wodorków można otrzymać w wyniku bezpośredniej syntezy pierwiastka z wodorem:

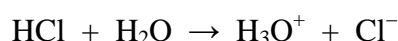
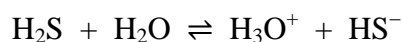
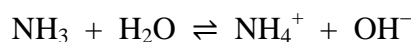


Właściwości chemiczne wodorków są bardzo zróżnicowane. Najważniejszą ich cechą jest zachowanie się względem wody.

Wodorki jonowe reagują z wodą, dając wodorotlenek i wodór:



Niektóre wodorki kowalencyjne, jak np. CH_4 nie reagują z wodą, a inne ulegają w niej dysocjacji:



PYTANIA I ZADANIA

1. Zilustrować równaniami reakcji metody otrzymywania następujących kwasów: H_3PO_4 , HCl , HNO_3 .
2. W jaki sposób można otrzymać kwas krzemowy z SiO_2 ?
3. W podanych parach kwasów zaznaczyć, który jest mocniejszy i uzasadnić wybór:
a) H_2SO_3 , H_2SeO_3 b) H_2S , H_2Se c) HNO_3 , HNO_2 d) HBrO_3 , HIO_3
4. Opisać równaniami reakcji metody otrzymywania Mg(OH)_2 i Fe(OH)_3 .
5. Wymienić znane wodorotlenki o charakterze amfoterycznym. Dla dwóch z nich podać reakcje wykazujące ich amfoteryczność.
6. Podać wszystkie możliwe reakcje otrzymywania $\text{Cu(NO}_3)_2$, FeCl_3 i MgSO_4 .
7. Jakie nowe sole można otrzymać mając do dyspozycji: AgNO_3 , CuCl_2 , $\text{Mg(NO}_3)_2$, Li_2S , SrCl_2 , Na_2CO_3 . Podać cząsteczkowe równania zachodzących reakcji.
8. Wymienić łatwo i trudno rozpuszczalne w wodzie siarczany(VI), chlorki, węglany i siarczki.
9. Które z wymienionych substancji: CaO , ZnO , Cr_2O_3 , CuO , MgSO_4 , Na_2SiO_3 , BaCO_3 , Mn_2O_7 , Al(OH)_3 , $\text{Na[Cr(OH)}_4]$, H_3PO_4 , K_2S , reagują :
a) z wodnym roztworem NaOH ,
b) z wodnym roztworem HCl
Podać zapisy zachodzących reakcji.
10. Dokonać podziału następujących tlenków według ich właściwości kwasowo-zasadowych: P_4O_{10} , BeO , NO i CaO . Dla każdego z nich napisać równania reakcji potwierdzające te właściwości.

11. Spośród podanych tlenków wypisać te, które wykazują charakter amfoteryczny: NO, ZnO, BaO, Al₂O₃, CO₂, SO₂. Dla jednego z nich napisać równania reakcji potwierdzające te właściwości.
12. Podzielić następujące tlenki według ich właściwości kwasowo-zasadowych: P₄O₁₀, BeO, Bi₂O₃, NO, ZnO, CaO, Cr₂O₃, SiO₂, FeO. Dla wybranego przedstawiciela każdej grupy napisać równania reakcji ilustrujące jego przynależność do tej grupy.
13. Spośród podanych tlenków wypisać te, które reagują z wodą tworząc roztwory kwasów tlenowych: NO, ClO₂, CrO₃, ZnO, SO₂, BaO, SiO₂, N₂O₅, FeO, NO₂. Dla każdego z nich napisać równanie reakcji z wodą.
14. Napisać równania reakcji Al, Al₂O₃ i Al(OH)₃ z rozcieńczonym wodnym roztworem: a) wodorotlenku sodu, b) kwasu siarkowego(VI).
15. Jaki pojedynczy odczynnik (napisać równania odpowiednich reakcji chemicznych) umożliwi odróżnienie związków w każdej z następujących par: a) BaCO₃ i Ba(NO₃)₂, b) CaCl₂ i Ca(NO₃)₂, c) NaOH i Ba(OH)₂.
16. Podane wodorosole i hydroksosole przeprowadzić w sole obojętne. Napisać odpowiednie reakcje: NaHS, Al(OH)₂NO₃, (CaOH)₂SO₄, KHCO₃, KH₂AsO₄.
17. Ułożyć równania reakcji, za pomocą których można dokonać następujących przemian:
- | | |
|---|---|
| <p>a) Mg → MgO → MgCl₂ → Mg(OH)₂</p> <p style="text-align: center; margin-left: 100px;">↓</p> <p style="text-align: center; margin-left: 100px;">MgCO₃</p> | <p>b) Al → Al₂O₃ → Al₂(SO₄)₃ → AlPO₄</p> <p style="text-align: center; margin-left: 50px;">↓</p> <p style="text-align: center; margin-left: 50px;">Na[Al(OH)₄] → AlCl₃ ← Al(OH)₃</p> |
|---|---|
18. Ułożyć równania reakcji, za pomocą których można dokonać następujących przemian:
- | | |
|---|--|
| <p>a) Ca → CaO → CaCl₂</p> <p style="text-align: center; margin-left: 30px;">↓</p> <p style="text-align: center; margin-left: 30px;">Ca(OH)₂</p> <p style="text-align: center; margin-left: 30px;">↓</p> <p style="text-align: center; margin-left: 30px;">Ca(NO₃)₂</p> | <p>b) Fe → FeCl₂ → Fe(OH)₂</p> <p style="text-align: center; margin-left: 30px;">↓</p> <p style="text-align: center; margin-left: 30px;">Fe(NO₃)₃ → Fe(OH)₃</p> |
|---|--|
-

Rozdział 5

REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI

Reakcje chemiczne, w których następuje wymiana elektronów między reagentami nazywane są **reakcjami utleniania i redukcji**, reakcjami oksydacyjno-redukcyjnymi lub w skrócie reakcjami redoks.

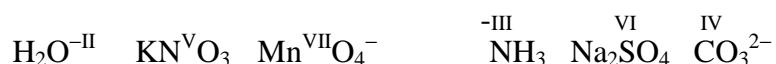
Utlenianie cząstki to proces, który sprowadza się do oddawania elektronów przez atom, obojętną cząsteczkę lub jon, zaś **redukcja** to proces polegający na pobieraniu elektronów przez wymienione cząstki. Substancję pobierającą elektrony nazywa się **utleniaczem** a tę, która je oddaje **reduktorem**. Oddanie elektronów możliwe jest tylko wówczas, gdy w układzie obecne są atomy, cząsteczki lub jony zdolne do pobrania elektronów. Oznacza to, że proces utleniania przebiega jednocześnie z procesem redukcji i odwrotnie, redukcji towarzyszy zawsze utlenianie. Liczba elektronów oddanych przez reduktor musi być równa liczbie elektronów pobranych przez utleniacz.

Procesy utleniania-redukcji można również zdefiniować w oparciu o zmianę wartości stopnia utlenienia pierwiastków biorących udział w reakcji wymiany elektronów.

Stopień utlenienia pierwiastka, wchodzącego w skład określonej substancji, to liczba dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie należałoby przypisać atomom tego pierwiastka, gdyby substancja miała budowę jonową.

Stopień utlenienia jest pojęciem umownym, wprowadzonym w celu ułatwienia bilansowania równań reakcji redoks. Ponieważ w reakcjach utleniania i redukcji atomy pierwiastków zmieniają swój stopień utlenienia to **utleniacz** można definiować jako substancję, która zmniejsza swój stopień utlenienia a **reduktor** jako tę, która zwiększa swój stopień utlenienia.

Stopnie utlenienia oznacza się cyframi rzymskimi, umieszczonymi w nawiasie po nazwie związku, np. siarczan(VI) żelaza(III) dla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lub u góry po prawej stronie symbolu pierwiastka albo nad symbolem pierwiastka w związku chemicznym. W przypadku ujemnych wartości stopnia utlenienia odpowiednią cyfrę poprzedza się znakiem minus.



Do określania stopni utlenienia pierwiastków stosuje się następujące zasady:

- 1) pierwiastkom w stanie wolnym przypisuje się stopień utlenienia równy zero, niezależnie od tego, czy występują w postaci atomów czy cząsteczek, np.: Mg^0 , O_2^0 , P_4^0 ;

- 2) stopień utlenienia wodoru w większości związków chemicznych jest równy I, wyjątek stanowią wodorki jonowe, np. NaH, CaH₂, w których stopień utlenienia wodoru wynosi -I;
- 3) litowce i berylowce w związkach chemicznych mają stały stopień utlenienia, równy odpowiednio I i II;
- 4) fluor, jako najbardziej elektroujemny pierwiastek, ma zawsze stopień utlenienia -I;
- 5) stopień utlenienia tlenu w większości związków chemicznych wynosi -II, wyjątek stanowią m. in. nadtlenki, np. H₂O₂, w których stopień utlenienia tlenu jest równy -I.

Opierając się na powyższych regułach można obliczyć stopień utlenienia innych pierwiastków w związku chemicznym lub w jonie. Należy pamiętać, że:

- suma stopni utlenienia wszystkich pierwiastków wchodzących w skład związku chemicznego jest równa zeru,
- stopień utlenienia jonów prostych, jak na przykład Na⁺, Cl⁻, Ba²⁺, S²⁻ jest równy ładunkowi jonu, a więc odpowiednio I, -I, II, -II,
- stopień utlenienia pierwiastka w anionie lub kationie złożonym oblicza się w taki sposób, aby suma stopni utlenienia atomów w jonie była równa ładunkowi tego jonu.

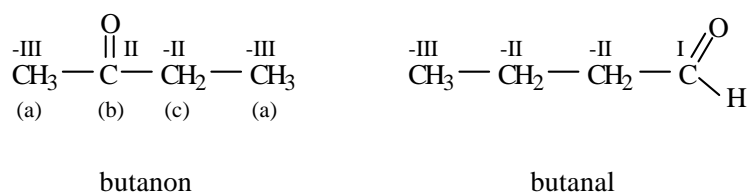
Przykład 1. Obliczyć stopień utlenienia chromu w dichromianie potasu (K₂Cr₂O₇) i manganu w anionie MnO₄⁻.

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{c} \text{I} \quad x \quad \text{-II} \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \\
 2 \cdot (+1) + 2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 0 \\
 x = +6
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{c} x \quad \text{-II} \\ \text{MnO}_4^- \end{array} \\
 x + 4 \cdot (-2) = -1 \\
 x = +7
 \end{array}$$

Związki organiczne stanowią liczną grupę połączeń chemicznych, dla których wprowadza się uzupełniające reguły dotyczące obliczania stopni utlenienia atomów węgla. Stopień utlenienia węgla w związkach organicznych zmienia się od -IV (CH₄), poprzez zero (HCHO), do IV (CCl₄). Aby go obliczyć, należy napisać wzór półstrukturalny związku i wyodrębnić grupy atomów składające się z jednego atomu węgla wraz z przyłączonymi doń innymi atomami. Tak wyodrębnioną grupę traktuje się jako obojętną grupę atomów. Oznacza to, że suma stopni utlenienia atomów wszystkich pierwiastków wchodzących w skład analizowanej grupy jest równa zeru.

Stosując te zasady, można obliczyć stopnie utlenienia każdego z atomów węgla w cząsteczkach butanonu (C₄H₈O) i butanal (C₄H₈O):



Ponieważ w cząsteczce butanonu atom węgla w grupie atomów oznaczonych (a) związany jest z trzema atomami wodoru (stopień utlenienia każdego z nich wynosi I) to jego stopień utlenienia wynosi -III. Atom węgla (b) połączony jest z atomem tlenu (-II), więc jego stopień utlenienia jest równy II. W podobny sposób obliczono stopnie utlenienia pozostałych atomów węgla w butanonie i butanal.

Stopień utlenienia atomu węgla grupy karbonylowej ($-\text{C}=\text{O}$) w obydwu związkach jest różny, mimo że wzór sumaryczny jest jednakowy. Stąd wniosek, że jeżeli budowa cząsteczki nie jest znana, to nie jest możliwe określenie stopni utlenienia poszczególnych atomów węgla. Wówczas oblicza się średni stopień utlenienia atomów węgla. W związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ suma stopni utlenienia ośmiu atomów wodoru ($8 \cdot \text{I}$) i jednego atomu tlenu (-II) wynosi 6, a ponieważ suma stopni utlenienia wszystkich atomów w danej cząsteczce musi być równa zero, to średni stopień utlenienia każdego atomu węgla wynosi $(-3/2)$.

Jeżeli w związku organicznym występuje azot, to stopień utlenienia przypisywany atomom tego pierwiastka w grupie nitrowej ($-\text{NO}_2$) wynosi III, a w aminowej ($-\text{NH}_2$) -III.

Bilansowanie równań reakcji utleniania i redukcji

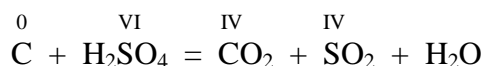
W literaturze opisano kilkanaście metod bilansowania równań reakcji utleniania i redukcji. Wśród nich należy wymienić: *metodę reakcji połówkowych*, *metodę algebraiczną*, *metodę strzałkową* i *metodę zmian stopni utlenienia*. Dwie pierwsze metody nie wymagają znajomości stopni utlenienia. Kolejne dwie metody są do siebie bardzo podobne i wymagają znajomości zmian stopnia utlenienia pierwiastka. Wydają się być jednymi z najprostszych sposobów dobierania współczynników i dlatego zostaną omówione na kilku przykładach.

Stosując *metodę strzałkową* przyjmuje się następujący tok postępowania:

- 1) napisać substraty i produkty reakcji,
- 2) oznaczyć stopnie utlenienia pierwiastków w reagentach oraz określić liczbę przyjmowanych elektronów przez utleniacz i oddawanych przez reduktor,
- 3) obliczyć najmniejszą wspólną wielokrotną dla liczby oddanych i pobranych elektronów,
- 4) wyznaczyć współczynniki stechiometryczne utleniacza i reduktora (są one ilorazem najmniejszej wspólnej wielokrotnej i liczby pobranych bądź oddanych elektronów),

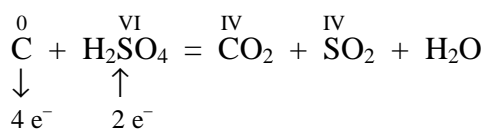
- 5) dobrać współczynniki stechiometryczne pozostałych reagentów,
 6) sprawdzić, czy tak napisane równanie reakcji jest zgodne z prawem zachowania masy i zasadą zachowania ładunku elektrycznego.

Przykład 2. Zbilansować równanie:

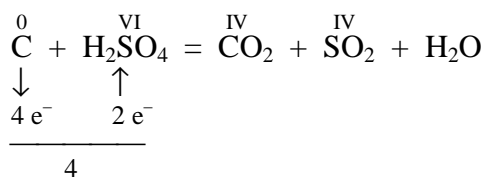


Pierwiastkami zmieniającymi stopień utlenienia są węgiel i siarka. Atom siarki zmniejszył stopień utlenienia z VI do IV, a węgla podwyższył go od 0 do IV. Formalnie atom siarki przyjął 2 elektrony a węgla oddał 4 elektrony. Utleniaczem w tej reakcji jest więc kwas siarkowy(VI) a reduktorem węgiel.

Zapisuje się to w następujący sposób:

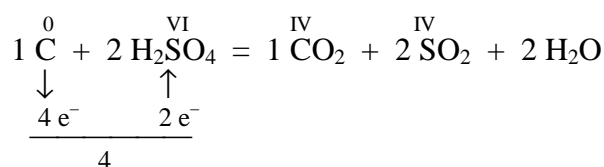


Aby liczba oddanych elektronów była równa liczbie elektronów pobranych należy wyznaczyć najmniejszą wspólną wielokrotną. Dla liczb 4 i 2 wynosi ona 4.



Po podzieleniu wartości najmniejszej wspólnej wielokrotnej (4) przez liczbę elektronów oddanych przez atom reduktora (4) otrzymuje się współczynnik stechiometryczny dla reduktora, wynosi on (1), a po podzieleniu wartości najmniejszej wspólnej wielokrotnej (4) przez liczbę elektronów pobranych przez utleniacz (2) uzyskuje się współczynnik stechiometryczny (2) dla utleniacza. Można wówczas w równaniu wpisać współczynniki stechiometryczne dla produktów reakcji.

