



Lucjan Pawłowski
Henryk Wasąg
Marzenna R. Dudzińska

Ćwiczenia rachunkowe z chemii

LUBLIN 2008

Przedmowa / Od autorów

Niniejszy skrypt, przeznaczony do ćwiczeń rachunkowych z chemii, jest adresowany do studentów inżynierii środowiska. Chemia, dla studentów inżynierii środowiska, nie jest celem samym w sobie, ale ważnym narzędziem do zrozumienia procesów zachodzących w środowisku człowieka, jak również procesów wykorzystywanych do usuwania zanieczyszczeń – ograniczania emisji do atmosfery i zrzutu do wód oraz remediacji terenów zdegradowanych.

Skrypt zawiera zatem podstawowe wiadomości z zakresu chemii ogólnej – definicje i prawa, nazewnictwo związków nieorganicznych, bilansowanie reakcji chemicznych i obliczenia stechiometryczne oraz równowagi w roztworach wodnych elektrolitów.

Każdy rozdział rozpoczyna krótkie wprowadzenie teoretyczne, następnie prezentujemy przykładowe obliczenia z pełnymi rozwiązaniami, a na zakończenie zadania do pracy samodzielnej. Zadania zostały dobrane od najprostszych teoretycznych przykładów, do bardziej złożonych, które odzwierciedlają rzeczywiste problemy występujące na przykład w oczyszczalni ścieków lub w wodach powierzchniowych. Aby ułatwić samodzielne rozwiązywanie zadań, na końcu skryptu zamieściliśmy także układ okresowy z masami atomowymi pierwiastków.

W skrypcie zamieszczono także dość obszerny rozdział poświęcony nazewnictwu związków chemicznych, gdyż w naukach które stosują chemię jako narzędzie, istnieje dość trwała tendencja do nadużywania starych, tradycyjnych nazw substancji chemicznych oraz jednostek. Szczególnie wygodne nazwy zwyczajowe będą prawdopodobnie używane jeszcze przez długie lata, często występują one w normach dopuszczalnych emisji.

Mamy nadzieję, że prezentowany skrypt będzie pomocnym narzędziem i przewodnikiem po wiedzy niezbędnej dla zrozumienia procesów i przemian zachodzących w środowisku człowieka – zarówno przyrodniczym, jak i antropogenicznym.

SPIS TREŚCI

ROZDZIAŁ 1 PODSTAWOWE POJĘCIA I PRAWA CHEMICZNE	4
1.1. SYMBOLE CHEMICZNE I UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW	4
1.2. ZAPIS WZORU ZWIĄZKU CHEMICZNEGO	5
1.3. NAZWA ZWIĄZKU CHEMICZNEGO.....	6
1.3.1. Przedrostki wielokrotniające	6
1.3.2. Tworzenie nazwy związku nieorganicznego	7
1.3.3. Nazwy kwasów	8
1.3.4. Nazwy Anionów	11
1.3.5. Nazwy kationów.....	11
1.3.6. Nazwy soli	12
1.3.7. Nazewnictwo tlenków, wodorotlenków i nadtlenków	13
1.3.8. Związki koordynacyjne	13
1.4. WZGLĘDNA I BEZWZGLĘDNA MASA ATOMOWA	15
1.5. MASA CZĄSTECZKOWA	16
1.6. CHEMICZNE JEDNOSTKI MASY. MOL.....	16
1.7. PODSTAWOWE PRAWA CHEMII	18
1.8. ZAPIS REAKCJI CHEMICZNEJ I JEGO ZNACZENIE.....	20
1.9. GRAMORÓWNOWAŻNIK CHEMICZNY	22
1.10. REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI	25
1.11. GRAMORÓWNOWAŻNIK REDOX	29
1.12. ZADANIA	31
1.13. ODPOWIEDZI.....	33
ROZDZIAŁ 2 STĘŻENIA ROZTWORÓW	35
2.1. STĘŻENIE PROCENTOWE ROZTWORU	35
2.2. STĘŻENIE MOŁOWE ROZTWORU	38
2.3. STĘŻENIE NORMALNE ROZTWORU.....	39
2.4. STĘŻENIA MOLARNE ROZTWORU.....	40
2.5. UŁAMEK MOŁOWY ROZTWORU	41
2.6. STĘŻENIA SUBSTANCJI ŚLADOWYCH.....	42
2.7. PRZELICZANIE JEDNOSTEK STĘŻENIA ROZTWORÓW.....	44
2.8. MIESZANIE ROZTWORÓW	48
2.9. ZADANIA	52
2.10. ODPOWIEDZI.....	55
ROZDZIAŁ 3 RÓWNOWAGI JONOWE W WODNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW	56
3.1. PRAWO DZIAŁANIA MAS	56
3.2. STĘŻENIE I AKTYWNOŚĆ	57
3.3. DYSOCJACJA WODY I POJĘCIE PH	60
3.4. DYSOCJACJA MOCNYCH KWASÓW I ZASAD	63
3.5. DYSOCJACJA SŁABYCH KWASÓW I ZASAD	66
3.6. DYSOCJACJA WIELOPROTONOWYCH KWASÓW I ZASAD	74
3.7. HYDROLIZA SOLI	78
3.8. ROZTWORY BUFOROWE	87
3.9. IŁOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI.....	92
3.10. ZADANIA	99
3.11. ODPOWIEDZI.....	103

Rozdział 1

PODSTAWOWE POJECIA I PRAWA CHEMICZNE

1.1. Symbole chemiczne i układ okresowy pierwiastków

Chemia to nauka, której przedmiotem badań jest materia – jej budowa oraz przemiany jednego rodzaju materii w inny i zjawiska, które temu towarzyszą. Zatem podstawowym przedmiotem badań chemii są substancje chemiczne – jednorodny materiał o określonym składzie chemicznym. Do substancji chemicznych zaliczamy substancje proste - pierwiastki chemiczne lub substancje złożone - związki chemiczne.

Do przedstawiania składu różnych substancji chemicznych służą symbole chemiczne. Symbole pierwiastków to jedno lub dwuliterowe skróty pochodzące od początkowych liter ich nazw łacińskich lub międzynarodowych tj. przyjętych w większości języków. Na przykład H – symbol wodoru od łacińskiej nazwy hydrogenium, Fe – symbol żelaza, pochodzi od łacińskiego słowa ferrum, Cu – symbol miedzi – od łacińskiego słowa cuprum, Tc – symbol technetu – od międzynarodowej nazwy technetium, Cm- symbol kiuru – od międzynarodowej nazwy curium.

Nazwy pierwiastków chemicznych i ich stosowane symbole chemiczne przedstawia układ okresowy pierwiastków – zbiór wszystkich znanych pierwiastków chemicznych, które usystematyzowano według ich właściwości (w pionowych grupach) i rosnących mas (w poziomych okresach).

W ciągu wielu lat rozwoju chemii w układzie okresowym nie tylko przybywało nowych pierwiastków, ale zmieniała się także forma, w której przedstawiano poszczególne grupy. Jeszcze do lat 80-tych można było powszechnie spotkać tzn. „formę krótką”, w której wyróżniano grupy główne i poboczne (pierwiastki bloku „d”). Pierwsza grupa układu okresowego nosiła nazwę „potasowce” od najbardziej reprezentatywnego pierwiastka w tej grupie, jakim jest potas, podobnie było z nazwami innych grup.

Obecnie powszechnie obowiązuje forma „długa” układu, zawierająca podział na 18 grup. Nazwy grup pochodzą wyłącznie od pierwszego pierwiastka w grupie, tzn. **litowce**, **berylowce**, itd. W starszych podręcznikach inżynierskich można jednak znaleźć nazwę „metale alkaliczne” na oznaczenie litowców, „metale ziem alkalicznych” - berylowców, albo metale „ziem rzadkich” na oznaczenie lantanowców.

Przy symbolu pierwiastka chemicznego można podać kilka ważnych informacji, takich jak liczbę atomową, masową, ładunek jonu. Istnieją określone reguły, gdzie należy tego typu informacje umieścić. *Liczbę atomową Z* podaje się w lewym dolnym indeksie przy symbolu pierwiastka X, a *liczbę masową A* - w lewym górnym.



Historyczna definicja pierwiastka, sformułowana przez Boyle'a mówi, że jest to substancja jednorodna prosta, o ściśle określonych właściwościach fizycznych i chemicznych, której zwykłymi przemianami fizycznymi i chemicznymi nie można rozłożyć na prostsze. Według współczesnej definicji **pierwiastek** to zbiór atomów o jednakowej liczbie porządkowej.

Substancje złożone – związki chemiczne mają budowę cząsteczkową, to znaczy tworzą cząsteczki – konglomeraty atomów.

Ze względu na oddziaływania pomiędzy atomami, także niektóre pierwiastki występują w postaci cząsteczek, tzn. homoatomowych – to znaczy złożonych z dwu lub więcej atomów tego samego pierwiastka.

Pisząc wzór chemiczny substancji podajemy symbole wszystkich pierwiastków wchodzących w jej skład, zaznaczając wskaźnikiem w prawym dolnym indeksie symbolu liczbę atomów danego pierwiastka w jednej cząsteczce, np.: H_2 , O_3 , S_8 , P_4 . grupy atomów umieszcza się w nawiasie: $Ca_3(PO_4)_2$, $Ba(OH)_2$, itd.

Symbole O_2 i H_2SO_4 oznaczają, że cząsteczka tlenu składa się z 2 atomów tlenu, a cząsteczka kwasu siarkowego (VI) z 2 atomów wodoru, 1 atomu siarki oraz 4 atomów tlenu.

Jedną z właściwości pierwiastków chemicznych jest ich elektrododatniość i elektroujemność. Elektrododatniość to zdolność atomu do oddawania elektronów (1 lub kilku) i tworzenia jonów dodatnich (kationów). Elektroujemność to – zdolność do przyłączania elektronów i tworzenia jonów ujemnych (anionów).

Ładunek jonu podaje się w prawym górnym indeksie, przy czym jako pierwszą podaje się wielokrotność ładunku elementarnego, a następnie znak ładunku, np.: Al^{3+} , Zn^{2+} , Na^+ , S^{2-} . Zapis podany w odwrotnej kolejności, np. Al^{+3} jest nieprawidłowy.

1.2. Zapis wzoru związku chemicznego

Wzory związków chemicznych zapisujemy zgodnie z kolejnością:

składnik elektrododatni + składnik elektroujemny

np.: $NaCl$, KBr , Na_2S , CaO

Jeśli związek chemiczny zbudowany jest z kilku składników elektrododatnich obowiązuje kolejność alfabetyczna zarówno w zapisie wzoru jak i w nazwie, np.:

$KMgF_3$ fluorek magnezu i potasu

$MgNH_4PO_4$ fosforan(V) amonu i magnezu

Należy zwrócić uwagę, że przy stosowaniu tej reguły kolejność może być inna w zapisie wzoru, a inna w nazwie związku.

W związkach dwu niemetalii stosujemy kolejność:

Rn, Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F

Stąd np. wzory wodorków zapisujemy:



ale:



Związki niemetalu z tlenem zapisujemy: niemetal + tlen. Wyjątek stanowi fluorek tlenu OF_2 , gdyż jedynie fluor jest bardziej elektroujemny niż tlen.

W zapisie wzoru związku zawierającego trzy lub więcej pierwiastków obowiązuje kolejność odpowiadająca powiązaniom w cząsteczce, co będzie widoczne na przykładach podanych w kolejnych podrozdziałach.

1.3. Nazwa związku chemicznego

1.3.1. Przedrostki zwielokrotniające

W słownictwie chemicznym używa się często przedrostków (tzw. afiksów) zwielokrotniających, których celem jest określenie stechiometrii i struktury cząsteczki. Według zaleceń IUPAC należy stosować przedrostki w postaci liczebników greckich lub łacińskich. W polskim słownictwie organicznym przyjęte zostały tylko takie przedrostki, od lat nie stosuje się liczebników polskich.

TABELA 1 . Przedrostki zwielokrotniające

Krotność	Przedrostek grecki lub łaciński	Przedrostek polski
1	mono	jedno
2	di	dwu
3	tri	trój
4	tetra	cztero
5	penta	pięć
6	heksa	sześć
7	hepta	siedm
8	okta	ośm
9	nona (łac.) ennea (gr.)	dziwięć
10	deka	dziesięć
11	undeka (łac.) hendeka (gr.)	jedenast
12	dodeka	dwunast
3/2	seskwi (sesqui)	półtora
1/2	semi (łac.) hemi (gr.)	pół
nieduża	oligo	kilka
duża	Poli	wiel

TABELA 2. Przykłady systematycznych nazw tlenków z udziałem przedrostków liczbowych.