Zbilansowane równanie reakcji przedstawia się następująco:



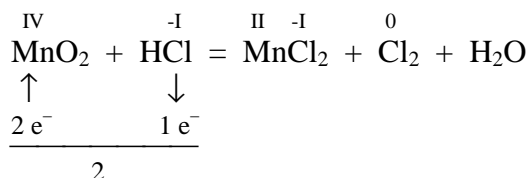
co można zapisać jako: $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Przykład 3. W niektórych reakcjach utleniacz lub reduktor jest dodatkowo zużywany bez zmiany stopnia utlenienia. Spełnia on wówczas rolę środowiska reakcji. Tak jest np. w reakcji

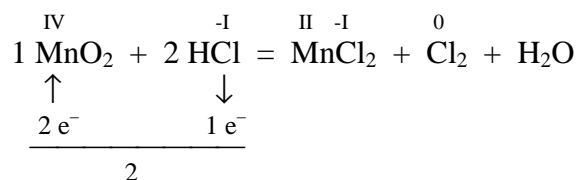
ditlenku manganu z kwasem solnym:



Po ustaleniu stopni utlenienia pierwiastków, określeniu liczby oddawanych i przyjmowanych elektronów oraz wyznaczeniu najmniejszej wspólnej wielokrotnej równanie przyjmuje postać:

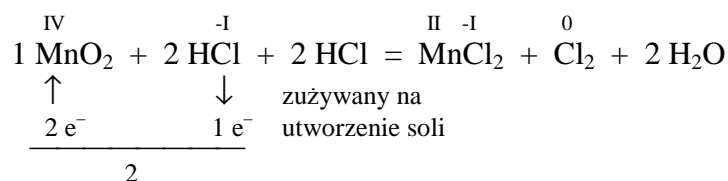


W tej reakcji utleniaczem jest MnO_2 , a rolę reduktora spełnia część cząsteczek HCl , te których atom chloru podwyższył stopień utlenienia z $-I$ do 0 . Natomiast część cząsteczek HCl , w których atom chloru nie zmienił stopnia utlenienia, bierze udział w tworzeniu MnCl_2 . Z wyliczeń arytmetycznych wynika, że do reakcji redoks potrzeba dwóch cząsteczek HCl :



Jednak wówczas po lewej stronie równania jest nadmiar 1 atomu tlenu, a po prawej nadmiar 2 atomów chloru, co oznacza, że równanie jest niezgodne z prawem zachowania masy. Dopiero uwzględnienie dodatkowo 2 cząsteczek HCl zużywanych w tej reakcji na utworzenie 1 cząsteczki MnCl_2 pozwala na prawidłowe zbilansowanie równania.

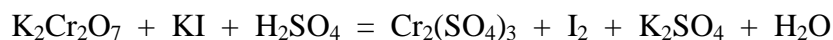
Niekiedy w celu uniknięcia pomyłek dobrze jest w reakcjach powyższego typu napisać taki związek dwukrotnie, następnie policzyć, ile moli bierze udział w reakcji redoksowej, a ile w tworzeniu innych produktów reakcji:



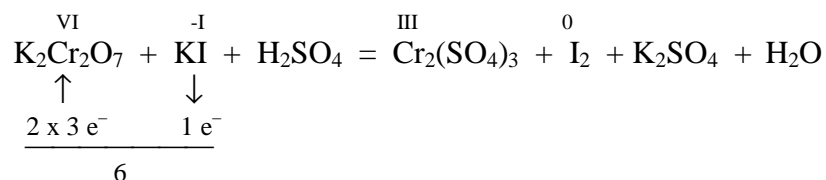
a dopiero potem napisać końcową postać równania:



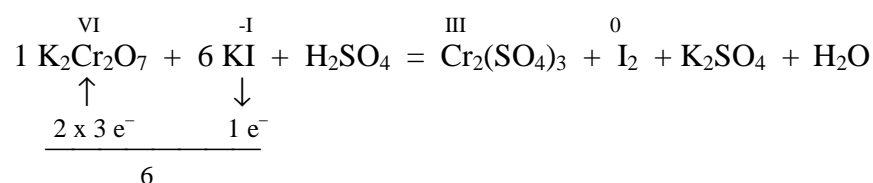
Przykład 4. Dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniu:



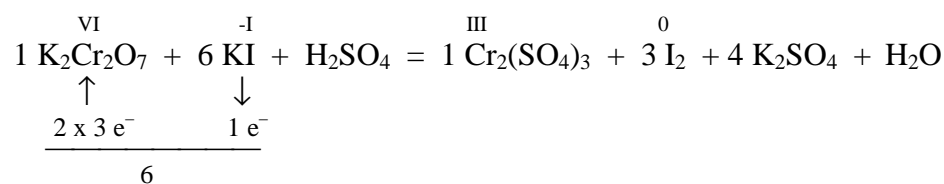
Pierwiastkami zmieniającymi stopień utlenienia są chrom (z VI na III) i jod (z $-I$ na 0). W skład 1 mola $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wchodzi 2 mole atomów chromu i ten fakt należy uwzględnić przy zapisie liczby, w tym przypadku przyjmowanych, elektronów:



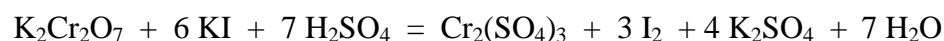
Zapis „2 x 3 e⁻” oznacza, że każdy z atomów chromu przyjmuje 3 elektrony. Wspólną wielokrotną dla liczby przyjętych i oddanych elektronów jest liczba 6. Po jej podzieleniu przez łączną liczbę elektronów przyjętych przez utleniacz (2 x 3 e⁻ = 6) otrzymuje się współczynnik stechiometryczny dla K₂Cr₂O₇, wynosi on (1). Natomiast po podzieleniu wartości najmniejszej wspólnej wielokrotnej przez liczbę elektronów oddanych przez reduktor (1) uzyskuje się współczynnik stechiometryczny dla KI – wynosi on (6).



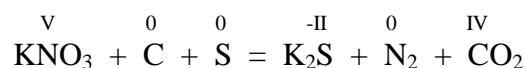
Na podstawie otrzymanych współczynników stechiometrycznych utleniacza i reduktora można obliczyć współczynniki dla Cr₂(SO₄)₃, Br₂, i K₂SO₄ – wynoszą one odpowiednio 1, 3 i 4.



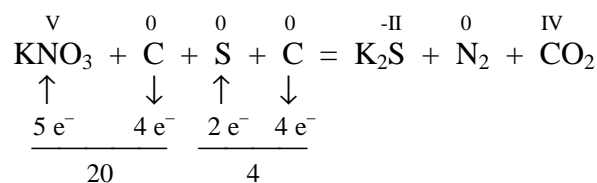
Po uwzględnieniu tych liczb należy obliczyć współczynnik stechiometryczny dla środowiska reakcji, tj. H₂SO₄ – wynosi on (7). Należy także wpisać odpowiednią wartość liczbową, wynikającą z bilansu liczby atomów wodoru po obu stronach równania, przy H₂O – w tym przypadku również (7). Prawidłowo zbilansowane równanie ma postać:



Przykład 5. Jeśli w reakcji występują dwa utleniacze lub dwa reduktory, np.:



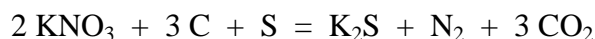
to należy zbilansować oddzielnie dwie reakcje:



Wówczas zbilansowane równanie to:



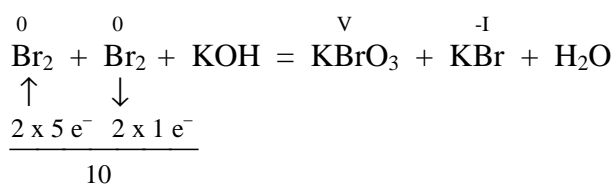
a jego ostateczna postać, po zsumowaniu i podzieleniu stronami przez dwa to:



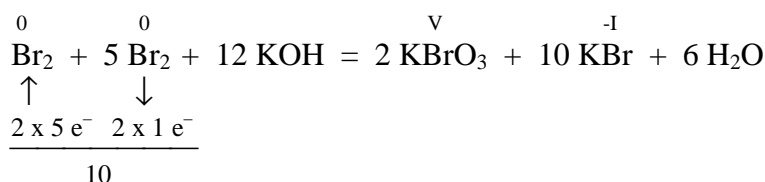
Przykład 6. *Reakcje dysproporcjonacji* stanowią odrębny typ reakcji utleniania i redukcji, ponieważ w tych reakcjach ten sam pierwiastek jest utleniaczem i reduktorem, np. w reakcji:



brom ulega utlenieniu (od 0 do V) oraz redukcji (od 0 do -I). W celu łatwiejszego dobrania współczynników stechiometrycznych wygodnie jest taki substrat zapisać dwukrotnie:



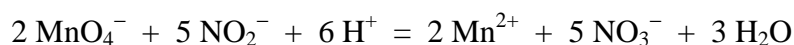
Po uwzględnieniu liczby przenoszonych elektronów i środowiska reakcji równanie ma postać:



Końcową postać równania, po podzieleniu stronami przez dwa, można napisać jako:



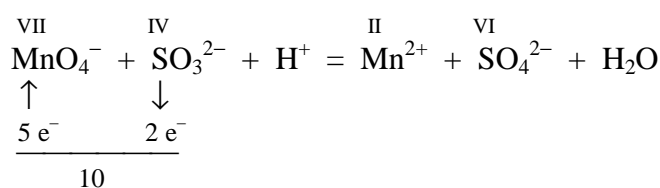
Metodą strzałkową można również dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji napisanych w formie jonowej – bez względu na środowisko, w którym przebiegają, kwaśnym (H^+), obojętnym (H_2O) czy zasadowym (OH^-). Przebieg reakcji obrazuje *zapis jonowy*, np.:



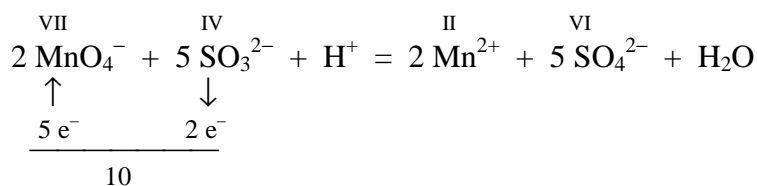
Uwzględnia on indywidualnie faktycznie w niej uczestniczące, tzn. wymieniające elektrony oraz środowisko reakcji.

Przykład 7. Zbilansować równanie: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Utleniaczem w tej reakcji jest anion MnO_4^- a reduktorem jon SO_3^{2-} :

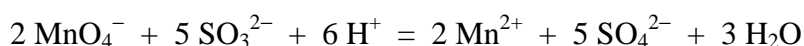


wobec tego:

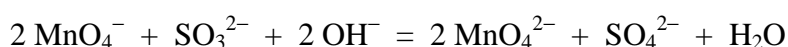
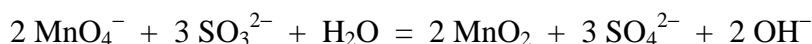


Po ustaleniu liczby moli utleniacza i reduktora oraz ich postaci utlenionej i zredukowanej należy zbilansować ładunki jonów po obu stronach równania. Liczba ładunków po lewej stronie równania reakcji musi być równa ich liczbie po stronie prawej. Po stronie produktów sumaryczny ładunek jonów wynosi: $2 \cdot 2 + 5 \cdot -2 = -6$, a po stronie substratów: $2 \cdot -1 + 5 \cdot -2 = -12$. Zatem w celu zrównoważenia ładunków po lewej stronie należy wpisać 6 jonów H^+ , po stronie produktów będą wówczas 3 cząsteczki wody.

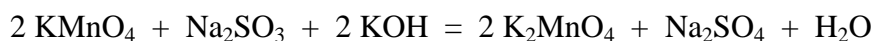
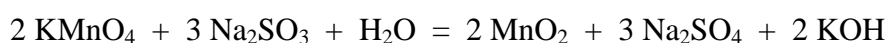
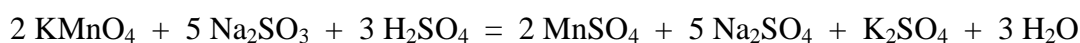
Zbilansowane poprawnie równanie ma postać:



Prowadząc zbliżony tok rozumowania można dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji zachodzących w środowisku obojętnym i zasadowym:

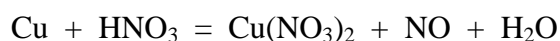


Reakcja chemiczna zbilansowana w przykładzie 7 oraz dwie powyższe reakcje przedstawiają przebieg reakcji utleniania i redukcji w zależności od pH środowiska. W tych trzech reakcjach jako utleniacz zastosowano anion manganianowy(VII), MnO_4^- . W środowisku kwaśnym redukuje się on do kationu Mn^{2+} , w obojętnym do ditlenku manganu – MnO_2 , a w alkalicznym do jonu manganianowego(VI) – MnO_4^{2-} . Omówione reakcje również można zapisać w formie cząsteczkowej:

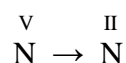
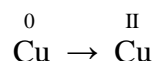


Metoda zmiany stopni utlenienia, podobnie jak *metoda strzałkowa*, polega na odszukaniu pierwiastków, które zmieniają stopień utlenienia i zapisaniu tych zmian w odpowiedni sposób, nieco inny niż w przypadku już opisanej metody.

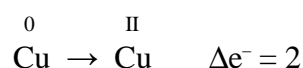
Przykład 8. Dobrać współczynniki w równaniu:



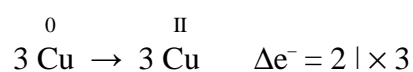
Pierwiastkami zmieniającymi stopień utlenienia są miedź i azot. Tylko te pierwiastki zapisujemy w schemacie:



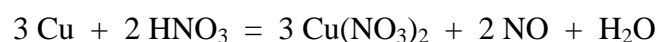
Atom miedzi podwyższył stopień utlenienia z 0 do II a azotu obniżył z V do II. Pomimo, że formalnie atom miedzi oddał 2 elektrony a azotu przyjął 3 elektrony w schemacie zapisujemy tylko zmianę stopnia utlenienia (zawsze dodatnią), czyli różnicę między wyższym i niższym stopniem utlenienia.



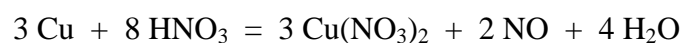
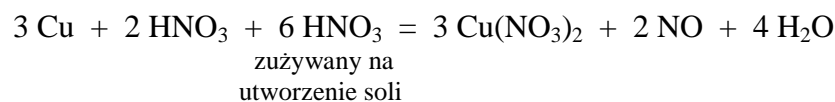
Przy stosowaniu tej metody należy pamiętać, że symbole pierwiastków ze stopniami utlenienia nie zawsze przedstawiają realnie istniejące atomy lub cząsteczki, a są jedynie umownymi znakami ułatwiającymi obliczenia. Ponieważ podwyższenie stopnia utlenienia jednego atomu musi być kompensowane obniżeniem stopnia utlenienia innego atomu, więc wymaga to pomnożenia pierwszego równania przez 3 a drugiego przez 2.



Wpisując te wartości do równania:



otrzymujemy równanie, które nie jest zgodne z prawem zachowania masy. Bowiem część cząsteczek HNO_3 , w których atom azotu nie zmienił stopnia utlenienia pełni rolę środowiska reakcji. Z wyliczeń arytmetycznych wynika, że jest to 6 cząsteczek kwasu. Należy uwzględnić je w poprawnie zbilansowanym równaniu:



Opisaną metodę można również stosować w równaniach redoks będących reakcjami dysproporcjonacji oraz w równaniach zapisanych w postaci jonowej.

PYTANIA I ZADANIA

1. Obliczyć stopnie utlenienia pierwiastków w następujących związkach i jonach:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 , HNO_2 , NaClO , K_2MnO_4 , H_2O_2 , NaClO_4 , K_2CrO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
 NH_4NO_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , IO_3^- , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, ClO_3^- , AsO_4^{3-} , CrO_2^- , MnO_4^{2-} .

2. Dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji:

- 1) $\text{PbO}_2 + \text{HBr} = \text{PbBr}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{KClO}_3 + \text{P} + \text{S} = \text{KCl} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2$
- 3) $\text{CuS} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{FeSO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{KMnO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH} = \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 12) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 = \text{P}_4 + \text{CO} + \text{CaSiO}_3$
- 13) $\text{KI} + \text{HNO}_3 = \text{I}_2 + \text{NO} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

3. Uzupełnić współczynniki stechiometryczne w następujących jonowych równaniach reakcji:

- 1) $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{ClO}_3^- + \text{Zn} + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^+ = \text{S} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{NO}_3^- + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{AlO}_2^-$
- 9) $\text{Cr}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ = \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

- 12) $\text{Cr}^{3+} + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
- 13) $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{Cr}^{3+} + \text{BiO}_3^- + \text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- 15) $\text{BrO}_3^- + \text{Tl}^+ + \text{H}^+ = \text{Br}^- + \text{Tl}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- 16) $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- 17) $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- = \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 18) $\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

4. Zbilansować równania reakcji dysproporcjonacji:

- 1) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
- 2) $\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$
- 3) $\text{P}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_2$
- 4) $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \text{S} + \text{SO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

5. Dobrać współczynniki stechiometryczne i środowisko w poniższych równaniach reakcji:

- 1) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \dots = \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \dots = \text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Br}^- + \dots = \text{Cr}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{NO}_3^- + \text{Zn} + \dots = \text{NH}_4^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{S}^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots = \text{S} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

Rozdział 6

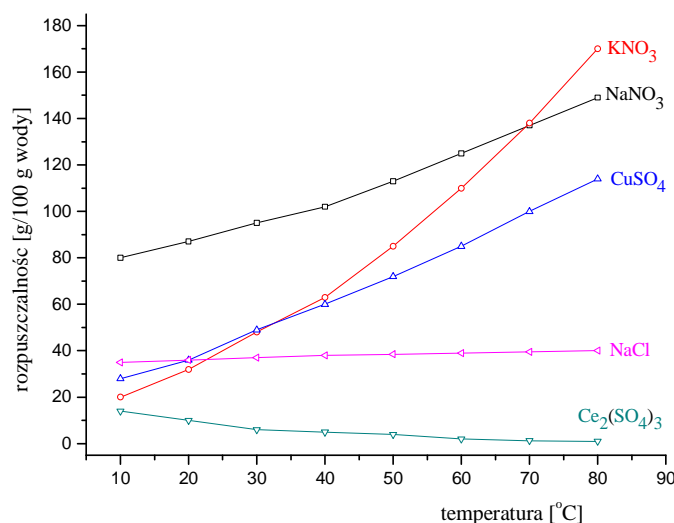
STĘŻENIA ROZTWORÓW

Wielkoskładnikowe mieszaniny **homogeniczne** występujące w stanie gazowym, ciekłym i stałym nazywane są **roztworami**. W odróżnieniu od mieszanin homogenicznych, w których wszystkie składniki tworzą jedną fazę, a roztwór w całej swojej objętości posiada jednakowy skład i właściwości, w mieszaninach **heterogenicznych** poszczególne składniki zachowują swoje właściwości tworząc odrębne fazy.