Wzór tlenku	Nazwa tlenku z przedrostkiem liczbowym	
	greckim	polskim
CO*	tlenek węgla	tlenek węgla
CO ₂	ditlenek węgla	dwutlenek węgla
N ₂ O	tlenek diazotu	tlenek dwuazotu
NO*	tlenek azotu	tlenek azotu
N ₂ O ₃	tritlenek diazotu	trójtlenek dwuazotu
NO ₂	ditlenek azotu	dwutlenek azotu
N ₂ O ₄	tetratlenek diazotu	czterotlenek dwuazotu
N ₂ O ₅	pentatlenek diazotu	pięciotlenek dwuazotu
Fe ₃ O ₄	tetratlenek tró żelaza	czterotlenek tró żelaza
* Zrezygnowano z przedrostka „mono”, który stosuje się tylko wówczas, gdy jego brak w nazwie powodowałby jej nieprecyzyjność.		

Podkomisja Nomenklatury Związków Nieorganicznych Polskiego Towarzystwa Chemicznego zaleca stosowanie takich przedrostków także w nazewnictwie nieorganicznym, jakkolwiek nadal dopuszcza się stosowanie afiksów polskich, gdyż stosowane są one potocznie w języku codziennym. Trochę sztucznie brzmiałaby w artykule gazety nazwa „ditlenek węgla” zamiast „dwutlenek węgla”. Trudno jest dokonywać zasadniczych zmian, prawdopodobnie zmiana nazewnictwa nastąpi ewolucyjnie. W związku z tym profesjonalistów obowiązuje znajomość obu zasad. Tabela 1 podaje nazwy przedrostków, a Tabela 2 przykładowe nazwy tlenków w obu wersjach

1.3.2. Tworzenie nazwy związku nieorganicznego

Nazwa związku nieorganicznego składa się z dwóch części: elektrododatniej i elektroujemnej. Istniały dwa systemy łączenia nazw tych dwóch części. System tradycyjny, o długoletniej tradycji był systemem rzeczownikowo-przymiotnikowym. Nazwa części elektroujemnej była podawana w formie rzeczownika, części elektrododatniej przymiotnika, przy czym stopień utlenienia części elektrododatniej i wynikająca stąd stechiometrię zaznaczano za pomocą odpowiednich końcówek nazwy przymiotnikowej. Niższy stopień utlenienia przyjmował końcówkę „-awy”, wyższy „-owy”.

	System tradycyjny: rzeczownikowo-przymiotnikowy	System obecny: rzeczownikowo-rzeczownikowy
NaCl	chlorek sodowy	chlorek sodu
FeCl ₂	chlorek żelazawy	chlorek żelaza(II)
FeCl ₃	chlorek żelazowy	chlorek żelaza(III)
AlF ₃	fluorek glinowy	fluorek glinu

Obecnie system ten zastąpiono systemem rzeczownikowo-rzeczownikowym. Część elektroujemna wyraża się tak jak poprzednio, a część elektrododatnia rzeczownikiem w dopełniaczu. Stopień utlenienia zaznaczamy w nawiasie.

Zaleca się nie używania nazw tradycyjnych z końcówkami „-awy” i „-owy”, ale nazwy takie można jeszcze spotkać w normach i starszych podręcznikach.

Końcówki

Zależnie od składu pierwiastkowego części elektroujemnej stosujemy różne końcówki.

Do nazwy pierwiastka dodajemy końcówkę „-ek” gdy związek zawiera jeden pierwiastek elektroujemny, np.

fluorek, azotek, ew. homopierwiastkowe: trijodek

Wyjątki:	NH_2^-	amidek
	CN^-	cyjanek
	N_2H_3^-	hydrazydek
	NHOH^-	hydroksyloaminek
	NH^{2-}	imidek
	OH^-	wodorotlenek

Wyjątki dotyczą stosowania końcówki „-ek” dla grupy pierwiastków.

Jeśli część elektroujemna związku jest heteroatomowa stosujemy końcówkę:

„-an”, np.:

$\text{Na}[\text{PCl}_6]$ - heksachlorofosforan sodu

$\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ - tetraoksoiarczanie(VI) disodu

$\text{Na}_3[\text{PO}_4]$ - tetraoksofosforan(V) trisodu

Stechiometria:

Stechiometrię związku zaznaczamy według systemu *Stocksa* (wartościowość oznaczona cyfrą rzymską) lub *Ewensa-Bassetta* (stopień utlenienia cyfrą arabską). Dopuszczalne jest stosowanie afiksów zwielokrotniających, według reguł podanych uprzednio.

	System Stocka	Ewensa-Bassetta
FeCl_2	chlorek żelaza(II)	chlorek żelaza(2+)
FeCl_3	chlorek żelaza(III)	chlorek żelaza(3+)
MnO_2	ditlenek manganu(IV)	tlenek manganu(4+)
$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$	dioksodiazotan(II)	disodudioksodiazotan(2-) disodu

1.3.3. Nazwy kwasów

Konsekwentne stosowanie nowej nomenklatury chemicznej zaleca traktowanie kwasów jak soli wodoru. System ten jednak napotkał na zbyt duże opory środowiska chemików i tradycyjne rozumienie związku złożonego z atomów wodoru i reszty elektroujemnej jako kwasu obowiązuje nadal.

Kwasy binarne:

	propozycja	przyjęte nadal:
HCl	chlorek wodoru,	kwas chlorowodorowy
HCN	cyjanek wodoru,	kwas cyjanowodorowy
HNO_3	azotan(V) wodoru,	kwas azotowy(V)

Kwasy tlenowe (oksokwasy) -

zawierające atomy tlenu połączone z atomem centralnym:

W tradycyjnym nazewnictwie stosowano różnego rodzaju przedrostki i końcówki dla oznaczenia stopnia utlenienia atomu centralnego w reszcie kwasowej. Wytyczne Polskiego Towarzystwa Chemicznego zabraniają stosowania przedrostków „pod-”, „nad-” oraz końcówek „-owy”, „-awy”.

Zamiast tego wprowadzono wymóg

- podania stopnia utlenienia atomu centralnego
- jeśli tylko jeden kwas możliwy - niekoniecznie, np. dla B, Si

	<u>skrótowa nazwa</u> <u>systematyczna</u>	<u>pełna nazwa</u> <u>systematyczna</u>	<u>dawniej</u>
	kwas:	kwas:	kwas:
HClO	chlorowy(I)	monookschlorowy(I)	podchlorawy
HClO ₂	chlorowy(III)	dioksochlorowy(III)	chlorawy
HClO ₃	chlorowy(V)	trioksochlorowy(V)	chlorowy
HClO ₄	chlorowy(VII)	tetraoksochlorowy(VII)	nadchlorowy

W takich kwasach jak podane poniżej - pełna nazwa konieczna:

HMnO ₄	kwas tetraoksomanganowy(VII)
H ₂ MnO ₄	kwas tetraoksomanganowy(VI)
HReO ₄	kwas tetraoksorenowy(VII)
H ₃ ReO ₅	kwas pentaoksorenowy(VII)

Jednak dla związku HMnO₄, ze względu na długą tradycję, prawdopodobnie przez wiele lat będziecie się Państwo spotykać z nazwą kwas nadmanganowy.

Dla przykładu podajemy nazwy kilku popularnych, częściej spotykanych kwasów i ich pełne i skrócone prawidłowe nazwy systematyczne.

Popularne kwasy:

	<u>nazwa skrótowa</u>	<u>nazwa pełna</u>
H ₂ SO ₃	kwas siarkowy(IV)	kwas trioksosiarkowy(IV)
H ₂ SO ₄	kwas siarkowy(VI)	kwas tetraoksosiarkowy(VI)
HNO ₂	kwas azotowy(III)	kwas dioksoazotowy(III)
HNO ₃	kwas azotowy(V)	kwas trioksoazotowy(V)

Kwasy powstające z bezwodnika z różną ilością wody

„meta-”, „orto-”

pozostają nazwy:

kwas metaborowy	(HBO ₂) _n
kwas metakrzemowy	(H ₂ SiO ₃) _n
kwas ortoborowy	H ₃ BO ₃
kwas ortokrzemowy	H ₄ SiO ₄
kwas ortofosforowy(V)	H ₃ PO ₄

W tradycyjnym systemie nazewnictwa stosowano przedrostek „piro-” dla kwasów zawierających dwa atomy pierwiastka kwasotwórczego, np. fosforu, siarki. Obecnie zaleca się zastępowanie „**piro-**” przez „**di-**” („dwi-”), np.:

$H_4P_2O_7$	kwas difosforowy(V)	dawniej pirofosforowy
$H_2S_2O_7$	kwas disiarkowy(VI)	dawniej pirosiarkowy

Zachowuje się nazwy tradycyjne:

HOCN	kwas cyjanowy
HNCO	kwas izocyjanowy
HONC	kwas piorunowy (fulminowy)

Wszystkich związków dotyczy zasada, że
w nazwie kwasu powinna być informacja o jego strukturze,
 stąd:

H_3PO_3 o strukturze kwasu dwuzasadowego $H_2[PHO_3]$

nazwa tradycyjna: *ortofosforawy*

obecnie: kwas fosforanowy(III) lub hydrotrioksofosforowy(III), a nie *fosforowy(III)*

Kwasy politionowe $H_2S_xO_6$

$H_2S_2O_6$	kwas ditionowy
$H_2S_4O_6$	kwas tetratationowy
$H_2S_2O_4$	kwas ditionowy(III)

Kwasy „tio-” - zamiast tlenu siarka(II)

$H_2S_2O_3$	kwas tiosiarkowy(VI)
H_3PO_3S	kwas monotiofosforowy(V)
H_3POS_3	kwas tritiofosforowy(V)

Kwasy nadtlennowe:

- O - O - **perokso-**
 powoli unikać nadtleno-

$HOSO_2OOH$ czyli H_2SO_5 - kwas peroksosiarkowy(VI)
 kwas peroksomonosiarkowy(V)
tradycyjnie - kwas Caro

$HOSO_2OOSO_2OH$ czyli: $H_2S_2O_8$ kwas perokso disiarkowy(VI)

1.3.4. Nazwy Anionów

Kiedy opanowało się nazewnictwo kwasów, tworzenie nazw anionów wydaje się proste.

Obowiązują dwie reguły postępowania:

1) *aniony* zbudowane z jednakowych atomów

końcówka „-ek” chlorek, trijodek

wyjątki identyczne jak dla kwasów beztlenowych.

2) *aniony zbudowane z różnych atomów:*

końcówka „-an” - aniony kwasów tlenowych

ClO^- chloran(I)

ClO_4^-	chloran(VII)
------------------	--------------

NO_2^- azotan(III)

NO₃⁻ azotan(V)

Izopolikwasy:

$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	disiarczan(2-)	<i>system Ewensa-Basseta</i>
	disiarczan(VI)(2-)	<i>system Stocka</i>

$\text{S}_5\text{O}_{10}^{2-}$ disiarczan(IV)(2-) **nie używać - pirosiarczyn!**

Jeśli tylko jeden stopień utlenienia możliwy
podajemy tylko ładunek anionu

$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ dikrzemian(6-)

| $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ | trikrzemian(8-) |

1.3.5. Nazwy kationów

Nazwy kationów wyprowadzamy od pierwiastka stosując 2-gi przypadek liczby pojedynczej

Cu^{2+} jon (kation) miedzi(II)

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	kation heksaakwaglinu
--	-----------------------

Kationy od rodników: NO^+ kation nitrozylu

NO_2^+	kation nitroilu
-----------------	-----------------

Kationy powstałe przez przyłączenie do homoatomowych anionów liczby protonów większej od koniecznej do utworzenia cząsteczki obojętnej - końcówka „-oniowy”

H_3O^+	jon oksoniowy (dopuszczalne wodorowy, ale niezgodne z zaleceniem)
------------------------	---

IUPAC, aby nazwa odzwierciedlała skład)

podobnie produkty protonowania:

PH_4^+ - fosfoniowy

FH_2^+ - fluoroniowy

Pozostaje nazwa „*amon*” i kationy *amoniowe* dla NH_4^+

Rodniki

obojętne lub dodatnie i zawierające atomy tlenu - końcówka „-yl”

OH	hydroksyl
CO	karbonyl
SO	sulfinyl/tionyl
SO ₂	sulfonyl/sulfuryl

1.3.6. Nazwy soli

Sole proste - zgodnie z podanymi regułami

Wodorosole:

Nie używać nazwy sole kwaśne (odczyn różny) !