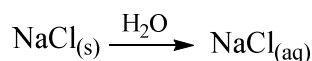
Jeden ze składników roztworu, zazwyczaj występujący w nadmiarze nazywa się **rozpuszczalnikiem** (m_o), drugi zaś **substancją rozpuszczoną** (m_s). Ten składnik roztworu, który występuje w takim samym stanie skupienia co roztwór uznawany jest za rozpuszczalnik, np. roztwór NaCl (m_s) w wodzie (m_o), roztwór gazowego HCl (m_s) w wodzie (m_o). W przypadku stopów, czyli roztworów ciał stałych w ciałach stałych trudno jest jednoznacznie przyporządkować cechy rozpuszczalnika jednemu z jego elementów. Wówczas umownie traktuje się jeden ze składników jako rozpuszczalnik na podstawie jego właściwości fizykochemicznych, np. składu ilościowego, temperatury topnienia, itp.

Cząstki substancji rozpuszczonej tworzącej roztwór wykazują podobieństwo do zachowania się cząsteczek gazu. W wyniku przemieszczania się cząstek wewnątrz cieczy wywołanego różnicą stężeń dochodzi do dyfuzji, której szybkość rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Dyfuzja ciał stałych do roztworu zależy również od wielkości powierzchni kontaktowych danej substancji stałej z roztworem, co oznacza, że proces ten jest przyspieszany w wyniku mieszania. Po pewnym czasie dochodzi do wyrównania stężeń w całej objętości roztworu i dyfuzja ustaje. Otrzymany w ten sposób roztwór nazywa się **nienasyconym**, czyli takim, w którym można jeszcze rozpuścić dodatkową ilość substancji rozpuszczonej. W wyniku dodawania kolejnych porcji substancji stałej do roztworu można uzyskać roztwór **nasycony**, który w określonej temperaturze będzie zawierał maksymalną jej ilość. Istnieje jednak pewna granica (charakterystyczna dla układu: rozpuszczalnik/substancja rozpuszczana), po przekroczeniu której reszta substancji pozostaje w postaci nierozpuszczonej. Oznacza to, że w danej temperaturze i pod określonym ciśnieniem pewna, maksymalna masa danej substancji, która może rozpuścić się w 100 g rozpuszczalnika stanowi ilościową miarę roztworu nasyconego zwaną **rozpuszczalnością**. Jest ona charakterystyczna dla danej substancji i dla danego rozpuszczalnika, jednak nie definiuje stężenia roztworu. Jeśli w układzie współrzędnych na osi

odciętych odłożone zostaną wartości zmierzonych temperatur, a na osi rzędnych uzyskana rozpuszczalność to otrzyma się **krzywą rozpuszczalności**, przedstawioną dla wybranych soli na poniższym rysunku.



W powyższych przykładach opisywane procesy dotyczyły rozpuszczania bez udziału reakcji chemicznej, np.:



Często jednak w wyniku rozpuszczania pewnych substancji zachodzi proces chemiczny i uzyskany roztwór nie jest roztworem pierwotnej substancji, np.:



Do wyrażenia ilościowych stosunków pomiędzy składnikami roztworu wprowadza się pojęcie **stężenia roztworu**, które określa ilość (wagową, objętościową, molową) substancji rozpuszczonej zawartą w określonej ilości (wagowej, objętościowej) roztworu. Można je definiować jako stężenie procentowe (c_p) lub stężenie molowe (c).

Stężenie procentowe wagowe c_p oznacza liczbę jednostek wagowych (mg, g, kg, t) substancji zawartej w 100 jednostkach wagowych roztworu.

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

gdzie:

m_s – masa substancji [g],

m_r – masa roztworu [g], przy czym $m_r = m_s + m_o$,

m_o – masa rozpuszczalnika [g].

Stężenie molowe (molowość) c oznacza liczbę moli n substancji zawartą w 1 dm^3 roztworu:

$$c = \frac{n}{V} \quad (6.2)$$

lub

$$c = \frac{m}{M \cdot V} \quad (6.3)$$

gdzie:

n – liczba moli substancji [mol], przy czym $n = m/M$,

M – masa molowa substancji rozpuszczonej [g/mol],

V_r – objętość roztworu [dm^3].

Wymiar [mol/dm^3] oznaczać można symbolem $[M]$. Zatem dwumolowy roztwór można określić jako roztwór, dla którego $c = 2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ lub $c = 2 M$.

Przykład 1. Obliczyć stężenie procentowe roztworu otrzymanego w wyniku rozpuszczenia 5 g soli w 50 g wody.

Rozwiązanie.

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{5 \text{ g}}{5 \text{ g} + 50 \text{ g}} \cdot 100\% = 9,09\%$$

Przykład 2. Do 200 g 25% roztworu cukru dolano 200 cm^3 wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie. W wyniku rozcieńczania masa cukru nie ulegnie zmianie, zatem w pierwszej kolejności należy wyznaczyć masę rozpuszczonego cukru m_s :

$$m_s = \frac{m_r \cdot c_p}{100\%} = \frac{200 \text{ g} \cdot 25\%}{100\%} = 50 \text{ g}$$

W wyniku rozcieńczania masa powstałego roztworu zmieni się:

$$m_r = 200 \text{ g} + 200 \text{ g} = 400 \text{ g}$$

Stężenie procentowe roztworu po rozcieńczeniu wyniesie zatem:

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% = \frac{50 \text{ g}}{400 \text{ g}} \cdot 100\% = 12,5\%$$

Przykład 3. Obliczyć ile gramów LiCl i ile gramów wody należy odważyć, aby sporządzić 200 g 10% roztworu tej substancji.

Rozwiązanie. Liczba gramów czystego LiCl zawarta w 200 g 10% roztworu wynosi:

$$m_{\text{LiCl}} = \frac{200 \text{ g} \cdot 10\%}{100 \text{ g}} = 20 \text{ g}$$

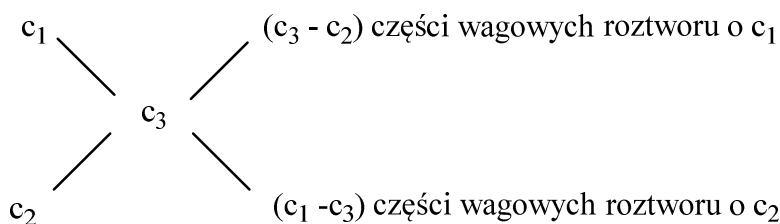
Liczba gramów wody zawarta w 200 g roztworu wynosi:

$$m_o = m_r - m_{\text{LiCl}} = 200 - 20 = 180 \text{ g}$$

Należy odważyć 20 g LiCl oraz 180 g wody.

Mieszanie roztworów

W celu obliczenia stosunków wagowych (objętościowych, molowych) lub stężeń roztworów uzyskanych w wyniku ich zmieszania można skorzystać z krzyżówki mieszania:

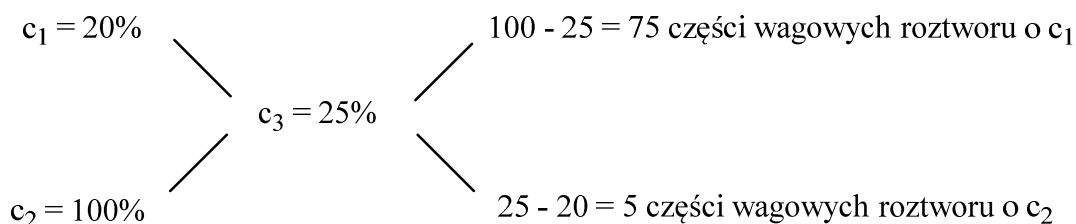


Należy pamiętać, że stężenie roztworu c_3 powstałego w wyniku mieszania roztworów c_1 i c_2 ma zawsze wartość pośrednią:

$$c_1 > c_3 > c_2 \text{ lub } c_2 > c_3 > c_1$$

Przykład 4. Obliczyć ile gramów chlorku potasu należy rozpuścić w 20% roztworze tej soli, aby otrzymać 500 g 25% roztworu ?

Rozwiązanie I.



$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{75}{5} = \frac{15}{1}$$

Po zmieszaniu 15 części wagowych roztworu o stężeniu c_1 z 1 częścią wagową roztworu o stężeniu c_2 otrzymamy 16 (15 + 1) części wagowych roztworu o stężeniu c_3 .

Oznacza to, że 16 częściom wagowym roztworu o c_3 odpowiada masa 500 g. Należy zatem obliczyć masę roztworu pierwszego m_1 i drugiego m_2 z zależności:

$$\frac{16}{1} = \frac{500}{m_2}$$

Stąd masa roztworu o stężeniu $c_2 = 100\%$ wynosi 31,25 g, a masa roztworu o $c_1 = 20\%$ wynosi:

$$m_2 = 500 \text{ g} - 31,25 \text{ g} = 468,75 \text{ g}$$

Ponieważ chlorek potasu jest substancją stałą, przyjęto jego stężenie jako 100%.

Rozwiązanie II. Jeżeli przez x oznaczy się liczbę gramów chlorku potasu, a przez y liczbę gramów 20% roztworu, wówczas:

$$x + y = 500 \text{ g}$$

natomiast na podstawie bilansu stężeń można napisać równanie:

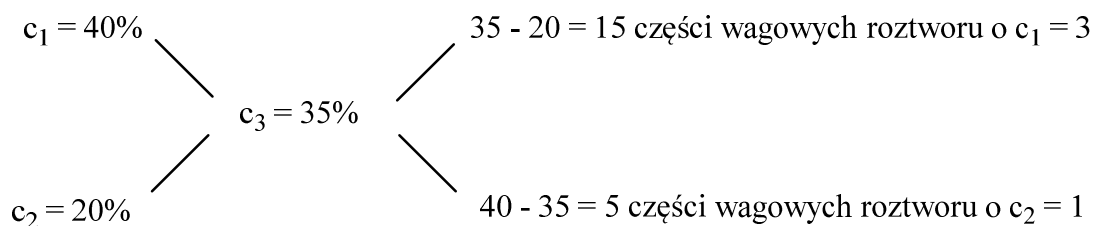
$$\frac{x \cdot 100\%}{100\%} + \frac{y \cdot 20\%}{100\%} = \frac{500 \text{ g} \cdot 25\%}{100\%}$$

Po rozwiązaniu tych równań otrzymuje się:

$$x = 31,25 \text{ g} \text{ zaś } y = 468,75 \text{ g}$$

Przykład 5. Obliczyć, w jakim stosunku masowym należy mieszać 40% i 20% roztwory pewnego kwasu, aby otrzymać 4 kg 35% roztworu.

Rozwiązanie I.



Po zmieszaniu 3 części wagowych roztworu o stężeniu c_1 z 1 częścią wagową roztworu o stężeniu c_2 otrzymamy 4 (3 + 1) części wagowych roztworu o stężeniu c_3 .

Oznacza to, że 4 częściom wagowym roztworu o c_3 odpowiada masa 4 kg. Należy zatem mieszać 3 kg roztworu o stężeniu 40% z 1 kg roztworu o $c = 20\%$.

Rozwiązanie II. Masa bezwodnego kwasu w roztworze powstałym w wyniku mieszania wynosi:

$$m_s = 4000 \text{ g} \cdot 0,35 = 1400 \text{ g.}$$

Z drugiej strony masa ta jest równa sumie mas kwasu w pierwszym i w drugim roztworze, czyli:

$$m_{s1} + m_{s2} = 1400 \text{ g.}$$

Masy roztworów są również addytywne, więc:

$$m_{r3} = m_{r1} + m_{r2}$$

Można zatem ułożyć równanie:

$$m_{r1} \cdot \frac{c_{p1}}{100} + m_{r2} \cdot \frac{c_{p2}}{100} = m_{r3} \cdot \frac{c_{p3}}{100} = 1400 \text{ g}$$

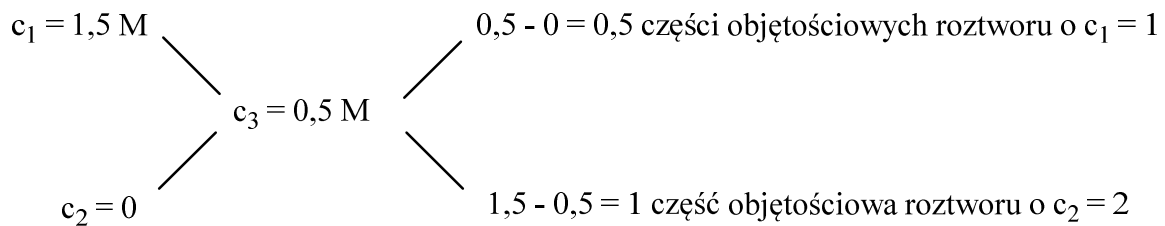
a po podstawieniu odpowiednich wartości:

$$m_{r1} \cdot 0,40 + (4000 \text{ g} - m_{r1}) \cdot 0,20 = 1400 \text{ g}$$

stąd: $m_{r1} = 3000 \text{ g}$, a m_{r2} wynosi $4000 \text{ g} - 3000 \text{ g} = 1000 \text{ g}$.

Przykład 6. Obliczyć ilość wody, jaką należy dodać do 200 cm^3 1,5 molowego roztworu kwasu mrówkowego, aby otrzymać roztwór 0,5 molowy ?

Rozwiązanie I.



Po zmieszaniu 1 części objętościowej roztworu o stężeniu c_1 z 2 częściami objętościowymi roztworu o stężeniu c_2 otrzymamy 3 (1 + 2) części objętościowe roztworu o stężeniu c_3 .

Oznacza to, że:

$$\frac{1}{2} = \frac{200 \text{ cm}^3}{V_2}$$

Objętość wody ($c_2 = 0\%$) wynosi 400 cm^3 .

Rozwiązanie II. Liczba moli kwasu w roztworze przed i po rozcieńczeniu nie ulega zmianie. Zatem:

$$n = c_1 \cdot V_1 = 1,5 \cdot 0,2 = 0,3 \text{ mola}$$

Aby obliczyć objętość roztworu po rozcieńczeniu korzystamy z zależności:

$$V_c = \frac{n}{c} = \frac{0,3}{0,5} = 0,6 \text{ dm}^3$$

Aby objętość końcowa roztworu wynosiła 600 cm^3 należy do wyjściowego roztworu dodać:

$$600 - 200 = 400 \text{ cm}^3 \text{ wody.}$$

Przykład 7. Na podstawie krzywej rozpuszczalności obliczyć stężenie procentowe nasyconego roztworu azotanu(V) potasu w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rozwiązanie. Odczytana z wykresu na str. 64 wartość rozpuszczalności KNO_3 w temperaturze $20\text{ }^\circ\text{C}$ wynosi 44 g. Ponieważ rozpuszczalność oznacza ilość substancji rozpuszczonej w 100 g wody, zatem stężenie procentowe nasyconego roztworu wynosi:

$$c_p = \frac{44\text{ g}}{100 + 44\text{ g}} \cdot 100\% = 30,55\%$$

Przykład 8. Stężenie procentowe nasyconego roztworu K_2SO_4 w temperaturze $20\text{ }^\circ\text{C}$ wynosi 10%. Obliczyć rozpuszczalność soli w tej temperaturze.

Rozwiązanie. Ze stężenia procentowego nasyconego roztworu wynika, iż w 100 g roztworu znajduje się 10 g KNO_3 , zatem masa rozpuszczalnika (wody):

$$m_o = 100\text{ g} - 10\text{ g} = 90\text{ g}.$$

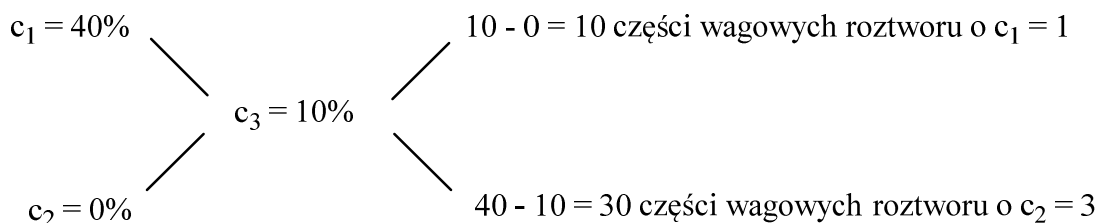
Ponieważ:

$$\frac{90\text{ g wody}}{10\text{ g soli}} = \frac{100\text{ g wody}}{m_{\text{soli}}}$$

$$m_{\text{soli}} = 11,1\text{ g}$$

Przykład 9. Obliczyć masę wody, jaką należy odparować z 10% roztworu, aby otrzymać 25 g 40% roztworu. Jaka była masa wyjściowego roztworu?

Rozwiązanie.



W wyniku odparowania części rozpuszczalnika, stężenie tak otrzymanego roztworu jest większe w porównaniu z roztworem wyjściowym. W tym przypadku w „krzyżówce rozcieńczeń”, początkowe stężenie roztworu oznaczane jest jako stężenie c_3 . Odczytujemy zatem, że po odparowaniu 3 części wagowych wody ($c_2 = 0\%$) pozostanie w roztworze 1 część wagowa roztworu o stężeniu 40%, której odpowiada masa = 25 g.

Korzystając z zależności:

$$\frac{1}{3} = \frac{25\text{ g}}{m_2}$$

$$m_2 = m_{\text{wody}} = 75\text{ g}$$

Masę wyjściowego roztworu obliczamy z zależności:

$$m_3 = m_1 + m_2 = 25 \text{ g} + 75 \text{ g} = 100 \text{ g}$$

Przykład 10. Obliczyć masę hydratowanej soli $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, jaką należy odważyć, aby przygotować 200 cm^3 $0,3 \text{ M}$ roztworu.

Rozwiązanie. Liczbę moli $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ użytej do otrzymania roztworu obliczamy z zależności:

$$n = c \cdot V = 0,6 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,5 \text{ dm}^3 = 0,3 \text{ mola}$$

Na podstawie danych z układu okresowego pierwiastków obliczmy masę molową hydratowanej soli:

$$M_{\text{hydratu}} = M_{\text{Cu}} + M_{\text{S}} + 9 M_{\text{O}} + 10 M_{\text{H}} = 250 \text{ g/mol}$$

Otrzymaną ilość moli przeliczamy na masę korzystając z zależności:

$$m = n \cdot M = 0,3 \text{ mola} \cdot 250 \text{ g} = 75 \text{ g}$$

Przykład 11. Obliczyć stężenie procentowe 2 M roztworu MgCl_2 , którego gęstość wynosi $1,15 \text{ kg/dm}^3$.

Rozwiązanie. Aby obliczyć stężenie procentowe, należy obliczyć liczbę gramów soli zawartą w 1 dm^3 2 M roztworu. W tym celu korzystamy z zależności:

$$m_s = c_r \cdot M \cdot V_r = 2 \text{ mol/dm}^3 \cdot 95 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ dm}^3 = 190 \text{ g}$$

Aby obliczyć stężenie procentowe, należy obliczyć masę roztworu z zależności:

$$m_r = d_r \cdot V_r = 1,15 \text{ kg/dm}^3 \cdot 1 \text{ dm}^3 = 1,15 \text{ kg} = 1150 \text{ g}$$

Procentowość wagowa roztworu wynosi zatem:

$$c_p = \frac{190 \text{ g}}{1150 \text{ g}} \cdot 100\% = 16,52\%$$

Przykład 12. W wyniku rozpuszczenia 95 g Na_3PO_4 w 250 cm^3 wody, objętość otrzymanego roztworu wzrosła o 6% . Obliczyć gęstość roztworu, jego stężenie procentowe i molowe.

Rozwiązanie. Objętość otrzymanego roztworu wynosi:

$$V_r = 1,06 \cdot 250 \text{ cm}^3 = 265 \text{ cm}^3$$

a jego masa:

$$250 \text{ g} + 95 \text{ g} = 345 \text{ g}$$

Zatem gęstość roztworu:

$$d_r = \frac{m}{V_r} = \frac{345 \text{ g}}{265 \text{ cm}^3} = 1,3 \text{ g/cm}^3$$

Stężenie procentowe: $c_p = \frac{95 \text{ g}}{345 \text{ g}} \cdot 100\% = 27,54\%$

Stężenie molowe: $c = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{95 \text{ g}}{164 \text{ g/mol} \cdot 0,265 \text{ dm}^3} = 2,18 \text{ mol/dm}^3$

Przykład 13. Zmieszano 10 cm^3 15% roztworu KCl o gęstości $1,2 \text{ g/cm}^3$ z 25 cm^3 6 M roztworu tej samej soli. Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie. Po zmieszaniu liczba moli soli będzie równa sumie liczby moli w roztworze pierwszym (n_1) i w drugim (n_2):

$$n_3 = n_1 + n_2$$

a objętość (przy założeniu addytywności objętości) będzie równa sumie objętości roztworów wyjściowych:

$$V_c = V_1 + V_2$$

stąd stężenie molowe po zmieszaniu wynosić będzie:

$$c_3 = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2}$$

Obliczmy liczbę moli soli zawartą w 10 cm^3 15% roztworu pierwszego o gęstości $1,2 \text{ g/cm}^3$ z zależności:

$$m_{s1} = c_p \cdot d_r \cdot V_r = 0,15 \cdot 1,2 \text{ g/cm}^3 \cdot 10 \text{ cm}^3 = 1,8 \text{ g}$$

$$n_1 = \frac{m_{s1}}{M_1} = \frac{1,8 \text{ g}}{74,5 \text{ g/mol}} = 0,024 \text{ mola}$$

Obliczmy liczbę moli soli zawartą w 25 cm^3 6 M roztworu drugiego:

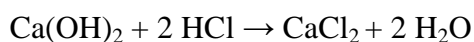
$$n_2 = c_2 \cdot V_2 = 6 \cdot 0,025 = 0,15 \text{ mola}$$

Stężenie molowe w roztworze po zmieszaniu wynosi zatem:

$$c = \frac{0,024 \text{ mola} + 0,15 \text{ mola}}{0,01 \text{ dm}^3 + 0,025 \text{ dm}^3} = \frac{0,174 \text{ mola}}{0,035 \text{ dm}^3} = 4,97 \text{ M}$$

Przykład 14. Zmieszano 200 cm^3 0,2 M roztworu HCl z 50 cm^3 0,3 M roztworu Ca(OH)_2 . Obliczyć stężenie molowe powstałej soli i odczynnika będącego w nadmiarze.

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



wynika, że dwa mole kwasu reagują z jednym molem wodorotlenku wapnia. Z warunków zadania wynika, że liczby moli reagujących substancji wynoszą odpowiednio:

$$n_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ dm}^3 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3 = 0,04 \text{ mola HCl}$$

$$n_{\text{wodorotlenku}} = 0,05 \text{ dm}^3 \cdot 0,3 \text{ mol/dm}^3 = 0,015 \text{ mola Ca(OH)}_2$$

co oznacza, iż HCl użyto w nadmiarze, natomiast $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przereaguje całkowicie. Ze stechiometrii reakcji wynika, iż w reakcji powstanie 0,015 mola CaCl_2 , a jego stężenie wyniesie:

$$c = \frac{0,015 \text{ mola}}{0,25 \text{ dm}^3} = 0,06 \text{ mol / dm}^3$$

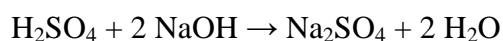
W reakcji weźmie udział $0,015 \cdot 2 = 0,03$ mola HCl, więc 0,01 mola HCl nie przereaguje.

Tak więc jego stężenie molowe w mieszaninie poreakcyjnej wyniesie:

$$c = \frac{0,01 \text{ mola}}{0,25 \text{ dm}^3} = 0,04 \text{ mol / dm}^3$$

Przykład 15. Na zobojętnienie 20 cm^3 roztworu NaOH zużyto 25 cm^3 0,05 M roztworu H_2SO_4 . Ile miligramów NaOH zawierał roztwór ?

Rozwiązanie. Z równania reakcji:



wynika, iż do zobojętnienia $n_k = 0,025 \cdot 0,05 = 0,00125$ mola kwasu siarkowego(VI) potrzeba $n_z = 2 \cdot 0,00125 = 0,0025$ mola NaOH. Ponieważ masa molowa wodorotlenku sodu wynosi $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$, to w roztworze znajdowało się:

$$m = n \cdot M = 0,0025 \cdot 40 = 0,1 \text{ g czyli } 100 \text{ mg NaOH.}$$

PYTANIA I ZADANIA

1. Obliczyć stężenie procentowe roztworu otrzymanego po rozpuszczeniu 20 g glukozy w 130 g wody.
2. Stężenie procentowe nasyconego roztworu mannozy w pewnej temperaturze wynosi 40%. Obliczyć rozpuszczalność tego monosacharydu w tej temperaturze.
3. Ile miligramów LiCl znajduje się w 20 cm^3 0,01 M roztworu ?
4. Obliczyć stężenie molowe 12% roztworu kwasu azotowego(V), o gęstości $1,25 \text{ g/cm}^3$.
5. Do 500 g 20% roztworu cukru dosypano 10 g porcję tego cukru, a następnie z tak otrzymanego roztworu odparowano 20 cm^3 wody. Obliczyć stężenie procentowe roztworu po dosypaniu dodatkowej porcji cukru, oraz końcowe stężenie procentowe roztworu.
6. Do 100 cm^3 wody wprowadzono 1 dm^3 gazowego HCl (warunki normalne). Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
7. Ile gramów KCl należy dodać do 200 g 15% roztworu, aby otrzymać 20% roztwór tej soli?
8. Ile gramów wody należy odparować z 200 g 15% roztworu, aby otrzymać 20% roztwór tej soli ?

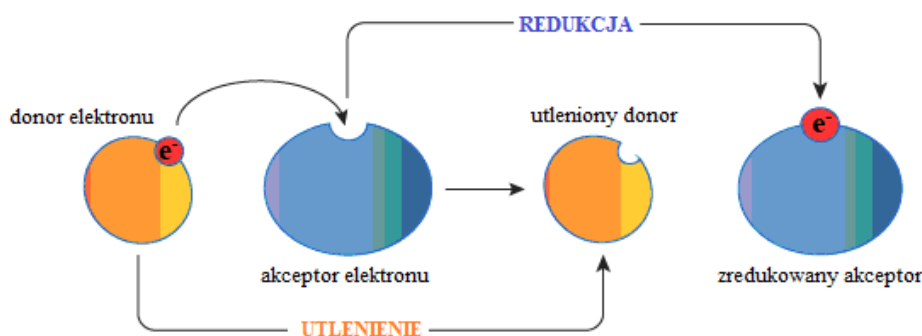
9. Z ilu gramów 10% roztworu pewnej soli otrzyma się po odparowaniu wody 20 g soli ? Ile gramów wody odparowano ?
10. Ile gramów NaCl i ile gramów wody należy użyć, aby otrzymać 250 cm³ 10% roztworu o gęstości 1,15 g/cm³.
11. 10 cm³ 5 M roztworu NaOH rozcieńczono wodą do objętości 200 cm³. Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu.
12. Przeprowadzono reakcję pomiędzy 10 dm³ H₂ i 20 dm³ Cl₂ (warunki normalne), aż do wyczerpania jednego ze składników. Powstały chlorowodór wprowadzono do wody, otrzymując 500 cm³ roztworu kwasu. Obliczyć jego stężenie molowe.
13. Obliczyć stężenie procentowe roztworu H₂SO₄ zawierającego 44,1 g tego kwasu w 100 cm³ roztworu o gęstości 1,26 g/cm³
14. Z 250 g 20% odparowano 150 g wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
15. Jaką objętość 0,2 M roztworu H₂SO₄ należy użyć do całkowitego zobojętnienia 20 g 5% roztworu NaOH?
16. Zmieszano 100 cm³ 10% roztworu Na₂SO₄ o gęstości 1,1 g/cm³ z 50 cm³ 0,5 M roztworu tej samej soli i całość uzupełniono wodą do objętości 500 cm³. Obliczyć stężenie molowe uzyskanego roztworu.
17. Zmieszano 250 cm³ 10% roztworu sacharozy o gęstości 1,1 g/cm³, 100 cm³ 0,5 M roztworu glukozy oraz 150 cm³ wody. Obliczyć stężenie molowe każdego ze składników roztworu (M_{glukozy} = 180 g).
18. Do 50 cm³ 0,4 M CaCl₂ dodano nadmiar kwasu szczawiowego (H₂C₂O₄). Otrzymano 2 g osadu CaC₂O₄. Obliczyć wydajność reakcji: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2 \text{HCl}$
19. Obliczyć ilość miligramów AgCl jaka się wytrąca w wyniku reakcji 50 cm³ 0,1 M AgNO₃ z 10 cm³ 0,2 M roztworu BaCl₂.
20. Obliczyć stężenie procentowe roztworu glukozy otrzymanego w wyniku całkowitej hydrolizy 20% roztworu maltozy: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
21. Jaką objętość chloru w warunkach normalnych należy użyć do wydzielenia jodu z 50 cm³ 0,4 M roztworu KI ? Napisać równanie reakcji.
22. W wyniku katalitycznej reakcji opisanej równaniem: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ wydzieliła się pewna objętość tlenu w warunkach normalnych. Obliczyć tę ilość, jeśli rozkładowi poddano 50 cm³ 30% roztworu H₂O₂ o gęstości 1,1 g/cm³.

23. Zmieszano 4 g stałego NaOH i 0,2 mola Ca(OH)_2 uzyskując 250 cm^3 roztworu. Obliczyć objętość 1 M roztworu HCl jaką należy użyć do całkowitego zobojętnienia tej mieszaniny wodorotlenków.
24. Rozpuszczalność pewnej substancji w wodzie w temperaturze $60 \text{ }^\circ\text{C}$ wynosi 38,5 g/100 g wody. Obliczyć stężenie procentowe nasyconego roztworu tej substancji w podanej temperaturze.
25. Obliczyć w jaki stosunku wagowym należy zmieszać 50% i 25% roztwory kwasu, aby otrzymać 2 kg 40% roztworu.

Rozdział 7

PODSTAWY ELEKTROCHEMII

Elektrochemia stanowi dział chemii zajmujący się wykorzystaniem reakcji chemicznych zachodzących samorzutnie do wytwarzania energii elektrycznej (ogniwa), a także wykorzystaniem prądu stałego do przeprowadzenia takich reakcji, które samorzutnie nie przebiegają (elektroliza). Niezależnie od tego, czy w wyniku procesów elektrochemicznych dochodzi do uwolnienia czy pochłonięcia energii, zawsze polegają one na ruchu elektronów z jednej chemicznej substancji (donora elektronów) do drugiej (akceptora elektronów) na skutek reakcji przeniesienia elektronu, nazywanych w skrócie reakcjami redoks. Przechodzenie elektronów od reduktora do utleniacza stanowi źródło prądu elektrycznego.



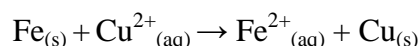
W oparciu o ogólną termodynamikę reakcji chemicznych można rozróżnić:

- ogniwa galwaniczne, które wykorzystują samorzutne reakcje do generowania energii elektrycznej. Procesy w ogniwie galwanicznym polegają na przekazywaniu energii z ogniwa do obwodu zewnętrznego. Ta energia może zostać wykorzystana np. do uruchomienia rozrusznika samochodowego.
- elektrolizery, wykorzystujące energię elektryczną jako źródło reakcji wymuszonych, na skutek dostarczania jej z zewnętrznego źródła prądu stałego. W elektrolizerze przebiegają procesy odwrotne w stosunku do procesów zachodzących w ogniwach galwanicznych. Typowym procesem elektrolitycznym jest galwanizacja.

Ogniwa i potencjał elektrochemiczny

Po umieszczeniu żelaznego gwoźdźdźcia w roztworze siarczanu miedzi(II), obserwuje się pojawianie się na jego powierzchni czerwonego zabarwienia pochodzącego od osadzającej się miedzi. Podczas zachodzącej reakcji redoks opisanej poniższym równaniem dochodzi do

wymiany elektronów:



Przepływ elektronów nie będzie wywoływał powstawania prądu elektrycznego dopóki przewodniki elektryczności nie zostaną zamknięte w obwód elektryczny. Jeśli jednak zbudowane zostanie **ogniwo galwaniczne**, to w wyniku samorzutnej reakcji chemicznej zachodzącej w takim urządzeniu popłynie prąd elektryczny.

Każde ogniwo składa się z dwóch elektrod, czyli metalicznych przewodników, będących w kontakcie z roztworem elektrolitu. Pomiedzy **półogniwami** (elektroda metaliczna zanurzona w roztworze swojej soli) umieszcza się przegrodę porowatą lub **klucz elektrolityczny**, aby zapobiec mechanicznemu mieszaniu roztworów przy jednoczesnym umożliwieniu przepływu elektronów.