NaHSO ₃	wodorosiarczan(IV) sodu
NaHS	wodorosiarczek sodu
K ₂ HPO ₄	wodorofosforan(V) dipotasu
KH ₂ PO ₄	diwodorofosforan(V) potasu

Sole podwójne, potrójne, itp.:

Dla soli o bardziej skomplikowanej budowie istnieje zasada, że nazwy jonów, zarówno kationów, jak i anionów podajemy w kolejności alfabetycznej. Kolejność ta obowiązuje zarówno w zapisie wzoru, jak i w nazwie.

Przy czym:

1. kationy podajemy z łącznikiem „i”
2. aniony podajemy bez łącznika

I tak:

MgNH ₄ PO ₄	fosforan(V) amonu i magnezu
-----------------------------------	-----------------------------

w zapisie wzoru podajemy pierwszy magnez (Mg) przed symbolem jonu amonowego (NH₄⁺) - kolejność alfabetyczna, ale w nazwie mówimy najpierw „amonu”, potem „magnezu” - kolejność alfabetyczna.

Inne przykłady:

KNaCO ₃	węglan potasu i sodu
Ca ₃ F(PO ₄) ₃	fluorek tris(fosforan(V)) pentawapnia

Do anionów przedrostki zwielokrotniające „bis-”, „tris”, itp.

Hydraty - sole zawierające wodę hydratacyjną

na początku nazwy podajemy nazwę hydrat z liczbą cząsteczek wody

Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O	10 hydrat węglanu sodu
AlK(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	12 hydrat siarczanu(VI) glinu i potasu

Uwaga:

Nazwy czytamy: dziesięciohydrat i dwunastohydrat, co jest pewną niekonsekwencją wobec zaleceń przechodzenia do liczebników greckich.

1.3.7. Nazewnictwo tlenków, wodorotlenków i nadtlenków

Nazwy tlenków prostych tworzymy zgodnie z podanymi wcześniej regułami (patrz Tabela 2)

Nazwy wodorotlenków – to znaczy związków zawierających jedną lub kilka grup OH tworzymy bardzo prosto, używając słowa wodorotlenek i nazwy kationu oraz jego wartościowości.

Ca(OH)_2	- wodorotlenek wapnia (wapń jest tylko dwuwartościowy, ta nazwa jest wystarczająca)
Fe(OH)_2	- wodorotlenek żelaza(II)
Fe(OH)_3	- wodorotlenek żelaza(III)

Podwójne wodorotlenki

Jeśli struktura związku nie jest znana, nazwy metali podajemy w kolejności alfabetycznej, np.:
 $\text{AlCa}_2(\text{OH})_7$ - heptawodorotlenek glinu i wapnia

Dla związków o ustalonym wzorze strukturalnym podajemy strukturę, np.:
 $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ bis(heksahydroglinian) triwapnia

Nadtlenki

używamy nazwy nadtlenek: nadtlenek baru BaO_2 , nadtlenek sodu Na_2O_2
 KO_2 - ponadtlenek potasu

Jakkolwiek możliwe jest nazwanie związku ditlenek disodu.

1.3.8. Związki koordynacyjneWzory jonów kompleksowych

We wzorach jonów kompleksowych podaje się symbol atomu centralnego (koordynującego), a następnie symbole ligandów. Wzór jonu podaje się w nawiasie kwadratowym, w prawym górnym indeksie podając ładunek, jeśli wypadkowy ładunek jest różny od zera.

Np.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,
 $[\text{AgCl}_2]^-$,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$,
 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Ligandy są zapisywane w kolejności alfabetycznej symboli atomów, związanych z atomem centralnym. Jeśli są to rozpoczynające się od tej samej litery, decyduje kolejność nazw ligandów (np. „chloro” - Cl przed „cyjano” - CN).

Nazwy związków kompleksowych

Jeśli jon kompleksowy jest anionem, to obowiązuje podobna zasada jak przy nazwach anionów złożonych - do nazwy jonu centralnego dodaje się końcówkę „-an”, czyli np. rtęcian, niklan, ale z uwzględnieniem polskich zasad językowych - srebrzan (a nie srebran) czy żelazian (a nie żelazan). Jeśli jon kompleksowy jest kationem, albo posiada wypadkowy ładunek zerowy - końcówki nie dodajemy i nazwa atomu centralnego się nie zmienia.

Nazwy ligandów

Jeśli ligand jest anionem - w większości przypadków obowiązuje końcówka „-o” (patrz Tabela 3), podobnie jak w językach zachodnich. Jeśli ligand nie ma ładunku, nie stosujemy tej końcówki, ale nazwa jest podawana z rdzeniem łacińskim i stąd może się różnić od nazwy jonu nieskoordynowanego lub cząsteczki. Typowe przykłady podano w Tabeli 3. Dla grupy NH_3 stosujemy np. nazwę „amina”.

TABELA 3 Nazwy najczęściej spotykanych ligandów

Wzór	Nazwa jonu/cząsteczki	Nazwa ligandu
F^-	fluorek	fluoro
Cl^-	chlorek	chloro
I^-	jodek	jodo
O^{2-}	tlenek	okso
H^-	wodorek	hydrido / hydro
HO^-	wodorotlenek	hydrokso
S^{2-}	siarczek	tio
HS^-	wodorosiarczek	merkpto
CN^-	cyjanek	cyjano
NCS^-	izotiocyanian	izotiocyaniano
CH_3O^-	metoksyd	metokso
CH_3COO^-	octan	octano
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosiarczan	tiosiarczano
H_2O	woda	akwa
NH_3	amoniak	amina
CO	karbonyl (grupa)	karbonyl

Ponieważ nazwa ma odzwierciedlać strukturę, nazwa jonu kompleksowego rozpoczyna się od przedrostka liczebnikowego greckiego, określającego liczbę ligandów. Dla przypadków złożonych, stosuje się przedrostki złożone: bis, tris, itp. Następnie podaje się nazwę atomu centralnego (z końcówką „-an” dla anionu lub bez końcówki, jeśli jon nie jest anionem). Ładunek jonu (atomu) centralnego wyrażamy cyfrą rzymską w nawiasie okrągłym -systemie *Stocka*. Dopuszczalny jest system *Ewensa-Basseta* (patrz p.4.3.) ale nie znalazł on większego zastosowania w praktyce.

Czyli nazwy poprzednio podanych jonów brzmiałyby:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	heksacyjanożelazian(II)
$[\text{AgCl}_2]^-$	dichlorosrebrzan(I)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	tetraaminamiedź(II)
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	bis(benzen)chrom(0)
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	diaminadichloroplatyna(II)

Nazwy związków koordynacyjnych podaje się według ogólnych zasad dla związków nieorganicznych, czyli

1) jeśli jon jest anionem, to rozpoczyna on nazwę związku, np.:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - heksacyjanożelazian(II) potasu

2) jeśli jon kompleksowy jest kationem, wówczas w nazwie związku znajduje się na miejscu drugim, np:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ chlorek heksaaminakobaltu(III)

Mając nadzieję, że powyższe objaśnienia i przykłady przybliżyły problematykę poprawnego nowoczesnego nazewnictwa chemicznego, po bardziej szczegółowe przykłady odsyłam do literatury.

1.4. Względna i bezwzględna masa atomowa

Atomy mają bardzo małe rozmiary i bardzo małe masy, dla najlżejszego pierwiastka wodoru wielkości te wynoszą:

$$2r = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad ; \quad m = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Posługiwanie się tak małymi bezwzględnymi masami atomów jest niedogodne i z tego też względu wprowadzono względne masy atomowe, zwane krótko masami atomowymi. Za wzorzec porównawczy przyjmuje się izotop węgla ^{12}C , przypisując mu masę równą 12,000000. Jednostka mas atomowych w skali względnej jest 1/12 część masy nuklidu ^{12}C .

$$j.m.at. = 1/12 \text{ masy atomu } ^{12}\text{C} = 1,6604 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Masę atomową pierwiastka wyraża liczba, która podaje, ilu jednostkom masy atomowej odpowiada masa atomu pierwiastka, albo ile razy masa danego atomu jest większa od jednej masy atomowej.

$$\text{Względna masa atomowa} = \frac{\text{masa atomu (g)}}{1/12 \text{ masy atomu } ^{12}\text{C (g)}} = \frac{\text{masa atomu (g)}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ (g)}}$$

1.5. Masa cząsteczkowa

Podobnie jak masa atomowa, *masa cząsteczkowa* opiera się również na wzorcu węglowym i jest określona stosunkiem:

$$\text{Względna masa cząsteczki} = \frac{\text{masa cząsteczki (g)}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ (g)}}$$

Na masę cząsteczki składają się bezwzględne masy tworzących ją atomów.

Względną masę cząsteczkową najłatwiej jest obliczyć sumując masy atomowe wszystkich pierwiastków tworzących związek chemiczny.

1.6. Chemiczne jednostki masy. Mol

Reakcje chemiczne przebiegają między pojedynczymi atomami albo cząsteczkami, jednak śledzi się je i bada w skali makroskopowej. Z tego też względu używa się większych jednostek masy takich jak gramoatom, gramocząsteczka, gramojon.

Gramoatomem nazywa się taką liczbę gramów pierwiastka, która jest równa jego masie atomowej.

Gramocząsteczką, albo molem, określa się liczbę gramów związku chemicznego (lub pierwiastka występującego w formie cząsteczek) równą jego masie cząsteczkowej.

W podobny sposób można utworzyć definicję gramojonu. Dla większej wygody chemiczne jednostki masy ujednolicono przez wprowadzenie nowej definicji mola, która obejmuje również substancje zbudowane z atomów, cząsteczek czy jonów, a nawet same elektrony.

Molem określa się ilość substancji (masę) zawierającą tyle atomów, jonów, cząsteczek czy elektronów, ile atomów znajduje się w 12 g węgla ^{12}C .

Ponieważ jednostką masy atomowej jest 1/12 masy atomu węgla ^{12}C ($1,66 \cdot 10^{-24}$ g), zatem 12 tych jednostek odpowiada masie jednego atomu, tj. $1,992 \cdot 10^{-23}$ g, stąd w 12 g ^{12}C znajduje się:

$$\frac{12 \text{ g}}{1,992 \cdot 10^{-23} \text{ g}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomów.}$$

Wartość ta nazywana jest **liczbą Avogadro** i wyraża liczbę atomów, cząsteczek, jonów lub elektronów zawartą w 1 molu.

Zatem krótszą i wygodniejszą, ale równie poprawną definicję mola można sformułować: mol to ilość substancji chemicznej (prostej lub złożonej), która zawiera liczbę Avogadro cząstek materii.

Przykład 1.6.1. Obliczyć bezwzględne masy atomów Pb i Be.

Rozwiązanie: W 1 molu ołowiu, czyli w 207,2 g znajduje się $6,02 \cdot 10^{23}$ atomów, stąd masa jednego atomu wynosi:

$$\frac{207,2}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,44 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

1 mol berylu równy jest 9,01 g i w masie tej znajduje się $6,02 \cdot 10^{23}$ atomów, więc masa jednego atomu równa jest:

$$\frac{9,01}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,497 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Bezwzględne masy atomów Pb i Be wynoszą odpowiednio: $3,44 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ i $1,497 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.

Przykład 1.6.2. Ile wynosi bezwzględna masa cząsteczki siarczku żelaza(III)?

Rozwiązanie: $\text{Mol Fe}_2\text{S}_3 = 2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 32,06 = 207,88 \text{ g}$
1 mol zawiera $6,02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek. Więc masa jednej cząsteczki będzie równa:

$$\frac{207,88}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,45 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Bezwzględna masa cząsteczki Fe_2S_3 wynosi $3,45 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

Przykład 1.6.3. Ile moli stanowi:

- a) 10 g N_2
- b) 7,8 g Au,
- c) 128,24 g Mg ?

Rozwiązanie:

a) masa atomowa azotu wynosi 14,01, 1 mol N_2 równy jest 28,02 g, tak więc 10 g N_2 zawiera:

$$\frac{10}{28,02} = 0,357 \text{ mola azotu,}$$

b) 1 mol złota równy jest 196,97 g, a więc 7,8 g Au zawiera: $\frac{7,8}{196,97} = 0,0396$ mola złota,

c) 1 mol magnezu wynosi 24,31 g, więc 128,24 g odpowiada $\frac{128,24}{24,31} = 5,275$ mola magnezu.

Przykład 1.6.4. Ile moli stanowi:

- a) 1 dm^3 wody,
- b) 124 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

Rozwiązanie:

a) 1 mol H_2O wynosi $2 \cdot 1,008 + 16 = 18,016$ g. w 1 dm^3 wody równym w przybliżeniu 1000 g zawarte jest: $\frac{1000}{18,016} = 55,5$ mola H_2O ,

b) Masa cząsteczkowa siedmiowodny siarczanu(VI) żelaza(II) wynosi:
 $55,85 + 32,06 + 4 \cdot 16 + 7 \cdot 18,016 = 278,02$, a 124 g tej substancji odpowiada:

$$\frac{124}{278,02} = 0,446 \text{ mola.}$$

Jeden dm^3 wody stanowi 55,5 mola, a 124 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ odpowiada 0,446 mola.

Przykład 1.6.5. Ile moli żelaza oraz moli siarki znajduje się w 10 molach siarczku żelaza(II)? Podać odpowiedź również w gramach.

Rozwiązanie: Na 1 mol Fe_2S_3 przypadają 2 mole żelaza i 3 mole siarki, tak więc w 10 molach siarczku żelaza(III) znajduje się 20 moli żelaza i 30 moli siarki.

Ponieważ 1 mol żelaza równy jest 55,85 g, więc 20 molom odpowiada: $20 \cdot 55,85 = 1117$ g.

1 mol siarki wynosi 32,06 g, a 30 moli siarki to $30 \cdot 32,06 = 961,8$ g

W 10 molach siarczku żelaza (III) znajduje się 20 moli, czyli 1117 g żelaza i 30 moli, czyli 961,8 g siarki.

Przykład 1.6.6. Ile gramów CaO i SiO_2 znajduje się w 200g krzemianu wapnia?

Rozwiązanie: Masy cząsteczkowe: $\text{CaO} = 40,08 + 16 = 56,08$; $\text{SiO}_2 = 28,09 + 2 \cdot 16 = 60,09$;
 $\text{CaSiO}_3 = 40,08 + 28,09 + 3 \cdot 16 = 116,17$

$$200 \text{ g CaSiO}_3 \text{ odpowiada: } \frac{200}{116,17} = 1,722 \text{ mola}$$

Skoro w 1 molu krzemianu wapnia znajduje się 1 mol CaO i 1 mol SiO_2 ,
więc 1,722 mola CaSiO_3 to 1,722 mola CaO i 1,722 mola SiO_2 .

$$1,722 \text{ mola CaO odpowiada: } 1,722 \cdot 56,08 = 96,547 \text{ g CaO,}$$

$$1,722 \text{ mola SiO}_2 \text{ to } 1,722 \cdot 60,09 = 103,453 \text{ g SiO}_2.$$

200 g krzemianu wapnia zawiera 96,547 g tlenku wapnia i 103,453 g dwutlenku krzemu.

1.7. Podstawowe prawa chemii

Proces, w którym ulegają zmianie istotne właściwości materii nazywa się reakcją chemiczną. Reakcje chemiczne podporządkowują się prawom chemicznym.

Do najważniejszych praw chemicznych zaliczamy:

A. **Prawo zachowania masy** (Łomonosow nieco później Lavoisier – druga połowa XVIII wieku).

Suma mas substratów w reakcji chemicznej równa się masie jej produktów, albo, że masa substancji w reakcji chemicznej nie ulega zmianie.

B. Prawo stałych stosunków wagowych (Proust – 1799 r.)

Związek chemiczny posiada stały skład ilościowy wskutek przereagowania pierwiastków w stałych stosunkach wagowych.

C. Prawo wielokrotnych stosunków wagowych (Dalton – 1802 r.)

Jeżeli dwa pierwiastki tworzą kilka różnych związków chemicznych wówczas w związkach tych na tę samą ilość wagową jednego pierwiastka przypadają ilości wagowe pierwiastka drugiego pozostające do siebie w stosunku niewielkich liczb całkowitych.

Przykład 1.5.1. W jakim stosunku wagowym połączyły się pierwiastki w związkach:

- a) H_2O ,
- b) FeCl_3 ?

Rozwiązanie:

- a) 1 mol H_2O = 18,016 g zawiera 2,016 g wodoru i 16 g tlenu, stosunek wagowy H : O wynosi 2,016 : 16.
- b) 1 mol FeCl_3 = 55,85 + 3 · 35,45 = 162,20 g zawiera 55,85 g Fe i 106,35 g Cl, stosunek wagowy Fe : Cl = 55,85 : 106,35.

Przykład 1.5.2. Ile gramów tlenu zwiąże palący się magnez, jeżeli wytworzony MgO waży 8,062g? Ile gramów magnezu spali się w tym procesie?

Rozwiązanie: Gdyby w reakcji powstał 1 mol MgO , czyli (24,31 + 16) g = 40,31 g, to spalaniu uległyby 1 mol Mg, tj. 24,31 g i zużyłby się 1 mol = 16 g tlenu. Dla otrzymania 8,062 g MgO , czyli 0,2 mola, zużyje się 0,2 mola Mg co odpowiada 4,862 g i 0,2 mola tlenu co stanowi 3,2 g.

Przykład 1.5.3. W odpowiednich warunkach 1,0356 g ołowiu wytworzyło 1,1159 g tlenku. Obliczyć: a) stosunek wagowy Pb : O w powstałym związku,
b) zawartość ołowiu w tlenku (w procentach).

Rozwiązanie:

- a) 1,0359 g ołowiu związało:
(1,1159 – 1,0359) = 0,08 g tlenu, więc stosunek wagowy Pb : O równy jest 1,0359 : 0,08,
- b) Jeżeli 1,1159 g tlenku ołowiu zawiera 1,0359 g ołowiu, to w 100 g tlenku znajduje się:

$$\frac{1,0359 \cdot 100}{1,1159} = 92,83 \text{ g Pb, czyli } 92,83 \text{ \%}.$$

Przykład 1.5.4. Uzasadnić słuszność prawa wielokrotnych stosunków wagowych na podstawie trzech tlenków fosforu: P_2O_3 , P_2O_4 , P_2O_5 .

Rozwiązanie: Na 2 mole fosforu w jego kolejnych trzech tlenkach przypadają: 3 mole tlenu, 4 mole tlenu, 5 moli tlenu, czyli 3 · 16 g = 48 g, 4 · 16 g = 64 g, 5 · 16 g = 80 g. Stosunek wagowy tlenu w tych związkach wynosi: 48 : 64 : 80 = 3 : 4 : 5.

Przykład 1.5.5. W jaki stosunku pozostają ilości wagowe tlenu w tlenkach siarki: SO, S₂O₃, SO₂, SO₃?

Rozwiązanie. Licząc na 1 mol siarki w kolejnych tlenkach liczby moli tlenu (w postaci atomów) wyniosą: 1; 1,5; 2; 3. Stosunek wagowy tlenu będzie równy: 1:1, 5:2:3=2:3:4:6.

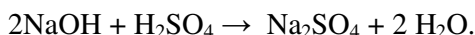
1.8. Zapis reakcji chemicznej i jego znaczenie

Przebieg reakcji chemicznej notujemy podając po lewej stronie wzory i liczby cząsteczek wszystkich substancji wchodzących w reakcje chemiczną tzw. substratów, po prawej stronie – wzory i liczby cząsteczek substancji powstałych w toku reakcji, tzw. produktów. Otrzymujemy w ten sposób równanie reakcji chemicznej. Równanie reakcji chemicznej jest skróconą, a jednocześnie precyzyjną formą zapisu chemicznego.

Ponieważ reakcje chemiczne zachodzą zgodnie z prawem zachowania masy, bardzo ważne jest zbilansowanie zapisu – podanie odpowiednich współczynników, tak, aby ilość atomów danego (a co za tym idzie masa) pierwiastka po stronie substratów (lewej) była taka sama jak ilość stronie prawej (produktów).

Jeśli zapisujemy reakcje w formie jonowej musi się także zgadzać bilans ładunków.

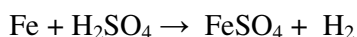
Zapis procesu chemicznego w postaci równania reakcji chemicznej ma trzy znaczenia, które najłatwiej pokazać na przykładzie:



Powyższy zapis ma następujące znaczenia:

1. Wodorotlenek sodu reaguje z kwasem siarkowym(VI) w wyniku czego otrzymujemy siarczan(VI) sodu i wodę.
2. Dwie cząsteczki wodorotlenku sodu reagują z jedną cząsteczką kwasu siarkowego(VI) i w wyniku reakcji powstaje jedna cząsteczka siarczanu(VI) sodu i dwie cząsteczki wody.
3. Równanie reakcji chemicznej mówi nam o tym w jakich stosunkach molowych reagują ze sobą poszczególne substancje. Mając do dyspozycji tablice mas atomowych możemy obliczyć stosunku wagowe wszystkich reagentów.

Rozpatrzmy następującą przykładową reakcję:



Z równania reakcji wynika, że 1 mol żelaza reaguje z 1 molem kwasu siarkowego(VI) i w wyniku reakcji powstaje 1 mol siarczanu(VI) żelaza(II) i 1 mol wodoru. Ponieważ:

$$1 \text{ mol Fe} = 55,847 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 = (2 \cdot 1,008 + 32,064 + 4 \cdot 16) \text{ g} = 98,08 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol FeSO}_4 = (55,847 + 32,064 + 4 \cdot 16) \text{ g} = 151,911 \text{ g}$$

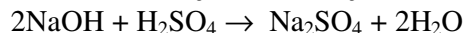
$$1 \text{ mol H}_2 = 2 \cdot 1,008 \text{ g} = 2,016 \text{ g}$$

Tak więc zapis reakcji można odczytać następująco: 55,847 g żelaza reaguje z 98,08 g kwasu siarkowego i w wyniku reakcji powstaje 151,911 g siarczanu(VI) żelaza(II) i 2,016 g wodoru, Na

tej podstawie można obliczyć z prostej proporcji, ile każdego z produktów utworzy się z dowolnej ilości substratów lub ile substratów potrzeba do otrzymania określonej ilości któregoś z produktów.

Przykład 1.8.1. Ile gramów wodorotlenku sodu przereaguje z 24,5 g kwasu siarkowego(VI) (100 %-owego)?

Rozwiązanie: Zapisujemy równanie reakcji chemicznej:



Z zapisu reakcji wynika, że 2 mole wodorotlenku sodowego reagują z 1 molem kwasu siarkowego(VI).

$$1 \text{ mol NaOH} = (23 + 16 + 1,008) \text{ g} = 40,008 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 = (2 \cdot 1,008 + 32,064 + 4 \cdot 16) \text{ g} = 98,08 \text{ g}$$

tak więc: 98,08 g H_2SO_4 reaguje z $2 \cdot 40,008 \text{ g NaOH}$

24,5 g H_2SO_4 reaguje z x g NaOH

$$\text{z proporcji otrzymujemy: } x = \frac{2 \cdot 40,008 \cdot 24,5}{98,08} = 19,988 \text{ g NaOH}$$

Z 24,5 g kwasu siarkowego(VI) (100 %-owego) przereaguje 19,988 g NaOH.

Przykład 1.8.2. Ile gramów dwutlenku węgla otrzymamy działając kwasem chlorowodorowym na 25 g węglanu wapnia?

Rozwiązanie: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

z jednego mola węglanu wapnia powstaje 1 mol dwutlenku węgla.

$$1 \text{ mol CaCO}_3 = (40,08 + 12,01 + 3 \cdot 16) \text{ g} = 100,09 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol CO}_2 = (12,01 + 2 \cdot 16) \text{ g} = 44,01 \text{ g}$$

tak więc: z 100,09 g CaCO_3 powstaje 44,01 g CO_2

a z 25 g CaCO_3 powstaje x g CO_2

$$x = \frac{44,01 \cdot 25}{100,09} = 11,003 \text{ g CO}_2$$

Działając kwasem chlorowodorowym na 25 g węglanu wapnia otrzymamy 11,003 g dwutlenku węgla.

Przykład 1.8.3. Ile gramów siarczanu(VI) miedzi(II) można otrzymać w reakcji 10 g tlenku miedzi(II) z kwasem siarkowym(VI)?

Rozwiązanie: $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

z 1 mola tlenku miedzi(II) powstaje 1 mol siarczanu miedzi(II)

1 mol CuO = (63,54 + 16) g = 79,54
1 mol CuSO₄ = (63,54 + 32,064 + 4 · 16) g = 159,604 g

z 79,54 g CuO powstaje 159,604 g CuSO₄
a z 10 g CuO powstanie x g CuSO₄

$$x = \frac{159,604 \cdot 10}{79,54} = 20,066 \text{ g CuSO}_4.$$

W reakcji 10 g CuO z H₂SO₄ można otrzymać 20,066 g CuSO₄.