Ogniwo zbudowane z dwóch elektrod metalicznych można przedstawić w formie schematu:



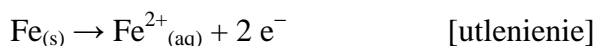
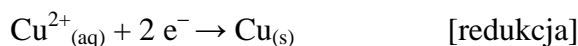
gdzie:

|| - klucz elektrolityczny

| - powierzchnia kontaktu elektrolitu z metalem (elektrolit - elektroda metaliczna)

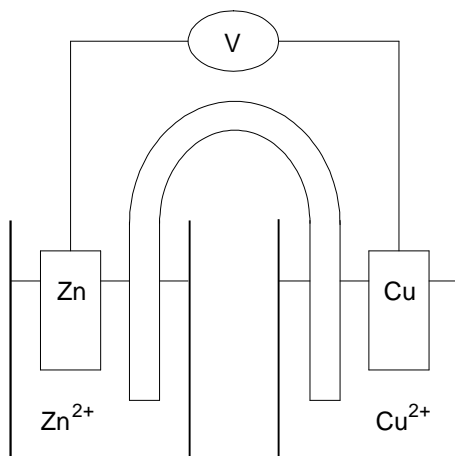
Sposób zapisywania schematu ogniwa, został ustalony w 1953 r. na konferencji IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) w Sztokholmie. Według tych zaleceń każdą granicę faz zaznacza się pionową kreską, natomiast podwójna pionowa linia oznacza granicę faz, na której został wyeliminowany potencjał dyfuzyjny (zastosowanie klucza elektrolitycznego). Ustalono, że anodę zapisuje się po lewej stronie schematu, a katodę po prawej.

Jeżeli półogniwo metaliczne (płytką żelazną zanurzoną w roztworze jonów Fe^{2+}) i drugie półogniwo (płytką miedzianą zanurzoną w roztworze jonów Cu^{2+}) zostaną połączone przewodami elektrycznymi, to w powstałym układzie zamkniętym popłynie prąd elektryczny, którego źródłem są reakcje redoks, podzielone w ogniwie na dwie reakcje półokwowe nazywane są *reakcjami elektrodowymi*:

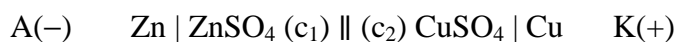


Wielkość prądu można zmierzyć dowolnym miernikiem elektryczności.

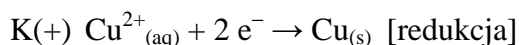
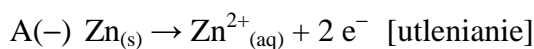
Przykładem ogniwa metalicznego jest **ogniwo Daniella**.



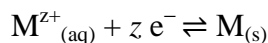
Składa się ono z półogniwa cynkowego (płytką Zn zanurzoną w wodnym roztworze $ZnSO_4$) i półogniwa miedziowego (płytką Cu zanurzoną w roztworze $CuSO_4$) połączonych **kluczem elektrolitycznym**. Klucz elektrolityczny to U-rurka szklana zamknięta na obu końcach porowatą przegradą i napełniona roztworem elektrolitu, najczęściej KCl. Schemat takiego ogniwa można przedstawić następująco:



Podczas pracy tego ogniwa zachodzą samorzutnie procesy opisane równaniami:



Jeśli płytka dowolnego metalu zanurzona zostanie w roztworze swojej soli, to w danej temperaturze, jej potencjał elektryczny będzie zależał od stężenia jej jonów i rodzaju zastosowanego metalu. Zachodząca na powierzchni metalu reakcja nazywana będzie *reakcją elektrodową* lub *połówkową*:



a układ $M^{z+}_{(aq)}/M_{(s)}$ półogniwem.

Wartość potencjału elektrochemicznego półogniwa można obliczyć z równania Nernsta:

$$E_{M^{z+}/M} = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln[a_{M^{z+}}] \quad (7.1)$$

$E_{M^{z+}/M}$ [V]	potencjał elektrochemiczny na granicy metal/roztwór
$E^{\circ}_{M^{z+}/M}$ [V]	standardowy potencjał półogniwa
$R = 8,31$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	stała gazowa
T [K]	temperatura
$F = 96500$ [C·mol ⁻¹]	stała Faradaya

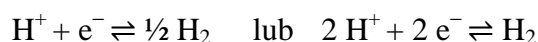
z liczba elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej
 $[a_{M^{n+}}]$ aktywność jonów M^{n+} w roztworze

Po uwzględnieniu wartości R i F oraz $T = 298,15 \text{ K}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) i zamianie logarytmu naturalnego na dziesiętny ($\ln x = 2,303 \log x$) zależność (7.1) przyjmuje postać:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \log[a_{M^{z+}}] \quad (7.2)$$

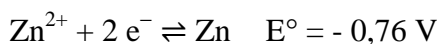
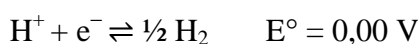
Gdy aktywność jonów $[a_{M^{z+}}] = 1 \text{ M}$, w temperaturze $273,15 \text{ K}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$), wówczas potencjał półogniwa (opisany równaniem 7.1) nazywany **jest potencjałem standardowym półogniwa** i jest on wielkością charakterystyczną dla danej elektrody.

Wszystkie potencjały półogniw mierzone są względem normalnej elektrody wodorowej (NEW), którą stanowi gazowa elektroda redoks wykonana z platyny, pokryta czernią platynową, umieszczona w roztworze jonów H^+ i omywana strumieniem gazowego wodoru. Gdy ciśnienie cząstkowe wodoru wynosi $1013,25 \text{ hPa}$ w temperaturze $273,15 \text{ K}$, a aktywność jonów wodorowych w roztworze równa jest jedności, to wartość potencjału NEW przyjęta umownie za równą zero stanowi punkt odniesienia potencjału w elektrochemii. Na powierzchni platyny ustala się równowaga pomiędzy gazowym wodorem, a jonami H^+ obecnymi w roztworze:



Po zestawieniu różnych półogniw metalicznych zgodnie ze wzrastającymi wartościami ich potencjałów, otrzymuje się *szereg elektrochemiczny metali*. Metale o ujemnych wartościach potencjałów noszą nazwę metali nieszlachetnych, natomiast wśród metali o potencjałach dodatnich wyróżnia się metale półszlachetne i szlachetne.

Na podstawie położenia metali w szeregu elektrochemicznym, można określić ich aktywność chemiczną oraz tendencję do wzajemnego wypierania się z roztworów. Znając położenie pierwiastka w szeregu elektrochemicznym można przewidzieć różnice w jego aktywności, a także przewidywać kierunek reakcji samorzutnych. Wartość potencjału standardowego jest miarą zdolności redoks pary utleniacz-reduktor. Zdolność do wymiany elektronów w układzie M^{z+}/M jest tym większa im dalej od siebie położone są oba metale w tym szeregu.



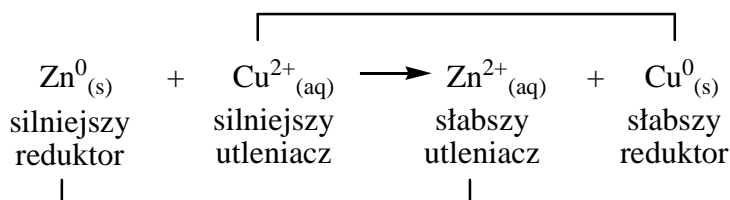
Jon Cu^{2+} uzyskuje dwa elektrony łatwiej niż jon H^+ , ten zaś uzyskuje je łatwiej niż jon Zn^{2+} .

W kategoriach mocy utleniających można powyższe jony uszeregować zgodnie z ich malejącymi zdolnościami: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{2+}$. Ponadto można stwierdzić, że zdolności redukujące maleją w szeregu: $\text{Zn} > \text{H}_2 > \text{Cu}$.

Tabela 7.1. Szereg elektrochemiczny metali

Elektroda	Reakcja elektrodowa	Potencjał standardowy E° [V]	Elektroda	Reakcja elektrodowa	Potencjał standardowy E° [V]
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,03	Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,92	Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,25
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	- 2,90	Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,14
Sr ²⁺ /Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	- 2,89	Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,13
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,85	Fe ³⁺ /Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,04
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,71	2H⁺/H₂	2H⁺ + 2 e⁻ ⇌ H₂	0,00
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,34	Bi ³⁺ /Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0,20
Be ²⁺ /Be	$\text{Be}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	- 1,70	Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,67	Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	- 1,10	Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,87
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,76	Pt ²⁺ /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,20
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,71	Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,42

Można również zauważyć, że w szeregu elektrochemicznym metali, ze *wzrostem wartości utleniających substratów maleją właściwości redukujące produktów ich redukcji*. Oznacza to, że jon Cu^{2+} jest silnym utleniaczem (Cu jest słabym reduktorem), a metaliczny cynk Zn jest silnym reduktorem (jon Zn^{2+} słabym utleniaczem).



Innymi słowy, aby reakcja była samorzutna (zachodziła z lewa na prawo), reakcja półw-kowa, której potencjał jest bardziej dodatni zachodzi na **katodzie** jako reakcja redukcji (zapis zgodny z zapisem w szeregu elektrochemicznym), natomiast reakcja półw-kowa, której potencjał jest bardziej ujemny zachodzi na **anodzie** jako reakcja utlenienia (odwrotnie niż zapis w szeregu elektrochemicznym).

Konsekwencją zjawisk zachodzących na elektrodach (powierzchnia kontaktu metalu z roztworem elektrolitu) i powstawania w tych miejscach **potencjału elektrochemicznego** jest **różnica potencjałów (SEM)** jaka powstaje pomiędzy elektrodami. Siła elektromotoryczna (SEM) jest miarą zdolności reakcji ogniwa do spowodowania przepływu elektronów przez obwód.

$$SEM = E_{\text{Katody}} - E_{\text{Anody}} = \Delta E$$

Dodatnia wartość SEM wskazuje, że zachodzący proces jest procesem samorzutnym.

Ponieważ wartość SEM zależy od natury samych reagentów, ich stężeń oraz temperatury, wyznacza się SEM w **warunkach standardowych** ($p = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 273,15 \text{ K}$, $c = 1 \text{ M}$). Dla tych warunków wartość SEM nazywana jest *standardową siłą elektromotoryczną* i oznaczana jest symbolem ΔE° :

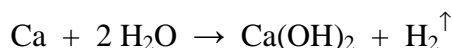
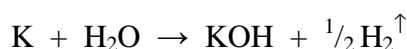
$$\Delta E^\circ = E_K^\circ - E_A^\circ$$

Położenie metali w szeregu elektrochemicznym a ich reaktywność

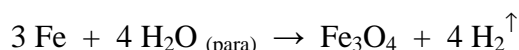
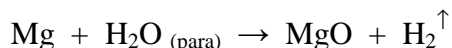
Znajomość standardowych potencjałów elektrod metalicznych umożliwia nie tylko obliczanie SEM dowolnego ogniwa, ale pozwala określić względną skłonność danego układu do oddawania lub przyłączania elektronów. Tak więc w zależności od wartości standardowego potencjału E° metale w różnorodny sposób reagują z wodą, kwasami nieutleniającymi i kwasami utleniającymi. Są to reakcje utleniania-redukcji, w których reduktorem jest wolny metal.

Położenie metali w szeregu elektrochemicznym a ich reakcje z wodą:

a) $E^\circ < -2,3 \text{ V}$; reagują z wodą w temperaturze pokojowej:



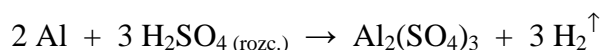
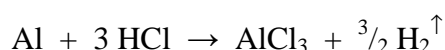
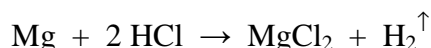
b) $-2,3 \text{ V} < E^\circ < 0 \text{ V}$; reagują energicznie z parą wodną w wysokiej temperaturze:



c) $E^\circ > 0 \text{ V}$; nie reagują z wodą i parą wodną.

Położenie metali w szeregu elektrochemicznym a ich reakcje z kwasami nieutleniającymi (kwasy beztlenowe (np. HCl, HBr), kwasy karboksylowe (HCOOH, CH₃COOH, kwas szczawiowy, itp.), kwas ortofosforowy(V), rozcieńczony kwas siarkowy(VI))

a) $E^\circ < 0 \text{ V}$; reagują w temperaturze pokojowej:



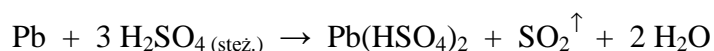
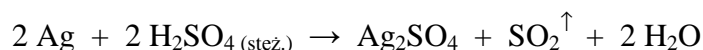
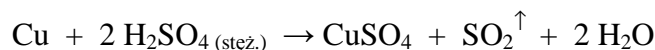
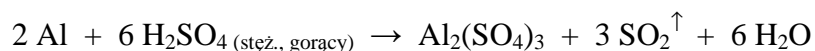
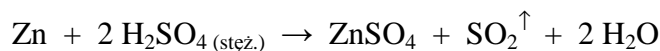
W wypadku ołowiu obserwuje się początkowo słabą reakcję z rozcieńczonym H_2SO_4 , która następnie zanika wskutek wytwarzania się na powierzchni metalu trudno rozpuszczalne-

go w wodzie PbSO_4 : $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (rozc.)} \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + \text{H}_2\uparrow$

b) $E^\circ > 0 \text{ V}$; nie reagują z kwasami nieutleniającymi.

Położenie metali w szeregu elektrochemicznym a jego reakcje z kwasami utleniającymi (stężony kwas siarkowy(VI) oraz rozcieńczony i stężony kwas azotowy(V))

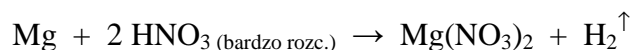
a) reakcje ze stężonym H_2SO_4



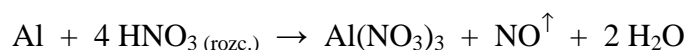
b) reakcje z HNO_3

W przypadku *metali nieszlachetnych*, a więc o $E^\circ < 0$, nie można podać jednoznacznych reguł opisujących ich zachowanie się wobec rozcieńczonego i stężonego roztworu kwasu azotowego(V). Produktami reakcji, oprócz tlenków czy azotanów(V) metali, mogą być między innymi: tlenek azotu, ditlenek azotu, wolny azot lub sól amonowa. Zależy to w dużym stopniu od charakteru samego metalu oraz stężenia stosowanego kwasu.

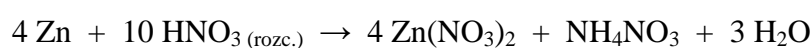
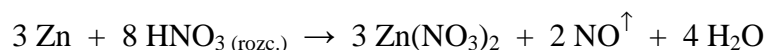
W przypadku działania bardzo rozcieńczonego roztworu HNO_3 na magnez, mangan lub cynk powstaje cząsteczkowy wodór:



Natomiast w reakcji glinu, żelaza lub niklu już z kilkunastoprocentowym roztworem HNO_3 powstaje tlenek azotu:



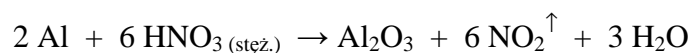
Z kolei cynk redukuje HNO_3 do NO lub NH_4^+ :



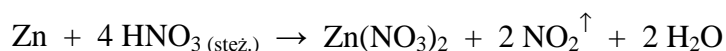
Także miedź ($E^\circ > 0$) roztwarza się w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V):



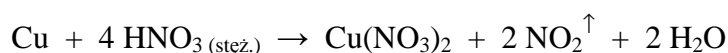
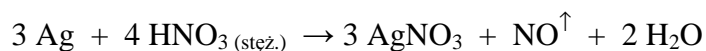
Niektóre *metale nieszlachetne*, jak glin, żelazo, nikiel ulegające łatwo działaniu rozcieńczonego kwasu azotowego(V), nie rozpuszczają się w kwasie stężonym; występuje tu tzw. *zjawisko pasywacji*, polegające na tworzeniu się pod wpływem silnego utleniacza cienkiej, pokrywającej szczelnie powierzchnię metalu, warstewki tlenku odpornego na działanie kwasu:



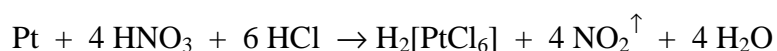
Cynk rozтворя się w stężonym roztworze HNO_3 z wydzieleniem brunatnego ditlenku azotu:



Metale półszlachetne i szlachetne ($0 < E^0 < +1 \text{ V}$) także reagują ze stężonym HNO_3 . Jednym z produktów reakcji jest zawsze tlenek niemetalu (metale te nie wypierają wodoru z kwasów):



Metale o potencjale $E^0 > +1 \text{ V}$ ulegają działaniu tylko bardzo silnych utleniaczy, jak np. *woda królewska* ($\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl}$):



Elektroliza

Zespół procesów fizycznych i chemicznych zachodzących podczas przepływu przez elektrolit stałego prądu elektrycznego nazywamy **elektrolizą**. Procesy elektrolizy bieżą w elektrolizerach (naczynie zawierające elektrolit), w których elektrody połączone są ze źródłem prądu stałego, zatem ich ładunek nie zależy od reakcji bieżących na ich powierzchni, ale od napięcia zewnętrznego źródła prądu. Różnica między ogniwem galwanicznym a elektrolizerem polega na tym, że w ogniwie reakcje przebiegają samorzutnie powodując przepływ elektronów w obwodzie zewnętrznym, natomiast w elektrolizerze procesy zostają wymuszone przyłożonym z zewnątrz napięciem, które wywołuje ruch elektronów w stronę przeciwną. Podczas elektrolizy zachodzą procesy odwrotne w stosunku do przemian zachodzących w czasie pracy ogniwa galwanicznego. Jony elektrolitu przemieszczają się w kierunku odpowiedniej elektrody – aniony kierują się do dodatniej anody, gdzie ulegają utlenieniu, zaś kationy dążą do ujemnej katody, na której zachodzi redukcja. We wszystkich procesach elektrochemicznych **katoda** jest zawsze elektroda, na której zachodzi **proces redukcji**, zaś **anoda** – elektroda, na której zachodzi **utlenianie**. Znak elektrod w elektrolizerze jest przeciwny do znaku elektrod w ogniwie galwanicznym, albowiem w elektrolizerze katoda jest połączona z ujemnym, a anoda z dodatnim biegunem zewnętrznego źródła prądu. Elektroliza przebiega tylko wówczas, gdy do elektrod przyłożone jest napięcie wyższe od siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa. Najniższe napięcie potrzebne do zapoczątkowania elektrolizy nazywa się **napięciem rozkładowym**.

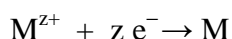
Przewidywanie produktów elektrolizy

Procesy chemiczne zachodzące podczas elektrolizy są uzależnione od składu roztworu, materiału elektrod, przyłożonego napięcia i temperatury. W niektórych procesach produkty elektrolizy mogą wchodzić w reakcje wtórne z materiałem elektrod lub z substancjami obecnymi w roztworze. W trakcie elektrolizy należy liczyć się również z możliwością roztwarzania anody. Z tych względów ustalanie rodzaju produktów elektrolizy jest dosyć trudne, zwłaszcza w odniesieniu do wodnych roztworów elektrolitów.

Jeśli założy się, że elektrolizie poddano wodny roztwór pewnej substancji, to obok jonów powstających w wyniku dysocjacji tej substancji, w roztworze znajdują się jony H^+ i OH^- pochodzące z częściowej autodysocjacji wody, które również mogą ulegać reakcjom elektrodowym.

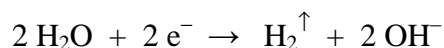
Reakcje katodowe

Jako pierwsze ulegają rozładowaniu kationy metali o największych wartościach potencjałów normalnych E^0 , zgodnie z równaniem:

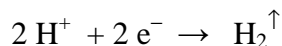


Jednak w praktyce, w roztworach wodnych redukcji ulegają kationy o potencjale wyższym od potencjału glinu ($E^0 = -1,67 \text{ V}$), czyli położone w szeregu elektrochemicznym za glinem. Natomiast metali położonych w szeregu elektrochemicznym przed glinem (np. Mg, Na, Ca, Ba, K, Li) nie można wydzielić elektrolitycznie z wodnych roztworów na elektrodach metalicznych (z wyjątkiem elektrody rtęciowej).

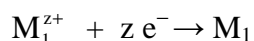
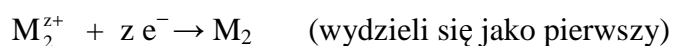
Jeżeli roztwór elektrolitu nie zawiera kationów metali mogących się rozładować, wówczas na katodzie wydziela się wodór – pochodzący z redukcji cząsteczek wody:



Natomiast, gdy elektrolizie poddajemy roztwór kwasu to na katodzie wydziela się wodór pochodzący z redukcji kationów wodoru:



Gdy roztwór poddawany elektrolizie zawiera kilka kationów metali, np.: M_1^{z+} , M_2^{z+} ($E_1^0 < E_2^0$) to rozładowaniu ulega na katodzie najpierw kation o najwyższym potencjale wydzielenia, a po wyczerpaniu się kationów tego metalu rozpoczyna się rozładowywanie kolejnego jonu:

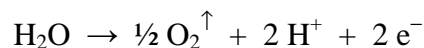


Reakcje anodowe

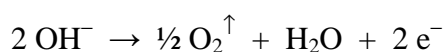
W pierwszej kolejności rozładowaniu ulegają aniony kwasów beztlenowych, np. Cl^- , Br^- , I^- zgodnie z równaniem:



Jeżeli roztwór elektrolitu nie zawiera takich anionów to na anodzie wydzielą się tlen, pochodzący z utleniania cząsteczek wody:

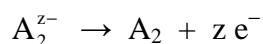


Natomiast, gdy roztwór elektrolitu ma odczyn zasadowy to na anodzie wydzielą się tlen pochodzący z rozkładu anionów wodorotlenowych:



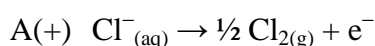
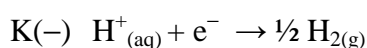
Obecne w roztworze aniony kwasów tlenowych nie rozładowują się, a na anodzie zachodzi drugi z wyżej napisanych procesów (utlenianie wody).

Jeżeli roztwór poddawany elektrolizie zawiera kilka anionów, np.: A_1^{z-} , A_2^{z-} ($E_1^{\circ} < E_2^{\circ}$) to rozładowaniu ulega na anodzie najpierw anion o najniższym potencjale wydzielania:

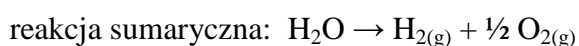
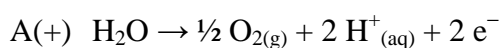
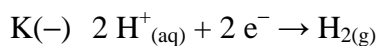


Produkty elektrolizy rozcieńczonych wodnych roztworów

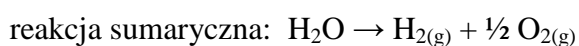
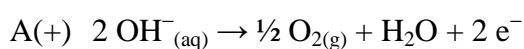
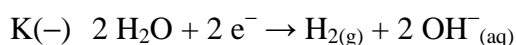
a) wodny roztwór kwasu solnego: $\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$



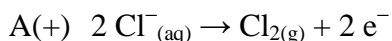
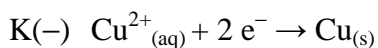
b) wodny roztwór kwasu siarkowego(VI): $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$



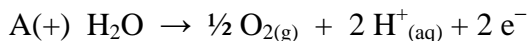
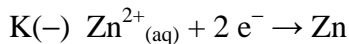
c) wodny roztwór wodorotlenku sodu: $\text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$



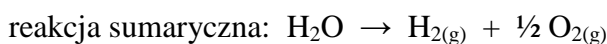
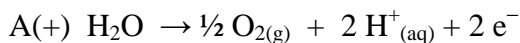
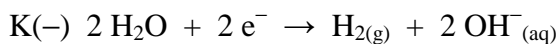
d) wodny roztwór chlorku miedzi(II): $\text{CuCl}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$



e) wodny roztwór siarczanu(VI) cynku: $\text{ZnSO}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$

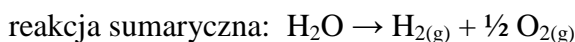
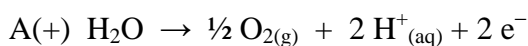
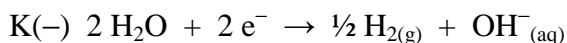


f) wodny roztwór azotan(V) sodu: $2 \text{NaNO}_{3(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + 2 \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$

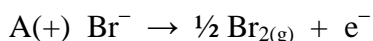
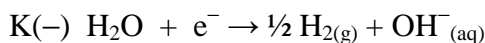


Wpływ stężenia elektrolitu na produkty elektrolizy

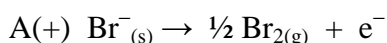
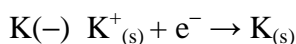
a) wodny, rozcieńczony roztwór bromku potasu: $2 \text{KBr}_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{K}^{+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$



b) wodny, stężony roztwór bromku potasu: $\text{KBr}_{(\text{stęż.})} \rightarrow \text{K}^{+}_{(\text{stęż.})} + \text{Br}^{-}_{(\text{stęż.})}$



c) stopiony bromek potasu: $\text{KBr}_{(\text{s})} \rightarrow \text{K}^{+}_{(\text{s})} + \text{Br}^{-}_{(\text{s})}$



Z niektórych wyżej przytoczonych przykładów wynika, że elektroliza roztworów kwasów tlenowych, wodorotlenków metali alkalicznych oraz soli kwasów tlenowych sprowadza się do rozkładu wody na tlen i wodór, dlatego nazywana jest **elektrolizą wody**.

PYTANIA I ZADANIA

1. W wyniku reakcji 1,3 g chromu z rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI) otrzymano 560 cm³ pewnego gazu, odmierzonego w warunkach normalnych. Napisać równanie reakcji, określić jaki to gaz oraz obliczyć liczbę elektronów biorących udział w reakcji.

2. Do roztworu azotanu(V) srebra(I) wprowadzono drut miedziany o masie 20 g. Po pewnym czasie drut osuszono i stwierdzono, że jego masa wzrosła o 11,52 g. Obliczyć ilość gramów metalu, jaka osadziła się na drucie miedzianym. Napisać odpowiednie zbilansowane równanie reakcji. Określić jaki metal osadził się na drucie miedzianym.
3. Obliczyć ΔE° ogniwa zbudowanego z płytki srebrnej zanurzonej w roztworze azotanu(V) srebra i płytki żelaznej zanurzonej w roztworze siarczanu(VI) żelaza(II). Zapisać schemat tego ogniwa, wskazać anodę i katodę oraz napisać równania procesów elektrodowych.
4. Zbudowano ogniwo składające się z płytki cynkowej zanurzonej w 1 M roztworze $Zn(NO_3)_2$ i płytki srebrnej zanurzonej w 0,5 M roztworze $AgNO_3$. Oba półogniwa połączono kluczem elektrolitycznym. Określić, która elektroda jest anodą, a która katodą. Napisać równania reakcji elektrodowych i sumaryczne równanie reakcji.
5. Na podstawie położenia pierwiastka w szeregu elektrochemicznym metali, określić czy bizmut może wyprzeć gazowy wodór z roztworu kwasu solnego w warunkach standardowych.
6. SEM pewnego ogniwa w warunkach standardowych wynosi 2,46 V. Elektrode dodatnią w tym ogniwie stanowi srebro. Określić, z jakiego metalu została wykonana elektroda ujemna, przedstawić schemat tego ogniwa oraz napisać równania reakcji przebiegających na jego elektrodach.
7. Przewidzieć produkty elektrolizy (elektrody grafitowe) wodnych roztworów następujących soli: a) KBr, b) $AgNO_3$, c) $MgSO_4$, Napisać odpowiednie reakcje elektrodowe.
8. Podać zbilansowane równania redoks na podstawie poniższych schematów ogniw:
 - a) $A(-) \text{ Mn}_{(s)} | \text{Mn}^{2+}_{(aq)} || \text{Cd}^{2+}_{(aq)} | \text{Cd}_{(s)} \text{ K}(+)$
 - b) $A(-) \text{ Fe}_{(s)} | \text{Fe}^{2+}_{(aq)} || \text{NO}_3^{-}_{(aq)} | \text{NO}_{(g)} / \text{Pt}_{(s)} \text{ K}(+)$
9. Podczas elektrolizy stężonego, wodnego roztworu siarczanu(VI) cynku, w przestrzeni anodowej zaobserwowano wydzielenie się 560 cm^3 pewnego gazu (warunki normalne). Napisać odpowiednie równania elektrodowe. Podać jaki to gaz. Obliczyć masę cynku, jaka osadziła się na katodzie.
10. Trzy elektrolizery z elektrodami platynowymi połączono szeregowo. Pierwszy napełniono wodnym roztworem chlorku potasu, drugi – wodnym roztworem siarczanu(VI) srebra, a trzeci – wodnym roztworem chlorku miedzi(II). Podać kolejność osadzania się metali na katodzie. Obliczyć ilości moli produktów reakcji wydzielonych na elektrodach elektrolizerów, jeśli na katodzie trzeciego z nich powstało 3,2 g miedzi.
11. Obliczyć wartość potencjału półogniwa złożonego z elektrody srebrnej zanurzonej w roztworze jonów Ag^+ o stężeniu 0,1 M, w temperaturze 298 K.

12. Na podstawie położenia pierwiastka w szeregu elektrochemicznym metali podać kierunek samorzutnej reakcji:
- a) $\text{Ag} + \text{CuSO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$
 - b) $\text{Cu} + \text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$
 - c) $\text{Zn} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$
 - d) $\text{Fe} + \text{NiSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Ni}$
 - e) $\text{Fe} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$
13. Jeśli do całkowitego wydzielenia żelaza z 200 cm^3 roztworu jego soli zużyto 3,25 g cynku, to jakie było stężenie molowe roztworu FeSO_4 .
14. Zbudowano ogniwo z płyt ołowianej i cynkowej, zanurzonych w 2 M wodnych roztworach swych dwuwartościowych kationów. Obliczyć potencjały obu półogniw, podać schemat ogniwa, reakcje elektrodowe oraz obliczyć wartość SEM w warunkach standardowych.
15. Podczas procesu elektrolizy wodnego roztworu chlorku miedzi(II), na jednej z elektrod grafitowych zaobserwowano wydzielenie się gazu w ilości $2,24 \text{ dm}^3$ odmierzonego w warunkach normalnych. Obliczyć ilość gramów CuCl_2 jaka uległa elektrolizie, podać równania elektrodowe oraz jaki gaz się wydzielił, jeśli:
- a) elektrolizie poddano wodny, rozcieńczony roztwór CuCl_2 ,
 - b) elektrolizie poddano wodny, stężony roztwór CuCl_2 .

Rozdział 8

RÓWNOWAGI JONOWE W ROZTWORACH WODNYCH

Dysocjacja elektrolityczna

Roztwory elektrolitów przewodzą prąd elektryczny. Spowodowane jest to obecnością jonów zdolnych do przenoszenia ładunku elektrycznego. Elektrolity należą do przewodników „drugiego rodzaju”, a metale i ich stopy są przewodnikami „pierwszego rodzaju”. Mechanizm przewodzenia elektrolitów polega na uporządkowanym ruchu swobodnych jonów w polu elektrycznym. Swoboda ruchu jonów, w porównaniu z ruchem elektronów, jest znacznie ograniczona ze względu na wymiary jonów, ich wzajemne oddziaływanie a także asocjację cząsteczek rozpuszczalnika. Przewodnictwo elektrolitów jest znacznie mniejsze niż przewodnictwo metali.

Elektrolitami są związki jonowe (NaCl, KNO₃, SrBr₂), jak i cząsteczkowe o budowie polarnej, np. H₂SO₄, HCl, NH₃. Ich proces dysocjacji zachodzi łatwo w rozpuszczalnikach polarnych, tzn. o dużej wartości przenikalności elektrycznej. Rozpuszczalnik polarny zmniejsza oddziaływania elektrostatyczne między jonami. Z tego powodu dysocjacja zachodzi szczególnie łatwo w wodzie, dla której wartość przenikalności elektrycznej wynosi około 80.

Według Arrheniusa dysocjacja elektrolityczna jest to rozpad elektrolitów na jony pod wpływem rozpuszczalnika. Do ilościowej interpretacji procesu dysocjacji elektrolitycznej Arrhenius wprowadził pojęcie stopnia i stałej dysocjacji. **Stopień dysocjacji** określa stosunek ilości (lub stężenia) elektrolitu, który uległ dysocjacji do całkowitej ilości (stężenia) elektrolitu wprowadzonego do roztworu.

$$\alpha = \frac{n_{\text{zdys.}}}{n_0} \quad \alpha = \frac{c_{\text{zdys.}}}{c_0} \quad (8.1)$$

Z definicji tej wynika, że wielkość α zawarta jest w granicach 0÷1 lub $0 < \alpha < 100\%$.

Stopień dysocjacji elektrolitu jest wielkością zależną od rodzaju elektrolitu, rodzaju rozpuszczalnika, stężenia elektrolitu, temperatury oraz od obecności w roztworze innych elektrolitów, zwłaszcza zawierających jony wspólne z jonami elektrolitu badanego.

Stopień dysocjacji wzrasta ze zmniejszaniem się stężenia roztworu i w bardzo rozcieńczonych roztworach elektrolitów zbliża się do jedności, czyli gdy $c \rightarrow 0$ to $\alpha \rightarrow 1$.

Wpływ temperatury na stopień dysocjacji może być różny i zależy od rodzaju elektrolitu. W większości jednak przypadków stopień dysocjacji rośnie ze wzrostem temperatury.

Dysocjację elektrolitów słabych i średniej mocy można traktować jako proces odwracalny. Oznacza to, że wprowadzenie do takich roztworów elektrolitu mocnego, zawierającego jony wspólne z jonami elektrolitu badanego powoduje, zgodnie z zasadą równowagi chemicznej, cofnięcie dysocjacji słabego elektrolitu, a zatem zmniejszenie jego stopnia dysocjacji. W roztworach elektrolitów słabych, pomiędzy jonami powstałymi w wyniku dysocjacji a częścią niezdisocjowaną elektrolitu ustala się, podlegający prawu działania mas, stan równowagi. Dla elektrolitu typu AB, dysocjującego według równania:



stała równowagi K (w danej temperaturze) określona jest wzorem:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

i zwana jest **stałą dysocjacji**, przy czym:

$[A^+]$ i $[B^-]$ – stężenia molowe jonów w roztworze elektrolitu w stanie równowagi,

$[AB]$ – stężenie niezdisocjowanej części elektrolitu.