1.9. Gramorównoważnik chemiczny

Pojęcie równoważnika chemicznego (ekwiwalentu stechiometrycznego) jest pojęciem historycznym, niezalecanym przez IUPAC, ale bardzo przydatnym w chemii. Skrótem tej jednostki jest val, wal, eq, pochodzące od łacińskiej nazwy equivalent – równoważny. W bardzo starych polskich opracowaniach można spotkać skrót Gr, G-r albo g-r.

Równoważnikiem chemicznym pierwiastka określa się taką liczbę jego jednostek wagowych, która łączy się (lub wypiera ze związku) z 1,00797 jednostkami wagowymi wodoru lub z 8 jednostkami wagowymi tlenu.

Jeśli jednostką wagową jest gram, mówimy wówczas o **gramorównoważniku pierwiastka**.

Pomiędzy równoważnikiem i masą atomową pierwiastka istnieje proporcjonalność, masa atomowa równa się wprost równoważnikowi albo jego prostej wielokrotności. Można to wyrazić:

$$\text{masa atomowa} = w \cdot \text{równoważnik}$$

Współczynnik tej wielokrotności (w) przyjmuje wartości 1, 2, 3... aż do 8 i określany jest jako wartościowość pierwiastka.

Jeden pierwiastek może tworzyć z innym prostym gatunkiem materii dwa lub więcej związków chemicznych i wówczas równoważnik przyjmuje dwie lub kilka różnych wartości.

Wartościowość pierwiastka w sposób najprostszy traktuje się formalnie jako liczbę atomów wodoru przypadających w cząsteczce związku chemicznego na jeden atom danego pierwiastka. Stosownie do tego w związkach HCl, H₂O, NH₃, CH₄ – chlor, tlen, azot i węgiel mają wartościowość kolejno 1, 2, 3 oraz 4.

Wodór jest zawsze w związkach jednowartościowy, a tlen dwuwartościowy.

Pierwiastki w stanie wolnym wykazują wartościowość zerową. W związkach prostych wytworzonych przez dwa pierwiastki, wartościowość pierwiastka jednego musi być równa wartościowości pierwiastka drugiego. Jeżeli jeden lub oba pierwiastki występują w cząsteczce związku w kilku atomach, należy uwzględnić łączną wartościowość danych atomów. W wielu związkach nie spotyka się wodoru, wobec tego wartościowość porównuje się z innymi pierwiastkami o znanej wartościowości.

Ponieważ pierwiastek może posiadać jeden, dwa lub kilka równoważników chemicznych, może zatem posiadać, zależnie od związku jedną, dwie, czy też kilka wartościowości.

Pojęcie równoważnika chemicznego dotyczy nie tylko pierwiastków, ale obejmuje też związki chemiczne. W porównaniu do równoważnika pierwiastka istota **równoważnika chemicznego związku** nie ulega zmianie – jest to liczba jednostek wagowych związku, która odpowiada 1,00797 jednostkom wagowym wodoru lub 8 jednostkom wagowym tlenu.

Liczba gramów związku odpowiadająca równoważnikowi chemicznemu nazywa się **gramorównoważnikiem** lub **walem** związku chemicznego.

Równoważnik chemiczny kwasu określa stosunek masy cząsteczkowej kwasu do liczby atomów wodoru w cząsteczce tego kwasu.

Równoważnik chemiczny zasady wyraża stosunek masy cząsteczkowej do liczby grup OH w cząsteczce związku.

Równoważniki tlenków określają ułamki masy cząsteczkowej tlenku przypadające na 1 równoważnik tlenu.

W solach prostych, zbudowanych z dwu pierwiastków, równoważnik oblicza się, dzieląc masę cząsteczkową soli przez iloczyn liczby jonów jednego rodzaju w cząsteczce i ładunku elektrycznego jonu, jest obojętne, czy liczy się to względem kationu czy anionu. W solach zawierających w cząsteczce dwa różne kationy (oprócz anionu reszty kwasowej) wartość równoważnika chemicznego zależy od tego, czy liczy się ją względem jednego czy drugiego kationu, czy wreszcie w stosunku do anionu. Ogólnie można stwierdzić, że w związkach chemicznych dysocjujących na jony – gramorównoważnik oblicz się dzieląc mol związku przez bezwzględną wartość sumy ładunków dodatnich lub ujemnych odpowiednich jonów.

Stąd:

Np. HCl $w = 1$
H₃PO₄ $w = 3$

NaOH $w = 1$
Ca(OH)₂ $w = 2$

KBr $w = 1$
CaSO₄ $w = 2$

Ale dla : Cu₃(PO₄)₂ $w = 6$, bo są trzy atomy miedzi dwuwartościowej ($2 \times 3 = 6$)

Bierzemy pod uwagę jedynie wodory kwasowe, dla kwasu octowego (etanowego) CH₃COOH, $w = 1$, bo tylko jeden wodór jest wodorem kwasowym.

Przykład 1.9.1. Obliczyć gramorównoważniki następujących pierwiastków:

a) Na, b) Ca, c) Fe w FeCl₂ i w FeCl₃.

Rozwiązanie:

a) Sód jest pierwiastkiem jednowartościowym,

a więc jego gramorównoważnik wynosi: $\frac{22,9g}{1} = 22,99 \text{ g}$,

b) dwuwartościowy wapń posiada gramorównoważnik $\frac{40,08}{2} = 20,04 \text{ g}$,

c) żelazo w FeCl₂ jest dwuwartościowe , zatem w tym związku jego gramorównoważnik wynosi:
 $\frac{55,85g}{2} = 27,925 \text{ g}$.

W FeCl_3 żelazo jest trójwartościowe i gramorównoważnik będzie równy: $\frac{55,85}{3} = 18,617 \text{ g}$.

Przykład 1.9.2. Obliczyć gramorównoważnik następujących kwasów: a) H_2SO_4 ; b) H_3PO_4 .

Rozwiązanie:

a) 1 mol $\text{H}_2\text{SO}_4 = (2 \cdot 1,008 + 32,06 + 4 \cdot 16) = 98,076 \text{ g}$.

gramorównoważnik kwasu wynosi: $\frac{98,076}{2} = 49,038 \text{ g}$.

b) 1 mol $\text{H}_3\text{PO}_4 = (3 \cdot 1,008 + 30,97 + 4,16) = 97,994 \text{ g}$, kwas ortofosforowy(V) zawiera 3 atomy wodoru w cząsteczce, więc jego gramorównoważnik równa się $1/3$ mola, czyli $\frac{97,994}{3} = 32,665 \text{ g}$.

Przykład 1.9.3. Obliczyć gramorównoważniki następujących związków względem glinu:

a) Al_2O_3 ; b) $\text{K Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$; c) $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Rozwiązanie: a) glin występuje w tlenku glinowym jako trójwartościowy, gramorównoważnik Al_2O_3 wynosi więc:

$$\frac{2 \cdot 26,8 + 3 \cdot 16}{3 \cdot 2} \text{ g} = 16,903 \text{ g}$$

b) masa cząsteczkowa 12·hydratu siarczanu(VI) glinu i potasu wynosi:

$$39,10 + 26,98 + (32,06 + 4 \cdot 16) + 12 \cdot 18,016 = 442,392$$

Gramorównoważnik tej soli względem glinu = $\frac{442,392}{3} = 147,464 \text{ g}$.

c) gramorównoważnik wodorotlenku glinu równy jest $1/3$ mola, czyli:

$$1/3 (26,98 + 3 \cdot 17,008) \text{ g} = 1/3 \cdot 78,004 \text{ g} = 26,001 \text{ g}.$$

Przykład 1.9.4. Obliczyć gramorównoważnik soli MgNH_4PO_4 względem Mg^{2+} , NH_4^+ i względem PO_4^{3-} .

Rozwiązanie: mol ortofosforanu(V) amonu i magnezu równy jest:

$$(24,31 + 14,01 + 4 \cdot 1,008 + 30,97 + 4 \cdot 16) \text{ g} = 137,322 \text{ g};$$

Gramorównoważnik tej soli względem dwuwartościowego magnezu równy jest $1/2$ mola, czyli

$$1/2 \cdot 137,322 \text{ g} = 68,661 \text{ g};$$

Względem jednowartościowej grupy amonowej gramorównoważnik równy jest 1 molowi, czyli $137,322 \text{ g}$;

Względem trójwartościowej reszty kwasowej PO_4^{3-} gramorównoważnik to $1/3$ mola, czyli $1/3 \cdot 137,322 \text{ g} = 45,774 \text{ g}$.

1.10. Reakcje utleniania i redukcji

Reakcjami utleniania i redukcji, lub krócej reakcjami **redox**, nazywa się reakcje chemiczne przebiegające ze zmianą tzw. stopnia utleniania reagujących ze sobą atomów lub jonów. Przyczyną zmiany stopnia utleniania reagujących ze sobą atomów lub jonów jest zmiana liczby elektronów związanych z atomem lub jonem, który został utleniony. W procesie redukcji zwiększa się liczba elektronów związanych z atomem lub jonem, który został zredukowany. Substancje, które zawierają atomy lub jony przyłączające elektrony nazywają się utleniaczami, natomiast substancje, których atomy lub jony oddają elektrony nazywają się reduktorami. W czasie przebiegu reakcji utleniacz ulega redukcji, a reduktor – utlenieniu. Każdemu więc procesowi utlenienia towarzyszy zawsze proces redukcji i odwrotnie, każdemu procesowi redukcji towarzyszy proces utleniania.

Właśnie te sprzężone procesy nazywane są reakcjami redox. Bardzo ważnym pojęciem stosowanym w procesach utleniania i redukcji jest wcześniej już wspomniane pojęcie stopnia utleniania.

Stopniem utleniania pierwiastka, wchodzącego w skład określonej substancji, nazywamy liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisałibyśmy atomom tego pierwiastka, gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową.

Z definicji stopnia utlenienia mówiącej o przypisaniu ładunku atomom wynika, że jest to pojęcie umowne. Przypisywanie ładunków odbywa się według następujących zasad:

- a) suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej wynosi zero, natomiast wchodzących w skład jonu równa się wartościowości jonu,
- b) pierwiastkom występującym w stanie wolnym przypisuje się zerowy stopień utlenienia,
- c) fluor we wszystkich połączeniach występuje na -1 stopniu utlenienia,
- d) tlen w swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia -2.

Wyjątek stanowią nadtlaki np. BaO_2 , dla których przyjmuje się stopień utlenienia $-1/2$ oraz OF_2 , w którym tlen przyjmuje stopień utlenienia $+2$,

- e) wodór przyjmuje w swych związkach stopień utlenienia $+1$. Wyjątek stanowią wodorki litowców i berylowców (tzw. wodorki typu solnego), w których jego stopień utlenienia równy jest -1 .

Posługując się stopniem utlenienia można podać ogólne definicje procesów utleniania i redukcji w sposób następujący:

Utlenianie jest to proces, w wyniku którego stopień utlenienia wzrasta, a **redukcja** jest to proces, w wyniku którego stopień utlenienia maleje.

Utleniaczem jest substancja, której stopień utlenienia w wyniku reakcji maleje, a **reduktorem** jest substancja, której stopień utlenienia w wyniku reakcji wzrasta.

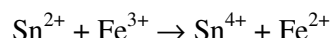
W dowolnej reakcji redox liczba elektronów przyłączonych przez utleniacz równa się liczbie elektronów oddanych przez reduktor. Na tej podstawie wyznacza się współczynniki w równaniach reakcji utleniania i redukcji, przy czym o liczbie przyłączonych czy też oddanych elektronów sędzi się określając zmiany w stopniach utleniania reagujących ze sobą atomów lub jonów.

Uzgadniając ilość cząsteczek, atomów lub jonów będących substratami i produktami reakcji redox należy wykonać trzy rodzaje bilansu:

1. Bilans elektronów biorących udział w procesie utleniania i redukcji (ilość elektronów oddanych w reakcji musi być równa ilości elektronów pobranych).

2. Bilans ładunków elektrycznych jonów występujących po obydwu stronach reakcji (algebraiczne sumy ładunków po obydwu stronach równania reakcji muszą być sobie równe).
3. Bilans materiałowy (ilości poszczególnych rodzajów atomów po obydwu stronach równania reakcji muszą być sobie równe).