Wielkość stałej dysocjacji zależy od rodzaju elektrolitu, temperatury i rodzaju rozpuszczalnika. Pojęcie stałej dysocjacji traci sens dla elektrolitów całkowicie zdysocjowanych (mocnych), ponieważ w takich roztworach brak jest cząsteczek niezdisocjowanych. Stała dysocjacji odzwierciedla więc moc elektrolitów słabych.

Elektrolitami słabymi są takie, których stała dysocjacji jest mniejsza niż 10^{-4} . Do elektrolitów **słabych** zaliczamy m.in.:

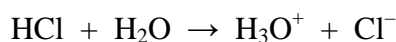
- kwasy: HF, HNO₂, H₃PO₄, H₂SO₃, chlorooctowy (ClCH₂COOH), szczawiowy (H₂C₂O₄), mrówkowy (HCOOH),
- zasady: aminy alifatyczne.

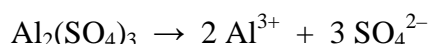
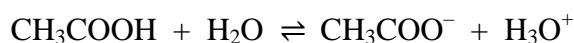
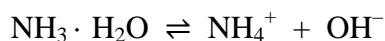
Elektrolitami **mocnymi** w roztworach wodnych są m.in.:

- kwasy: HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HClO₃,
- zasady: NaOH, KOH, Ba(OH)₂,
- sole, dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Niekiedy wśród elektrolitów słabych wyróżnia się elektrolity **średniej mocy**, np. H₃PO₄, H₂SO₃ oraz elektrolity **bardzo słabe**, jak np. kwas węglowy (H₂CO₃), cyjanowodorowy (HCN), siarkowodorowy (H₂S), octowy oraz zasady: amoniak i aminy aromatyczne.

Przykładowe równania dysocjacji różnych elektrolitów:





Często w przypadku kwasów stosuje się zapis uproszczony, nie uwzględniający wody w procesie dysocjacji, np.



Pomiędzy stopniem dysocjacji α i stężeniem molowym elektrolitu c istnieje zależność, zwana **prawem rozcieńczeń Ostwalda**. Dla elektrolitu typu AB, dysocjującego według równania:



stężenia poszczególnych indywiduów w stanie równowagi wynoszą:

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = \alpha \cdot c$$

$$[\text{AB}] = c - c \cdot \alpha = c \cdot (1 - \alpha)$$

Podstawiając powyższe stężenia do wyrażenia na stałą dysocjacji otrzymuje się zależność:

$$K = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c \cdot (1 - \alpha)}$$

skąd:

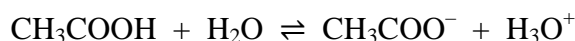
$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)} \quad (8.2)$$

Powyższy wzór to tzw. **prawo rozcieńczeń Ostwalda**. Podaje on matematyczny związek pomiędzy stałą dysocjacji elektrolitu, jego stopniem dysocjacji i stężeniem.

Jeżeli stopień dysocjacji elektrolitu jest niewielki ($\alpha < 5\%$ lub wartość $\frac{c}{K} \geq 400$) to można przyjąć, że $1 - \alpha \approx 1$ i wówczas:

$$K \approx \alpha^2 \cdot c \quad \text{stąd:} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

W roztworze słabego elektrolitu, np. kwasu octowego, ustala się równowaga pomiędzy jonami elektrolitu i cząsteczkami niezdisocjowanymi:



Dodatek do tego roztworu mocnego elektrolitu, tj. całkowicie zdysocjowanego, zawierającego jony wspólne z elektrolitem słabym, powoduje cofnięcie dysocjacji kwasu octowego, co w efekcie zmniejsza jego stopień dysocjacji. Na przykład dodatek kwasu solnego (H_3O^+ , Cl^-) powoduje wprowadzenie wspólnych jonów H_3O^+ do układu, cofając dysocjację CH_3COOH .

Przykład 1. Obliczyć stężenie jonów wodorotlenowych w 0,002 M roztworze $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Rozwiązanie. Wodorotlenek baru jest mocnym elektrolitem, dysocjującym według równania:



Z równania wynika, że liczba moli jonów OH^- jest dwukrotnie większa niż $\text{Ba}(\text{OH})_2$, zatem stężenie jonów wodorotlenowych $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,002 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

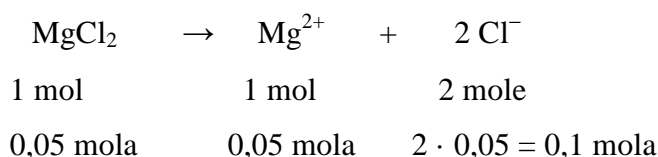
Przykład 2. W wodzie rozpuszczono 4,75 g chlorku magnezu, otrzymując 500 cm^3 roztworu. Obliczyć stężenie molowe soli oraz stężenie molowe kationów i anionów w roztworze.

Rozwiązanie. Z warunków zadania wynika, że $m = 4,75 \text{ g}$, $V = 500 \text{ cm}^3 = 0,5 \text{ dm}^3$. Ponieważ masa molowa MgCl_2 wynosi $M = 95 \text{ g/mol}$ to liczbę moli soli można obliczyć z wzoru:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4,75 \text{ g}}{95 \text{ g/mol}} = 0,05 \text{ mola}$$

Zatem stężenie molowe soli wynosi: $c = \frac{n}{V} = \frac{0,05 \text{ mola}}{0,5 \text{ dm}^3} = 0,1 \text{ M}$

Na podstawie równania dysocjacji MgSO_4 oblicza się liczbę moli jonów w roztworze:

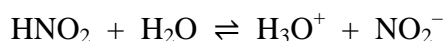


Poszukiwane stężenia molowe jonów wynoszą:

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{n}{V} = \frac{0,05 \text{ mola}}{0,5 \text{ dm}^3} = 0,1 \text{ M} \quad \text{ i } \quad c_{\text{Cl}^-} = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mola}}{0,5 \text{ dm}^3} = 0,2 \text{ M}$$

Przykład 3. Stopień dysocjacji kwasu azotowego(III) w 0,01 M wodnym roztworze wynosi 18%. Obliczyć stężenie molowe jonów oraz stężenie niezdisocjowanej części kwasu.

Rozwiązanie. Kwas azotowy(III) dysocjuje wg równania:



z którego wynika, że stężenie molowe hydratowanych jonów wodorowych (H_3O^+) zwanych hydroksoniowymi (dla prostoty nazywanych wodorowymi) i azotanowych(III) są jednakowe i równe stężeniu zdysocjowanej części kwasu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_2^-] = \alpha \cdot c = 0,01 \cdot 0,18 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Stężenie niezdisocjowanej części kwasu wynosi:

$$[\text{HNO}_2] = c - c \cdot \alpha = c \cdot (1 - \alpha) = 0,01 \cdot 0,82 = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Przykład 4. W 0,2 M roztworze kwasu HA stężenie jonów H_3O^+ wynosi 0,02 M. Obliczyć stopień i stałą dysocjacji tego kwasu.



Z definicji stopnia dysocjacji wynika, iż: $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$

Zatem: $\alpha = \frac{0,02}{0,2} = 0,1$ czyli 10%

Stałą dysocjacji obliczamy z zależności:

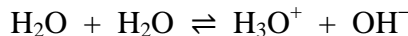
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{0,02 \cdot 0,02}{0,2 - 0,02} = 2,2 \cdot 10^{-3} \quad \text{lub} \quad K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)} = \frac{(0,1)^2 \cdot 0,2}{1 - 0,1} = 2,2 \cdot 10^{-3}$$

Iloczyn jonowy wody, pH

Chemicznie czysta woda wykazuje nieznaczne przewodnictwo elektryczne spowodowane jej **autodysocjacją**, zachodzącą w niewielkim stopniu:



Ponieważ w roztworze nie istnieją swobodne jony H^+ , lecz kationy hydroksoniowe H_3O^+ , czyli uwodnione jony wodorowe ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$), dlatego autodysocjację wody należy zapisywać jako:



Autodysocjacja wody jest reakcją odwracalną, a jej równowagę opisuje stała dysocjacji:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Uwzględniając wartość stałej równowagi w warunkach standardowych ($p = 1013,25$ hPa, $t = 25$ °C) oraz stężenie molowe wody $[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,56$ mol/dm³, można wykazać, że $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ jest również wielkością stałą w danej temperaturze i nazywana jest **iloczynem jonowym wody**.

$$1 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w \quad (8.3)$$

W czystej wodzie stężenia $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ są równe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \text{ (roztwór obojętny)}$$

Roztwory, dla których $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ mol/dm³ są roztworami kwasowymi, a jeżeli $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ mol/dm³ - roztworami zasadowymi.

Ponieważ posługiwanie się małymi wartościami liczbowymi stężeń $[\text{H}_3\text{O}^+]$ czy $[\text{OH}^-]$ wymaga często stosowania wykładnika potęgowego, wprowadzono system oparty na ujemnym logarytmie ze stężenia jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ lub $[\text{OH}^-]$.

Ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia molowego H_3O^+ nosi nazwę **pH roztworu**:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

a ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia molowego OH^- nosi nazwę **pOH roztworu**:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Tak więc, w roztworze: kwasowym $\text{pH} < 7$ a $\text{pOH} > 7$

obojętnym $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

zasadowym $\text{pH} > 7$ a $\text{pOH} < 7$.

W temperaturze 25°C $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Praktyczna skala pH wodnych roztworów obejmuje wartości od 0 do 14.

Przykład 5. Obliczyć pH roztworu, jeżeli: a) stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M}$,

b) stężenie jonów $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$.

Rozwiązanie. a) Jeżeli $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M}$ to $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2} = 2$

b) Jeżeli $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$ to $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-1} = 1$,

zatem $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$

lub: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$, a zatem $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 13$

Przykład 6. Obliczyć stężenie anionów wodorotlenowych w roztworze, którego $\text{pH} = 9$.

Rozwiązanie. $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 9$ więc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$; zatem z iloczynu jonowego wody: $K_w = 1 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ wynika, że $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, lub inaczej: jeżeli $\text{pH} = 9$ to $\text{pOH} = 14 - 9 = 5$ a więc $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Wskaźniki pH

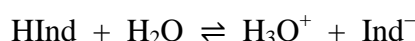
Do przybliżonego określania odczynu roztworu (pH) stosuje się substancje zmieniające barwę w zależności od stężenia jonów H_3O^+ i OH^- . Takie związki nazywa się **wskaźnikami pH**, **wskaźnikami kwasowo-zasadowymi** lub **indykatorami**. Na ogół są nimi słabe kwasy lub zasady organiczne, których postać niezdysocyjowana ma inną barwę niż w forma zdysocjowana. Przykłady wskaźników podano w tabeli 8.1.

Każdy wskaźnik zmienia barwę po przekroczeniu charakterystycznych dla niego wartości pH, przy czym zmiana barwy nie następuje skokowo, lecz w pewnym zakresie pH wynoszącym najczęściej dwie jednostki. Zakres zmiany barwy jest charakterystyczny dla danego wskaźnika. Barwa przejściowa tego zakresu pochodzi od nałożenia się barw obu postaci skrajnych.

Tabela 8.1. Wybrane wskaźniki kwasowo-zasadowe

Wskaźnik	Zakres pH zmiany barwy	Barwa postaci	
		kwasowej	zasadowej
Oranż metylowy	3,2 ÷ 4,5	czerwona	żółta
Lakmus	5,0 ÷ 8,0	czerwona	niebieska
Błękit bromotymolowy	6,0 ÷ 7,6	żółta	niebieska
Fenoloftaleina	8,2 ÷ 10,0	bezbarwna	czerwona

Cechą charakterystyczną wskaźników jest uleganie w roztworze wodnym dysocjacji kwasowej lub zasadowej:



gdzie HInd i Ind⁻ oznaczają odpowiednio postać kwasową i zasadową indykatora. Równowagę dysocjacji można przesunąć w kierunku HInd (przez zwiększenie stężenia jonów H₃O⁺): lub w kierunku Ind⁻ (przez obniżenie stężenia jonów H₃O⁺, czyli zwiększenie stężenia jonów OH⁻). Ilościową miarą stanu równowagi tej reakcji jest stała dysocjacji:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

O zabarwieniu roztworu decyduje stosunek stężeń obu postaci wskaźnika $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$.

Gdy $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \leq \frac{1}{10}$ roztwór przyjmuje barwę formy niezdisocjowanej wskaźnika, a jeśli

$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq \frac{10}{1}$ to przeważa barwa formy zdysocjowanej. Natomiast w przedziale (0,1÷10) ob-

serwuje się barwę „mieszaną” wskaźnika. Zmiana stosunku stężeń obu form z 0,10 do 10 jest związana ze 100-krotną zmianą stężenia jonów H₃O⁺, a więc zmianą pH o 2 jednostki. Podawany dla różnych indykatorów zakres pH odpowiadający występowaniu barwy mieszanej jest na ogół mniejszy. Oznacza to, że oko ludzkie jest na tyle mało czułe, że nie jest w stanie zauważyć zmiany barwy.

Wygodne w użyciu są tzw. *papierki wskaźnikowe*, będące paskami bibuły nasączonymi wskaźnikami. Papierek wskaźnikowy zanurza się do roztworu, dzięki czemu unika się trwałego zabarwienia całej zawartości naczynia, przy jednoczesnej ocenie pH w zakresie 1÷10.

Przykład 7. Jaką barwę przyjmie wskaźnik kwasowo-zasadowy HInd o stałej dysocjacji $1 \cdot 10^{-5}$, w wodnym roztworze o pH = 8, jeżeli jego forma cząsteczkowa (HInd) ma barwę niebieską a forma anionowa (Ind⁻) barwę czerwoną.

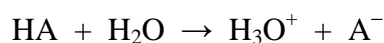
Rozwiązanie. Wskaźnik HInd ulega dysocjacji: $\text{HInd} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ind}^-$, a dla $\text{pH} = 8$ stężenie $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-8}$. W celu ustalenia barwy wskaźnika należy obliczyć wartość:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-8}} = \frac{1000}{1}$$

Uzyskany rezultat wskazuje, iż w analizowanym roztworze przeważa 1000-krotnie forma zdysocjowana $[\text{Ind}^-]$ wskaźnika, a to oznacza, że roztwór posiada barwę czerwoną.

pH roztworów mocnych kwasów i zasad

W rozcieńczonych wodnych roztworach mocne kwasy jednoprotone (HA) oraz mocne zasady (MOH) są całkowicie zdysocjowane (stopień dysocjacji $\alpha = 100\%$):



Przykładami takich kwasów są: HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃ i HClO₄, a do mocnych, jednowodorotlenowych zasad należy zaliczyć: NaOH, KOH, CsOH i RbOH.

Stężenie molowe jonów hydroksoniowych $[\text{H}_3\text{O}^+]$ w rozcieńczonym roztworze wodnym mocnego kwasu HA jest więc równe stężeniu molowemu (c_{HA}) tego kwasu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}} \quad (8.4)$$

Z kolei w przypadku mocnych zasad MOH stężenie anionów OH^- jest równe stężeniu molowemu zasady (c_{MOH}):

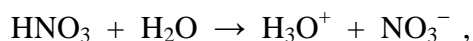
$$[\text{OH}^-] = c_{\text{MOH}} \quad (8.5)$$

Przykład 8. W 500 cm³ wodnego roztworu znajduje się 0,03 mola kwasu azotowego(V). Obliczyć pH tego roztworu.

Rozwiązanie. Stężenie molowe HNO₃ w tym roztworze wynosi:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,03 \text{ mol}}{0,5 \text{ dm}^3} = 0,06 \text{ mol/dm}^3$$

Kwas azotowy(V) jest kwasem mocnym, który w rozcieńczonym roztworze wodnym jest całkowicie zdysocjowany ($\alpha = 100\%$):



wobec tego stężenie kationów H_3O^+ jest równe stężeniu molowemu kwasu $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,06 \text{ M}$, a $\text{pH} = -\log 0,06 = 1,22$.

Przykład 9. W 400 cm³ wody rozpuszczono 0,8 g NaOH. Obliczyć pH tego roztworu.

Rozwiązanie. Stężenie molowe NaOH w otrzymanym roztworze wynosi:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,8 \text{ g}}{(40 \text{ g/mol}) \cdot 0,4 \text{ dm}^3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

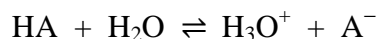
Ponieważ wodorotlenek sodu jest mocną zasadą ($\alpha = 100\%$):



więc stężenie jonów OH⁻ jest równe stężeniu molowemu zasady [OH⁻] = 0,05 M, a zatem pOH = -log 0,05 = 1,3 a pH = 14 - 1,3 = 12,7.

pH roztworów słabych kwasów i zasad

W roztworze wodnym słabego kwasu HA tylko część cząsteczek kwasu jest zdysocjowana. Pomiędzy cząsteczkami niezdisocjowanymi i jonami ustala się stan równowagi:



dla którego jest spełniony następujący warunek:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{HA}]}$$

Powyższe równanie można uprościć, jeżeli uwzględni się, że stężenie wody ma wartość stałą i może być połączone ze stałą równowagi K. Wówczas:

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a zwana jest **stałą dysocjacji kwasu HA**. Jej wartość jest stała w danej temperaturze.