Przykład 1.10.1. Uzgodnić następującą reakcję utleniania i redukcji:



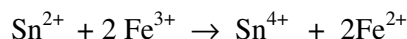
Rozwiązanie: Zapisujemy reakcje połówkowe:



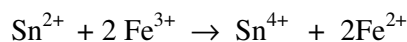
Jon cyny(II) przechodząc w jon cyny(IV) oddaje 2 elektrony, natomiast jon żelaza(III) pobierając 1 elektron przechodzi w jon żelaza(II). Ponieważ ilość elektronów oddanych przez jon cyny(II) jest dwukrotnie większa od liczby elektronów pobranych przez jon żelaza(III), należy więc podwoić liczbę jonów żelaza(III). Uwzględniając bilans elektronowy reakcje połówkowe możemy zapisać następująco:



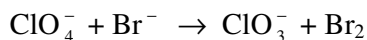
Dodajemy obydwie reakcje połówkowe stronami i sporządzamy bilans ładunków jonów:



Suma ładunków jonów po prawej stronie równania $P = +4 + 2(+2) = +8$ i po lewej $L = +2 + 2(+3) = +8$. Tak więc bilans ładunków się już zgadza i możemy w następnej kolejności wykonać bilans materiałowy. W tym celu sprawdzamy ilość poszczególnych rodzajów atomów po lewej i prawej stronie równania. Jak widać ilość te są równe i ostateczny zapis równania reakcji redox będzie następujący:



Przykład 1.10.2. Uzgodnić następującą reakcję utleniania i redukcji:

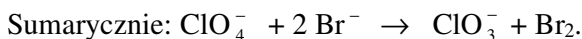
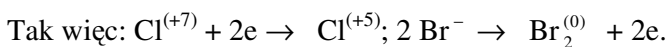


Rozwiązanie: $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$; $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$

W pierwszej reakcji połówkowej stopień utlenienia zmienia chlor.

Stopień utlenienia chloru: w jonie ClO_4^- $x + 4(-2) = -1$; $x = +7$

$$\text{w jonie } \text{ClO}_3^- \quad x + 3(-2) = -1 ; x = +5$$



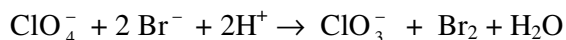
Bilansując ładunki jonów po obu stronach otrzymujemy:

$$L = -3; \quad P = -1$$

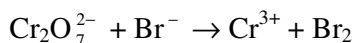
Ponieważ po obydwu stronach musi występować taki sam ładunek elektryczny, należy uzupełnić brakujące z lewej strony równania 2 ładunki dodatnie odpowiednimi jonami. W reakcjach przebiegających w roztworach wodnych równanie reakcji uzupełnia się, albo jonami wodorowymi (ładunek +), albo jonami wodorotlenkowymi (ładunek -). Po dodaniu dwóch jonów wodorowych do lewej strony otrzymujemy:



Porównując ilość atomów po obydwu stronach równania zauważymy, że po lewej stronie jest nadmiar 2 jonów wodorowych i 1 atomu tlenu (związanego w jonie chlorowym(VII)). Składniki te w czasie reakcji utworzą cząsteczkę wody, którą dopisujemy po stronie produktów i ostatecznie otrzymujemy po uzgodnieniu następujące równanie:

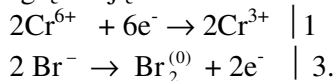


Przykład 1.10.3. Uzgodnić następującą reakcję utleniania i redukcji:

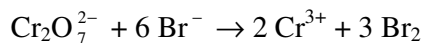


Rozwiązanie: W jonie dwuchromianowym(VI) stopień utlenienia chromu wynosi: $2x + 7(-2) = -2$, więc $x = +6$

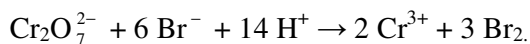
Uwzględniając bilans elektronów reakcje połówkowe możemy zapisać następująco:



Mnożąc drugą reakcję połówkową przez trzy i dodając stronami mamy:

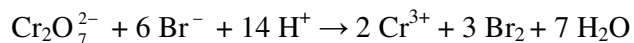


Sumy ładunków jonów po obu stronach wynoszą: $L = -8$, $P = +6$, należy więc do lewej strony równania dodać 14 jonów wodorowych:



Wykonując bilans materiałowy zauważamy, że z lewej jest nadmiar 14 jonów H^+ i 7 atomów tlenu występujących w jonie dwuchromianowym(VI).

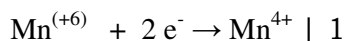
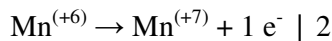
Należy więc po stronie substratów dopisać 7 cząsteczek wody i ostatecznie powyższa reakcja redox przyjmie postać:



Przykład 1.10.4. Uzgodnić następującą reakcję utleniania i redukcji:



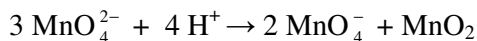
Rozwiązanie: W reakcji tej część manganu występująca w jonie manganowym(VI) na +6 stopniu utlenienia, utlenia się do manganu na +7 stopniu utlenienia w jonie manganianowym(VII), a część ulega redukcji do manganu na +4 stopniu utlenienia w dwutlenku manganu(IV), co odzwierciedlają następujące reakcje połówkowe:



Tak więc:



Ładunki jonów z lewej i z prawej strony wynoszą: L = -6, P = -2, należy więc do lewej strony dodać 4 jony wodorowe.



Bilansując substraty i produkty zauważamy, że po stronie lewej jest nadmiar 4 jonów wodorowych i dwu atomów tlenu (w jonie manganowym(VI)). Po stronie produktów dopisujemy więc 2 cząsteczki wody i ostateczny kształt rozpatrywanej reakcji będzie następujący:



1.11. Gramorównoważnik redox

Z zamieszczonych wcześniej przykładów widać, że w reakcjach utleniania redukcji muszą brać udział równoważne ilości substancji utleniającej i redukującej. Dlatego też do obliczeń chemicznych dotyczących procesów, w których zachodzą reakcje utleniania i redukcji wprowadzono pojęcie gramorównoważników redox.

Gramorównoważnik chemiczny utleniacza jest równy stosunkowi jednego mola utleniacza, do całkowitej zmiany stopnia utleniania atomów pierwiastka ulegającego redukcji. W odniesieniu do jednego mola utleniacza. Analogicznie **gramorównoważnik chemiczny reduktora** jest równy stosunkowi jednego mola reduktora do całkowitej zmiany stopnia utlenienia atomów pierwiastka ulegającego utlenieniu w odniesieniu do jednego mola reduktora.

Całkowita zmiana stopnia utlenienia atomów pierwiastka ulegającego redukcji (utlenieniu) jest równa liczbie przyłączonych (oddanych) elektronów w odpowiednim równaniu reakcji połówkowej procesu redukcji (utleniania). Zatem gramorównoważnik chemiczny utleniacza (reduktora) można obliczać, dzieląc 1 mol utleniacza (reduktora) przez liczbę, równą liczbie przyłączonych (oddanych) elektronów przez jedną jego cząsteczkę w procesie redukcji (utleniania).

W reakcjach redox, równoważnik utleniacza obliczamy dzieląc masę cząsteczkową przez liczbę elektronów przyjmowanych w reakcji,

równoważnik reduktora - przez liczbę elektronów oddawanych w reakcji.

Niektóre substancje mogą posiadać różne równoważniki redox, zależnie od przebiegu reakcji. Np. popularny utleniacz jakim jest KMnO_4 , w którym mangan występuje na +7 stopniu utlenienia, może zależnie od środowiska reakcji ulegać redukcji do:

- 1) jonów Mn^{2+} (środowisko kwaśne) - czyli przyjmować 5 elektronów i wtedy równoważnik stanowi 1/5 masy molowej,
- 2) tlenku MnO_2 (środowisko obojętne lub słabo zasadowe) - czyli przyjmować 3 elektrony i wtedy równoważnik stanowi 1/3 masy molowej,
- 3) jonu MnO_4^{2-} (środowisko silnie kwaśne) - czyli przyjmować tylko jeden elektron i wtedy równoważnik jest liczbowo równy masie molowej.

Równoważnik KMnO_4 jako zwykłej soli (nie w reakcjach redox) jest równy jego masie molowej, bo jest to sól kwasu HMnO_4 .

O równoważnikach redox mówimy tylko dla konkretnej reakcji redox.

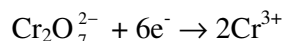
Przykład 1.11.1. Aniony manganianowe(VII) istniejące w wodnym roztworze manganianu(VII) potasu redukują się: a) w roztworze kwaśnym do kationu Mn^{2+} , b) w roztworze obojętnym lub słabo zasadowym do MnO_2 , c) w roztworze silnie alkalicznym do anionu MnO_4^{2-} . Obliczyć gramorównoważniki chemiczne KMnO_4 .

Rozwiązanie: Podczas redukcji anionu MnO_4^- kolejno do kationu Mn^{2+} , MnO_2 , anionu MnO_4^{2-} całkowity stopień utlenienia atomu manganu ulega zmianie z +7 odpowiednio do +2, +4, +6, a zatem gramorównoważniki chemiczne manganianu(VII) potasu wynoszą 1/5 mola, 1/3 mola i 1 mol, czyli dla podanych przypadków są one następujące:

- a) $158,04/5 = 31,608 \text{ g}$
- b) $158,04/3 = 52,68 \text{ g}$
- c) $158,04/1 = 158,04 \text{ g}$

Przykład 1.11.2. Utleniacz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ redukuje się w zakwaszonym roztworze wodnym do soli chromu(III). Obliczyć gramorównoważnik chemiczny dwuchromianu(VI) potasu.

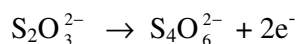
Rozwiązanie: Redukcji ulega anion dwuchromianowy(VI) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ do kationu chromowego Cr^{3+} zgodnie z następującą reakcją połówkową:



Całkowity stopień utlenienia chromu ulega zmianie od +12 do +6, a więc gramorównoważnik chemiczny dwuchromianu(VI) potasu dla tego typu reakcji jest równy $1/6$ mola, czyli: $294,2/6 = 49,033 \text{ g}$

Przykład 1.11.3. Słabe utleniacze jak np. Fe^{3+} i J_2 utleniają aniony tiosiarczanowe(VI) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ do anionów czterotionianowych $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Obliczyć gramorównoważnik chemiczny $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, który redukuje sól żelaza(III) do soli żelaza(II).

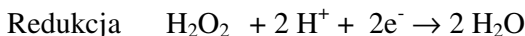
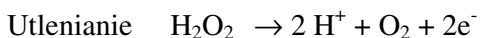
Rozwiązanie: Reakcja połówkowa procesu utleniania jest następująca:



Całkowity stopień utlenienia atomów siarki zmienia się od +8 (liczony łącznie dla obydwu anionów tiosiarczanowych(VI)) do +10 (w anionie czterotionianowym). Zmiana stopnia utlenienia w odniesieniu do 1 mola anionów tiosiarczanowych(VI) wynosi 1, więc gramorównoważnik chemiczny $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w tego typu reakcji redox równy jest 1 molowi tego związku, czyli $248,18 \text{ g}$.

Przykład 1.11.4. Nadtlenek wodoru w reakcjach utleniania i redukcji może spełniać rolę reduktora lub utleniacza. Obliczyć gramorównoważniki chemiczne nadtlenu wodoru dla obydwu przypadków.

Rozwiązanie: Równania reakcji połówkowych utleniania H_2O_2 do wolnego tlenu i redukcji H_2O_2 do wody mają następującą postać:



W trakcie utleniania cząsteczka nadtlenu wodoru oddaje 2 elektrony, a w czasie redukcji do jednej cząsteczki jego związku przyłączane są dwa elektrony. Zatem gramorównoważnik chemiczny nadtlenu wodoru zarówno jako utleniacza, jak też i reduktora równy jest połowie jego mola, czyli $34,016/2 = 17,008 \text{ g}$.