Do obliczenia pH roztworu takiego kwasu, oprócz jego stężenia molowego (c_{HA}), potrzebna jest wartość stałej dysocjacji (K_a) kwasu. Z równania dysocjacji wynika, że:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad \text{oraz} \quad [\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_{\text{HA}}$$

wówczas:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{HA}}}$$

a stąd:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HA}}} \quad (8.6)$$

Wartości stałych dysocjacji K_a wybranych kwasów podano w tabeli 8.2.

Wzór (8.6) na obliczanie [H₃O⁺] ma charakter przybliżony i stosuje się go, gdy spełniony jest warunek: c_{HA}/K_a > 400. Ten warunek jest spełniony dla jednoprotonowych, słabych kwasów takich jak: HClO, HCN, CH₃COOH i C₆H₅COOH, jeżeli ich stężenie molowe c_{HA} > ~ 0,03 M, a dla roztworów wodnych HNO₂ i HCOOH dla c_{HA} > ~ 0,2 M. Dla mniejszych stężeń wzór na [H₃O⁺] jest bardziej skomplikowany.

Tabela 8.2. Wartości stałych dysocjacji K_a wybranych kwasów w roztworze wodnym, $T = 298\text{ K}$

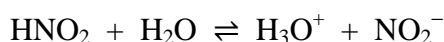
Nazwa kwasu	Wzór	K_a
Kwas arsenowy(V)	H_3AsO_4	$6 \cdot 10^{-3}$
	H_2AsO_4^-	$1 \cdot 10^{-7}$
	HAsO_4^{2-}	$1,9 \cdot 10^{-12}$
Kwas azotowy(III)	HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Kwas benzoesowy	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Kwas chlorowy(I)	HClO	$4 \cdot 10^{-8}$
Kwas cyjanowodorowy	HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Kwas fluorowodorowy	HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Kwas fosforowy(V)	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	H_2PO_4^-	$6,3 \cdot 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Kwas fosforowy(III)	H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	H_2PO_3^-	$6,3 \cdot 10^{-7}$
Kwas mrówkowy	HCOOH	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Kwas octowy	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Kwas siarkowodorowy	H_2S	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	HS^-	$1,2 \cdot 10^{-13}$
Kwas siarkowy(IV)	H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	HSO_3^-	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Kwas siarkowy(VI)	H_2SO_4	bardzo duża
	HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Kwas szczawiowy	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
	HC_2O_4^-	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Kwas węglowy	H_2CO_3	$3,3 \cdot 10^{-7}$
	HCO_3^-	$5 \cdot 10^{-11}$

Znajomość stopnia dysocjacji (α) jednoprotowego słabego kwasu i jego stężenia molowego (c_{HA}) jest wystarczająca do obliczenia stężenia jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ w wodnym roztworze takiego kwasu. Zależność pomiędzy tymi wielkościami została omówiona na początku tego rozdziału. Jeżeli znane są wartości α i c_{HA} to:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_{\text{HA}} \quad (8.7)$$

Przykład 10. Obliczyć pH 0,2 M roztworu kwasu azotowego(III), którego stała $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Rozwiązanie. Kwas HNO_2 dysocjuje zgodnie z równaniem:



Ponieważ dla $c_{\text{HNO}_2} = 0,2\text{ M}$ spełniony jest warunek $c_{\text{HNO}_2}/K_a > 400$ to stężenie jonów H_3O^+ oblicza się z zależności (8.5):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HA}}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 9,5 \cdot 10^{-3}; \text{ wobec tego } \text{pH} = 2,02$$

Przykład 11. Stopień dysocjacji kwasu fluorowodorowego (HF) w 0,2 M wodnym roztworze wynosi 5%. Obliczyć pH tego roztworu oraz stałą dysocjacji tego kwasu.

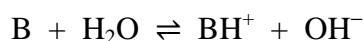
Rozwiązanie. Korzystając z zależności (8.7) oblicza się stężenie jonów wodorowych:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_{\text{HA}} = 0,05 \cdot 0,2 = 0,01 \text{ M i } \text{pH} = 2$$

Z równania dysocjacji: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$, wynika, że $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] = 0,01 \text{ M}$ a $[\text{HF}] = c_{\text{HF}} - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 - 0,01 = 0,19 \text{ mol/dm}^3$. Wpisując otrzymane dane liczbowe do wyrażenia na stałą dysocjacji HF obliczamy jej wartość:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{0,01 \cdot 0,01}{0,19} = 5,3 \cdot 10^{-4}$$

W sposób analogiczny rozpatruje się równowagę w roztworze wodnym słabej zasady:



dla której wyrażenie na stałą dysocjacji ma postać:

$$K_b = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Ponieważ: $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ oraz $[\text{B}] = c_B - [\text{OH}^-] \approx c_B$ to stężenie jonów OH^- (przy spełnionym warunku $c_B/K_b > 400$) jest równe:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_B} \quad (8.8)$$

Wartości stałych dysocjacji K_b niektórych zasad podano w tabeli 8.3.

Tabela 8.3. Wartości stałych dysocjacji K_b wybranych zasad w roztworze wodnym, $T = 298 \text{ K}$

Nazwa zasady	Wzór	K_b
Amoniak	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Etyloamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Metyloamina	CH_3NH_2	$4,4 \cdot 10^{-4}$

Natomiast jeżeli znany jest stopień dysocjacji α słabej zasady w roztworze o stężeniu molowym c_B to stężenie jonów wodorotlenowych oblicza się z iloczynu:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_B \quad (8.9)$$

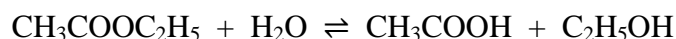
Aby obliczyć stężenie jonów H_3O^+ należy skorzystać z iloczynu jonowego wody (8.3).

Wzory (8.8) i (8.9) można stosować do obliczania $[\text{OH}^-]$ w rozcieńczonych wodnych roztworach amoniaku oraz niektórych amin.

Reakcje protolityczne w wodnych roztworach soli

Z punktu widzenia teorii kwasów i zasad Brönsteda termin **reakcje protolityczne** oznacza procesy polegające na wymianie protonu między kwasem a zasadą. W roztworach wodnych rolę kwasu lub zasady spełnia woda, stąd omówione już reakcje dysocjacji kwasów i zasad są reakcjami protolitycznymi. Rozpuszczaniu niektórych soli w wodzie towarzyszy również reakcja jej jonów z cząsteczkami wody. Reakcje te powodują w roztworze wzrost stężenia jonów hydroksoniowych (H_3O^+) lub wodorotlenowych (OH^-), co oznacza, że roztwór przybiera odczyn odpowiednio kwasowy lub zasadowy.

Reakcje protolizy bywają bardzo często określane w starszych podręcznikach mianem **hydrolizy jonowej** lub ogólnie **hydrolizy**. Procesowi hydrolizy ulegają także substancje, które nie są elektrolitami i dlatego bardzo wyróżnia się tzw. **hydrolizę cząsteczkową**. Proces ten dotyczy między innymi estrów, rozkładających się pod wpływem wody na kwas i alkohol, np.



W niniejszym rozdziale zostaną omówione tylko w sposób jakościowy podstawowe zagadnienia dotyczące hydrolizy jonowej. Ulegają jej jony pochodzące z dysocjacji:

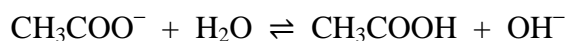
- a) soli mocnych zasad i słabych kwasów, np.: KNO_2 , Na_2SO_3 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , Na_2S ,
 CH_3COONa , HCOOK , itp.
- b) soli mocnych kwasów i słabych zasad, np.: NH_4Cl , NH_4Br , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , AlCl_3 , ZnSO_4 ,
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, itp.
- c) soli słabych kwasów i słabych zasad, np.: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,
 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, itp.

Protolizie **nie ulegają** jony pochodzące z dysocjacji soli mocnych kwasów i mocnych zasad, np. Na_2SO_4 , NaBr , KCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KI , NaCl , KNO_3 i wiele innych. Odczyn roztworów wodnych tych soli jest równy odczynowi środowiska i w chemicznie czystej wodzie, w temp. 25°C , jest obojętny ($\text{pH} = 7$).

Przykładem **soli mocnej zasady i słabego kwasu** jest octan sodu. Sól ta w roztworze wodnym jest całkowicie zdysocjowana:

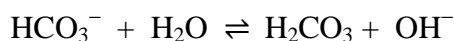
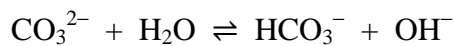


Tylko jony octanowe, pochodzące od słabego kwasu octowego i stanowiące z punktu widzenia teorii Brönsteda zasadę, reagują z cząsteczkami wody pełniącymi rolę kwasu:



Powyższe równanie ujmuje istotę procesu zachodzącego w roztworze wodnym CH_3COONa , jest ono przykładem **protolizy anionowej** i informuje, że roztwór tej soli ma odczyn zasadowy ($\text{pH} > 7$).

Aniony wieloprotonowych kwasów, takie jak: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} itp., ulegają stopniowo reakcji protolitycznej. Dla jonu CO_3^{2-} reakcje protolizy można przedstawić równaniami:

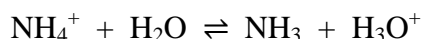


Ponieważ anion CO_3^{2-} jest mocniejszą zasadą niż HCO_3^- (druga stała dysocjacji kwasu H_2CO_3 jest znacznie mniejsza niż pierwsza) więc pierwsza z tych reakcji jest dominującą. Ponadto jony OH^- powstające w pierwszym etapie silnie przesuwiają równowagę drugiej reakcji w lewo. Stąd udział drugiej reakcji w ogólnej równowadze jest zazwyczaj pomijany.

Przedstawicielem **soli mocnego kwasu i słabej zasady** jest chlorek amonu:



W roztworze wodnym tej soli tylko kation amonu ulega reakcji protolitycznej z wodą:



Jest to przykład **protolizy kationowej** a roztwór wodny tej soli wykazuje odczyn kwasowy ($\text{pH} < 7$).

Właściwości kwasowe w stosunku do wody wykazują nie tylko kationy NH_4^+ , lecz również uwodnione kationy licznych metali. Są to kationy tych metali, które tworzą słabe zasady, np. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , itp. W roztworze wodnym jony tych metali ulegają **hydratacji**, polegającej na otaczaniu się kationu metalu cząsteczkami wody. Proces ten jest tym silniejszy im mniejszy jest promień jonowy kationu i im większy jest jego ładunek. Pomiędzy kationem metalu a cząsteczkami wody występuje wiązanie koordynacyjne. Liczba koordynowanych cząsteczek wody wynosi najczęściej 4 lub 6.

Przykładem soli składającej się z kationu metalu, pochodzącego od słabej zasady i anionu mocnego kwasu jest chlorek glinu. W roztworze wodnym AlCl_3 jest całkowicie zdysocjowany, a kation glinu(III) ulega hydratacji zgodnie z reakcją:



Z kolei hydratowany kation ulega **protolizie kationowej** a roztwór wodny tej soli wykazuje odczyn kwasowy ($\text{pH} < 7$).



Faktyczny przebieg tej reakcji jest znacznie bardziej skomplikowany i w roztworze istnieją

złożone równowagi jonowe. Powstające hydroksosole są często trudno rozpuszczalne można więc przyjąć, że reakcja hydratowanego kationu metalu z wodą zatrzymuje się praktycznie na pierwszym etapie. Wodny roztwór AlCl_3 ma odczyn kwaśny ($\text{pH} < 7$).

PYTANIA I ZADANIA

1. Do dwóch probówek zawierających roztwór amoniaku dodano: do pierwszej – wody, do drugiej – roztworu NaOH . Jak wpłynie to na stopień i stałą dysocjacji amoniaku ?
2. Podać równania dysocjacji kwasu siarkowego(IV) oraz wyrażenia na kolejne stałe dysocjacji. Uszeregować występujące w roztworze jony według malejących wartości ich stężeń.
3. Po rozpuszczeniu 0,01 mola kwasu octowego w wodzie 20% cząsteczek kwasu uległo dysocjacji. Ile cząsteczek niezdisocjowanych, ile moli jonów H_3O^+ i ile jonów octanowych zawiera roztwór ?
4. Zmieszano równe objętości 0,5 M MgCl_2 oraz 2 M NaCl . Obliczyć stężenie jonów Cl^- w otrzymanym roztworze.
5. W roztworze 0,2 M kwasu HA stężenie jonów A^- wynosi 0,02 mol/dm³. Obliczyć stopień i stałą dysocjacji kwasu.
6. W wodnym roztworze kwasu HR stężenie jonów wodorowych $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,15$ mol/dm³ zaś stężenie cząsteczek niezdisocjowanych kwasu $[\text{HR}] = 1,5$ mol/dm³. Obliczyć stopień i stałą dysocjacji kwasu.
7. Obliczyć stężenie molowe każdego z jonów w 0,01 M roztworze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, przy założeniu całkowitej dysocjacji soli.
8. Obliczyć stałą dysocjacji kwasu jednoprotowego (HR) w 0,1 M roztworze, jeżeli stężenie jonów wodorowych w tym roztworze wynosi 0,01 M.
9. 1000 cm³ wody morskiej zawiera 28 g NaCl , 3,5 g MgCl_2 , 1,8 g MgSO_4 i 0,7 g CaSO_4 . Obliczyć stężenie molowe jonów chlorkowych i magnezowych w tej objętości wody.
10. Obliczyć pH roztworu, w którym stężenie jonów OH^- wynosi $5 \cdot 10^{-3}$ M.
11. Obliczyć stężenie jonów H_3O^+ w roztworze, którego: a) $\text{pH} = 2,9$ b) $\text{pOH} = 2,5$.
12. Obliczyć pH następujących wodnych roztworów: a) 0,02 M HCl b) 0,06 M NaOH .
13. Obliczyć stężenie jonów H_3O^+ w 2% wodnym roztworze HCl o gęstości 1,01 g/cm³.
14. Konserwator zabytków przygotował do grawerowania miedzianych naczyń rozcieńczone roztwory kwasu azotowego HNO_3 o stężeniach: 2,0 mol/dm³ i 0,5 mol/dm³. Obliczyć $[\text{H}_3\text{O}^+]$, pH , $[\text{OH}^-]$ i pOH tych roztworów w 25 °C.

15. Do jakiej objętości należy rozcieńczyć 50 cm^3 $0,1 \text{ M}$ roztworu HNO_3 , aby pH otrzymanego roztworu wynosiło 2 ?
16. Do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 wsypano $0,28 \text{ g}$ stałego KOH i uzupełniono wodą do kreski. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
17. Jak zmieni się wartość pH $0,1 \text{ M}$ roztworu wodorotlenku potasu, gdy:
 - a) do 10 cm^3 tego roztworu doda się 90 cm^3 wody,
 - b) do 10 cm^3 tego roztworu doda się 10 cm^3 $0,1 \text{ M}$ HCl i 80 cm^3 wody ?
18. Obliczyć pH i stopień dysocjacji kwasu octowego w $0,01 \text{ M}$ roztworze.
19. 5% roztwór kwasu mrówkowego jest stosowany jako składnik preparatów wywołujących przekrwienie skóry. Obliczyć pH tego roztworu zakładając, że jego gęstość wynosi 1 g/cm^3 .
20. Obliczyć pH $0,2 \text{ M}$ roztworu amoniaku.
21. Obliczyć pH wodnego roztworu aniliny ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), jeżeli w 500 cm^3 tego roztworu znajduje się 10 g tej aminy.
22. Roztwór kwasu benzoowego o $\text{pH} = 2,5$ rozcieńczono dwukrotnie. Obliczyć pH roztworu po rozcieńczeniu.
23. Obliczyć zmianę pH po 10-krotnym rozcieńczeniu: a) roztworu jednoprotowego mocnego kwasu, b) roztworu jednoprotowego słabego kwasu.
24. Jaki odczyn będą wykazywały roztwory wodne następujących soli: Na_2CO_3 , K_2SO_3 , AlCl_3 , BaI_2 , KNO_3 , NH_4Br , NaNO_2 , ZnCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Napisać równania reakcji odpowiednich jonów z wodą.
25. Wyjaśnić dlaczego wodny roztwór węglanu amonu ma odczyn słabo zasadowy, węglanu potasu - silnie zasadowy, a chlorku amonu - odczyn kwaśny.
26. Jak można odróżnić wodne roztwory: azotanu(V) potasu, węglanu sodu i bromku amonu, mając do dyspozycji jedynie roztwór wskaźnika, np. błękitu bromotymolowego ?
27. Uszeregować zgodnie z rosnącą wartością pH roztwory otrzymane po zmieszaniu równych objętości 2 M roztworu HCl z: a) 2 M roztworem NaOH , b) 2 M roztworem NH_3 , c) H_2O . Uzasadnić odpowiedź podając równania odpowiednich reakcji.
28. Wyjaśnić, ilustrując równaniami reakcji, jaki jest odczyn wodnych roztworów: a) metylaminy, b) azotanu(V) cynku, c) siarczynu(VI) sodu, e) ditlenku węgla, f) tlenku litu.
29. Czy po zmieszaniu 50 cm^3 $0,2 \text{ M}$ roztworu amoniaku i 100 cm^3 $0,1 \text{ M}$ roztworu kwasu solnego otrzyma się roztwór kwaśny, zasadowy czy obojętny ?