1.12. Zadania

- 1.12.1. Obliczyć bezwzględne masy atomów baru i litu.
- 1.12.2. Ile wynoszą bezwzględne masy atomów kobaltu, platyny i wodoru?
- 1.12.3. Ile wynosi bezwzględna masa cząsteczki manganianu(VII) potasy?
- 1.12.4. Obliczyć bezwzględną masę cząsteczki 12-hydratu siarczanu(VI) glinu i potasu.
- 1.12.5. Obliczyć bezwzględne masy cząsteczek pięciotlenku dwufosforu i dwuchromianu(VI) potasu.
- 1.12.6. Ile moli stanowi 4,536 g wodoru?
- 1.12.7. Ile moli zawiera 229,9 g sodu?
- 1.12.8. Obliczyć ile milimoli znajduje się w 4,3 g 6-hydratu chlorku baru.
- 1.12.9. Ile moli zawiera 5,11 g amoniaku?
- 1.12.10. Ile moli zawiera 135 g chlorku wapnia?
- 1.12.11. Ile moli srebra i siarki zawiera 320 g siarczku srebra? Podać odpowiedź również w gramach.
- 1.12.12. Ile moli tlenu zawiera 10 g dwutlenku manganu(IV)? Ile to jest gramów i ile gramorównoważników?
- 1.12.13. Ile moli żelaza powinno przereagować z siarką, aby powstały 2 mole Fe_2S_3 ?
- 1.12.14. Ile moli tlenu powinno przereagować z chromem, aby powstało 10 moli Cr_2O_3 ?
- 1.12.15. Obliczyć równoważnik chemiczny glinu, jeżeli 1 g tlenku glinu zawiera 0,5295 g Al.
- 1.12.16. Płytką cynku o masie 40 g wyparła z roztworu kwasu chlorowodorowego 1,2336 g wodoru. Obliczyć równoważnik cynku.
- 1.12.17. Podczas spalenia 5 g magnezu otrzymano 8,29 g tlenku magnezu. Ile wynosi równoważnik magnezu?
- 1.12.18. W 2 g siarczku srebra w toku analizy wykryto 1,7412 g srebra. Obliczyć równoważnik srebra wiedząc, że równoważnik siarki wynosi 16,03.
- 1.12.19. Tlenek ołowiu składa się z 86,6 % ołowiu i 13,4 % tlenu. Obliczyć równoważnik ołowiu.
- 1.12.20. Jodek pewnego metalu zawiera 84,66 % jodu, którego równoważnik wynosi 126,9. Obliczyć równoważnik metalu.
- 1.12.21. W jakim stosunku wagowym połączyły się pierwiastki w Hg_2J_2 ?
- 1.12.22. W jakim stosunku wagowym połączyły się pierwiastki w siarczanie(VI) wapnia?
- 1.12.23. Czy tlenki FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 odpowiadają prawu wielokrotnych stosunków wagowych?
- 1.12.24. W trzech różnych tlenkach manganu procentowe zawartości metalu wynoszą kolejno: 77,4 %; 63,2 %; 49,5 %. W jakim stosunku pozostają do siebie ilości tlenu przypadające na tę samą ilość manganu w tych tlenkach?
- 1.12.25. Ile moli AgNO_3 powstanie w wyniku rozpuszczenia 5,12 g czystego srebra w nadmiarze kwasu azotowego(V)?
- 1.12.26. Ile moli gazowego amoniaku można wydzielić z 30 g siarczanu(VI) amonu?
- 1.12.27. Jakie ilości siarki i żelaza należy ze sobą zmieszać, aby otrzymać 5,2 g Fe_2S_3 ?
- 1.12.28. Ile moli chloru zużyje się do wytworzenia 135 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$?
- 1.12.29. Po ile moli wody, amoniaku i dwutlenku węgla można otrzymać rozkładając termicznie 15,8 g wodorowęglanu amonu?
- 1.12.30. Ile moli bezwodnej soli znajduje się w 100 g 7-hydratu siarczanu(VI) cynku?

- 1.12.31. Ile moli czystego żelaza można otrzymać z 250 g Fe_3O_4 ?
- 1.12.32. Jakie ilości moli tlenku wapnia i wody należy użyć, aby otrzymać 63 g wodorotlenku wapnia?
- 1.12.33. Jakie ilości wagowe tlenu i fosforu równe są 0,5 mola P_2O_5 ?
- 1.12.34. Ile moli wody znajduje się w 135 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$?
- 1.12.35. Obliczyć gramorównoważniki miedzi w CuCl i w CuCl_2 .
- 1.12.36. Obliczyć gramorównoważnik fosforu w P_2O_5 .
- 1.12.37. Obliczyć gramorównoważnik $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- 1.12.38. Obliczyć gramorównoważnik $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
- 1.12.39. Obliczyć gramorównoważnik $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ względem potasu i żelaza.

Zbilansować reakcje utleniania i redukcji:

- 1.12.40. $\text{S}^{2-} + \text{J}_2 \rightarrow \text{S} + \text{J}^-$
- 1.12.41. $\text{Fe}^{3+} + \text{J}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{J}_2$
- 1.12.42. $\text{AsO}_3^{3-} + \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{Br}^-$
- 1.12.43. $\text{ClO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$
- 1.12.44. $\text{Fe}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- 1.12.45. $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$
- 1.12.46. $\text{SO}_4^{2-} + \text{Zn} \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{Zn}^{2+}$
- 1.12.47. $\text{NO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}$
- 1.12.48. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$
- 1.12.49. $\text{MnO}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$
- 1.12.50. $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2$
- 1.12.51. $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$
- 1.12.52. $\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
- 1.12.53. $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2$
- 1.12.54. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{J}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{J}^-$
- 1.12.55. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$
- 1.12.56. $\text{JO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{J}_2 + \text{Fe}^{3+}$
- 1.12.57. $\text{NO}_2^- + \text{J}^- \rightarrow \text{J}_2 + \text{NO}$
- 1.12.58. $\text{J}_2 \rightarrow \text{J}^- + \text{JO}_3^-$
- 1.12.59. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$
- 1.12.60. $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^-$
- 1.12.61. Obliczyć gramorównoważnik chlorku żelaza(III) jako utleniacza.
- 1.12.62. Obliczyć gramorównoważnik azotan(III) sodu jako utleniacza wiedząc, że jony azotanowe(III) redukują się do tlenku azotu.
- 1.12.63. Obliczyć gramorównoważnik siarczanu(IV) potasu jako reduktora, jeżeli jony siarczanowe(IV) utleniają się do jonów siarczanowych(VI).
- 1.12.64. Obliczyć gramorównoważnik dwuchromian(VI) potasu jako utleniacza, jeżeli jony dwuchromianowe(VI) redukują się do jonów Cr^{3+} .
- 1.12.65. Jony manganianowe(VII) mogą ulegać redukcji do MnO , MnO_2 lub Mn^{2+} . Podać wartości gramorównoważników manganianu(VII) potasu w odniesieniu do powyższych przypadków.

1.13. Odpowiedzi.

- 1.13.1. Masy bezwzględne: Ba – $2,28 \cdot 10^{-22}$ g, Li – $1,15 \cdot 10^{-23}$ g.
1.13.2. Masy bezwzględne: Co – $9,79 \cdot 10^{-23}$ g, Pt – $3,24 \cdot 10^{-22}$ g, H – $1,67 \cdot 10^{-24}$ g.
1.13.3. Bezwzględna masa KMnO_4 – $2,63 \cdot 10^{-22}$ g.
1.13.4. Bezwzględna masa soli – $7,88 \cdot 10^{-22}$ g.
1.13.5. Bezwzględne masy: P_2O_5 – $2,36 \cdot 10^{-22}$ g, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – $4,89 \cdot 10^{-22}$ g.
1.13.6. Stanowi to 2,25 mola.
1.13.7. 10 moli.
1.13.8. 13,6 mola.
1.13.9. 0,3 mola.
1.13.10. 1,216 mola.
1.13.11. 1,29 mola siarki i 2,58 mola srebra.
1.13.12. 0,115 mola tlenu to jest 3,68 g i 0,46 gramorównoważnika.
1.13.13. 4 mole żelaza.
1.13.14. 15 moli.
1.13.15. Równoważnik glinu w Al_2O_3 wynosi 9,0.
1.13.16. Równoważnik cynku wynosi 32,685.
1.13.17. Równoważnik magnezu równy jest 12,158.
1.13.18. Równoważnik Ag to 107,85.
1.13.19. Równoważnik Pb wynosi 51,70.
1.13.20. Równoważnik metalu równy jest 22,99.
1.13.21. Stosunek Hg:J wynosi 200:126,9.
1.13.22. Stosunek Ca:S:O równy jest 40,08:32,064:64.
1.13.23. Ilości wagowe tlenu na tę samą ilość żelaza wynoszą odpowiednio 12:8:9.
1.13.24. Ilości wagowe tlenu mają się do siebie jak 2:4:7.
1.13.25. 0,0475 mola azotanu(V) srebra.
1.13.26. 0,454 mola amoniaku.
1.13.27. Należy zmieszać 2,794 g żelaza i 2,406 g siarki.
1.13.28. 0,75 mola chlorku.
1.13.29. Można otrzymać po 0,2 mola wody, amoniaku i dwutlenku węgla.
1.13.30. 0,348 mola.
1.13.32. 0,85 mola wody i 0,85 mola tlenku wapnia.
1.13.33. 40 g tlenu i 30,974 g fosforu.
1.13.34. 3,04 mola wody.
1.13.35. 63,54 g w CuCl i 31,77 g w CuCl_2 .
1.13.36. Gramorównoważnik fosforu w P_2O_5 wynosi 6,195 g.
1.13.37. Gramorównoważnik wodorotlenku baru wynosi 85,678 g.
1.13.38. Gramorównoważnik siarczanu(VI) glinu równy jest 57,025.
1.13.39. Gramorównoważnik tej soli względem potasu wynosi 503,272 g, a względem żelaza równy jest 167,757 g.
1.13.40. $\text{S}^{2-} + \text{J}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{J}^-$.
1.13.41. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{J}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{J}_2$.
1.13.42. $3\text{AsO}_3^{3-} + \text{BrO}_3^- \rightarrow 3\text{AsO}_4^{3-} + \text{Br}^-$.
1.13.43. $\text{ClO}_3^- + 3\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{SO}_4^{2-}$.

- 1.13.44.** $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.45.** $2\text{Fe}^{3+} + 2 \text{S}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
- 1.13.46.** $2 \text{Fe}^{2+} + \text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.47.** $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{Zn} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{Zn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.48.** $\text{NO}_3^- + 3 \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.49.** $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.50.** $\text{MnO}_2 + 2 \text{SO}_3^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.51.** $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Cl}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.52.** $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.53.** $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Cl}_2 + 16 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 6 \text{Cl}^- + 8 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.54.** $2 \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.55.** $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{J}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{J}^-$.
- 1.13.56.** $3 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Cr}^{3+} + 2 \text{CO}_2 + 11 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.57.** $2 \text{JO}_3^- + 10 \text{Fe}^{2+} + 12 \text{H}^+ \rightarrow \text{J}_2 + 10 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.58.** $2 \text{NO}_2^- + 2 \text{J}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{J}_2 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.59.** $3 \text{J}_2 + 6 \text{OH}^- \rightarrow 5 \text{J}^- + \text{JO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.60.** $\text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.
- 1.13.61.** $4 \text{ClO}_3^- \rightarrow 3 \text{ClO}_4^- + \text{Cl}^-$.
- 1.13.62.** Gramorównoważnik FeCl_3 jako utleniacza wynosi 162,2 g.
- 1.13.63.** Gramorównoważnik w tym wypadku wynosi 68,997 g.
- 1.13.64.** Gramorównoważnik siarczynu(IV) potasu jako reduktora to 79,134 g.
- 1.13.65.** Gramorównoważnik $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w tym wypadku wynosi 49,034 g.
- 1.13.66.** Gramorównoważniki manganianu(VII) potasu wynoszą odpowiednio: 158,042 g, 52,68 g, 31,608 g.

Rozdział 2

STĘŻENIA ROZTWORÓW

Dwu lub wieloskładnikowe mieszaniny fizycznie jednorodne nazywa się roztworami. Składnik, który w porównaniu z pozostałymi składnikami występuje w roztworze w dużym nadmiarze nazywa się umownie rozpuszczalnikiem. Różne substancje rozpuszczają się w różnych, ale ograniczonych ilościach w danym rozpuszczalniku.

Maksymalna ilość substancji rozpuszczona w jednostkowej masie lub objętości rozpuszczalnika nazywa się rozpuszczalnością tej substancji.

Roztwory o maksymalnej zawartości substancji rozpuszczonej (w danej temperaturze) w obecności fazy stałej tej substancji są roztworami nasyconymi.

Stężenie roztworu określa ilość jednostek wagowych substancji rozpuszczonej w jednostkowej objętości lub masie roztworu albo rozpuszczalnika.

Istnieje wiele sposobów wyrażania stężeń roztworów. Sposoby te różnią się między sobą tylko jednostkami, w których podaje się ilość substancji rozpuszczonej, rozpuszczalnika lub roztworu. W praktyce stężenia roztworów najczęściej wyraża się w procentach (%) substancji rozpuszczonej lub za pomocą stężenia molowego ewentualnie stężenia normalnego.

Ponadto niekiedy używa się również stężenia molarnego lub ułamków molowych.

2.1. Stężenie procentowe roztworu

Stężenie procentowe jest określane liczbą jednostek wagowych substancji rozpuszczonej zawartej w 100 jednostkach wagowych roztworu. Związek między stężeniem procentowym roztworu, liczbą jednostek wagowych substancji rozpuszczonej oraz liczbą jednostek wagowych rozpuszczalnika wyprowadza się w następujący sposób:

Jeżeli w (a + b) jednostkach wagowych roztworu znajduje się (a) jednostek wagowych substancji rozpuszczonej to w 100 jednostkach wagowych znajduje się (x) jednostek wagowych substancji rozpuszczonej.

(a + b) jednostek wagowych roztworu ----- (a) jednostek wagowych substancji

100 jednostek wagowych roztworu ----- (x) jednostek wagowych substancji

Korzystając z proporcji stężenie procentowe będzie więc równe:

$$x \% = \frac{a}{a+b} \cdot 100$$

Taki sposób wyrażania stężenia stosuje się najczęściej w odniesieniu do roztworów ciekłych i stałych. Stężenie roztworu wyrażone w procentach nie zależy od temperatury roztworu, ponieważ zmiany temperatury nie powodują zmiany mas składników tworzących roztwór.

Przykład 2.1.1. Obliczyć stężenie procentowe roztworu otrzymanego ze zmieszania 15 g substancji i 135 g wody.

Rozwiązanie: Masa roztworu jest sumą mas substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika: 15 g + 135 g = 150 g, zatem:

w 150 g roztworu znajduje się 15 g substancji
w 100 g roztworu znajduje się x g substancji

stąd:

$$x = \frac{15 \cdot 100}{150} = 10 \text{ g}$$

W 100 g otrzymanego roztworu znajduje się 10 g substancji, a więc roztwór jest 10 procentowy.

Przykład 2.1.2. Ile gramów substancji znajduje się w 150 gramach 20 procentowego roztworu?

Rozwiązanie: Z definicji stężenia procentowego wynika, że 20 procentowy roztwór zawiera 20 g substancji w 100 g roztworu.

Jeżeli w 100 g roztworu jest 20 g substancji
to w 150 g roztworu jest x g substancji

Z proporcji:

$$x = \frac{20 \cdot 150}{100} = 30 \text{ g}$$

W 150 g 20 % roztworu znajduje się 30 g substancji rozpuszczonej.

Przykład 2.1.3. Jakie ilości miedzi i cyny należy stopić, aby otrzymać 50 g brązu zawierającego 65 procent miedzi?

Rozwiązanie: 100 g żądanego stopu zawiera 65 g miedzi. Z proporcji wynika, że:

gdy 100 g stopu zawiera 65 g miedzi,
to 50 g stopu zawiera x g miedzi,

tak więc:

$$x = \frac{65 \cdot 50}{100} = 32,5 \text{ g Cu}$$

Cyna stanowi uzupełnienie masy do 50 g czyli: $50 - 32,5 = 17,5$ g

W celu otrzymania 50 g brązu zawierającego 65 % miedzi, należy stopić 32,5 g miedzi i 17,5 cyny.

Przykład 2.1.4. Do 130 gramów 10 procentowego roztworu dodano 150 gramów wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie: Po dodaniu wody do roztworu ilość substancji rozpuszczonej nie ulega zmianie. Należy więc obliczyć ilość substancji znajdującej się w 130 g 10 % roztworu.

100 g roztworu zawiera 10 g substancji,
130 g roztworu zawiera x g substancji.

stąd:

$$x = \frac{130 \cdot 10}{100} = 13 \text{ g}$$

Masa roztworu po dodaniu wody wynosi: $130 \text{ g} + 150 \text{ g} = 280 \text{ g}$, a po rozcieńczeniu mamy:

280 g roztworu zawiera 13 g substancji
zatem 100 g roztworu zawiera x g substancji

$$x = \frac{13 \cdot 100}{280} = 4,64 \text{ g}$$

Otrzymany przez rozcieńczenie roztwór jest więc 4,64 procentowy.

Przykład 2.1.5. Z 200 gramów 15 procentowego roztworu odparowano 140 gramów rozpuszczalnika. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie: Obliczamy masę substancji rozpuszczonej:

jeżeli w 100 g roztworu jest 15 g substancji
to w 200 g roztworu jest x g substancji

$$x = \frac{15 \cdot 200}{100} = 30 \text{ g}$$

Masa roztworu po odparowaniu 140 gramów rozpuszczalnika wynosi:

$200 - 140 = 60$ g, zaś masa substancji rozpuszczonej nie uległa zmianie, więc:

jeżeli w 60 g roztworu jest 30 g substancji
to w 100 g roztworu jest x g substancji

stąd:

$$x = \frac{100 \cdot 30}{60} = 50 \text{ g}$$

Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymamy roztwór jest 50 %.

2.2. Stężenie molowe roztworu

Stężenie molowe roztworu wyrażane jest liczbą moli substancji rozpuszczonej w 1 dm³ roztworu, albo co jest równoznaczne liczbą milimoli w 1 cm³ roztworu. Stężenie molowe stosuje się najczęściej do opisu roztworów ciekłych. Wartość stężenia molowego roztworu zależy od temperatury, gdyż jak wiadomo wraz ze zmianami temperatury następują zmiany objętości cieczy.

Przykład 2.2.1. W 50 cm³ roztworu znajduje się 0,4904 g czystego kwasu siarkowego(VI). Obliczyć stężenie molowe tego kwasu.

Rozwiązanie: Obliczamy ilość gramów kwasu siarkowego(VI) zawartą w 1 dm³ roztworu:

$$\begin{array}{llll} \text{skoro w } 50 \text{ cm}^3 & \text{roztworu jest zawarte} & 0,4904 \text{ g} & \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{to w } 1000 \text{ cm}^3 & \text{roztworu znajduje się} & x \text{ g} & \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

Stąd:

$$x = \frac{0,4904 \cdot 1000}{50} = 9,808 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Z kolei 1 mol H₂SO₄ wynosi: (2 · 1,008 + 32,064 + 4 · 16) = 98,08 g.

$$\begin{array}{llll} \text{jeżeli } 98,08 \text{ g} & \text{kwasu w } 1 \text{ dm}^3 \text{ roztworu} & \text{to} & 1 \text{ molowy roztwór} \\ \text{to } 9,808 \text{ g} & \text{kwasu w } 1 \text{ dm}^3 \text{ roztworu} & \text{to} & x \text{ molowy roztwór} \end{array}$$

tak więc ostatecznie:

$$x = \frac{9,808}{98,08} = 0,1 \text{ M}$$

Powyższy roztwór kwasu siarkowego(VI) jest roztworem 0,1 molowym.

Przykład 2.2.2. Ile gramów wodorotlenku potasu znajduje się w 200 cm³ 0,5 molowego roztworu?

Rozwiązanie: Masa 1 mola KOH równa jest:

(39,1 + 1,008 + 16) = 56,108, a 0,15 mola KOH to: 56,108 · 0,15 = 8,4162 g.

Z definicji roztworu molowego wynika, że gdy:

$$\begin{array}{llll} \text{skoro w } 1000 \text{ cm}^3 & 0,15 \text{ molowego roztworu znajduje się} & 8,4162 \text{ g} & \text{KOH} \\ \text{to w } 200 \text{ cm}^3 & 0,15 \text{ molowego roztworu znajduje się} & x \text{ g} & \text{KOH} \end{array}$$

stąd:

$$x = \frac{8,4162 \cdot 200}{1000} = 1,683 \text{ g KOH}$$

W 200 cm^3 0,15 molowego roztworu KOH znajduje się 1,683 g wodorotlenku potasu.

2.3. Stężenie normalne roztworu

Stężenie normalne roztworu definiuje się liczbą gramorównoważników substancji, która jest rozpuszczona w 1 dm^3 roztworu, albo liczbą miligramorównoważników substancji w 1 cm^3 roztworu.

Stężenie normalne roztworu, podobnie jak stężenie molowe stosuje się zwykle do opisu roztworów ciekłych. Wartość tego stężenia zależy od temperatury roztworu ze względu na termiczne zmiany objętości.

Przykład 2.3.1. Obliczyć stężenie normalne roztworu jeżeli w 300 cm^3 tego roztworu znajduje się 0,891 g czystego chlorowodoru.

Rozwiązanie: Masa cząsteczkowa chlorowodoru równa jest 36,46, a jeden mol odpowiada w tym wypadku 1 gramorównoważnikowi i wynosi 36,46 g.

skoro w	300 cm^3	roztworu znajduje się	0,891 g	HCl
to w	1000 cm^3	roztworu znajduje się	x g	HCl

stąd:

$$x = \frac{1000 \cdot 0,891}{300} = 2,97\text{ g HCl}$$

Normalność roztworu oblicza się z następującej proporcji:

36,46 g HCl w 1 dm^3 roztworu	to roztwór 1 normalny
2,97 g HCl w 1 dm^3 roztworu	to roztwór x normalny

tak więc $x = \frac{2,97}{36,46} = 0,081$

Roztwór jest 0,081 normalny.

Przykład 2.3.2. Ile gramów KOH znajduje się w 25 cm^3 0,15 normalnego roztworu?

Rozwiązanie: Masa cząsteczkowa KOH równa jest 56,11, a 0,15 gramorównoważnika to:
 $0,15 \cdot 56,11 = 8,4165\text{ g}$.

w	1000 cm^3	0,15 n roztworu znajduje się	8,4165 g	KOH
w	200 cm^3	0,15 n roztworu znajduje się	x g	KOH

więc:

$$x = \frac{25 \cdot 8,4165}{1000} = 0,21 \text{ g KOH}$$

W 25 cm³ 0,15 normalnego roztworu znajduje się 0,21 g wodorotlenku potasowego.

2.4 Stężenia molarne roztworu

Stężenie molarne roztworu jest to liczba moli substancji rozpuszczonej w 1000 gramach rozpuszczalnika. Dla przykładu roztwór 0,4 molarny przyrządza się rozpuszczając 0,4 mola substancji w 1000 g rozpuszczalnika.

Jako, że zawartości zarówno rozpuszczalnika jak i substancji rozpuszczonej w roztworze opisywane są masami, wartość stężenia molarnego nie zależy od temperatury.

Przykład 2.4.1. Zmieszano 15 gramów HCl i 130 gramów wody. Obliczyć stężenie molarne otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie: Stężenie molarne roztworu odnosi się do 1000 g rozpuszczalnika, należy więc obliczyć ile gramów HCl przypada na tę masę rozpuszczalnika:

jeżeli w 130 g wody znajduje się 15 g substancji
to w 1000 g wody znajduje się x g substancji

$$x = \frac{15 \cdot 1000}{130} = 115,385 \text{ g HCl}$$

Masa cząsteczkowa HCl wynosi 36,46 więc:

36,46 g	HCl	stanowi	1 mol
115,385 g	HCl	odpowiada	x molom

Stąd:

$$x = \frac{115,385}{36,46} \text{ mola HCl.}$$

Otrzymany roztwór jest roztworem 3,165 molarnym.

Przykład 2.4.2. Ile gramów wodorotlenku potasu znajduje się w 250 g 0,2 molarnego roztworu?

Rozwiązanie: 0,2 molarny roztwór KOH sporządza się dodając do 1000 g wody 0,2 mola KOH. Masa cząsteczkowa KOH wynosi 56,11, a 0,2 mola to 11,222 g. Tak więc masa 0,2 molarnego roztworu wynosi 1011,222 g.

skoro w 1011,222 g	roztworu znajduje się	11,222 g	KOH
to w 250 g	roztworu znajduje się	x g	KOH

Z proporcji:

$$x = \frac{250 \cdot 11,222}{10 \cdot 11,222} = 48,08 \text{ g NaOH}$$

W 250 gramach 0,2 molarnego roztworu znajduje się 2,77 g KOH.

Przykład 2.4.3. Jakie ilości wody i wodorotlenku sodu należy mieszać, aby otrzymać 1250 gramów 1 molarnego roztworu?

Rozwiązanie: Masa cząsteczkowa NaOH równa jest 40, a 1 mol to 40 g. Mieszając 1000 g wody i 40 g NaOH otrzymuje się 1040 g 1 molarnego roztworu.

skoro w 1040 g	1 molarnego roztworu znajduje się	40g NaOH
to w 250 g	1 molarnego roztworu znajduje się	x g NaOH

stąd:

$$x = \frac{40 \cdot 1250}{1040} = 48,08 \text{ g NaOH}$$

Masa wody jest różnicą pomiędzy masą roztworu i masą substancji rozpuszczonej i wynosi: $1250 - 48,08 = 1201,92 \text{ g}$.

Aby otrzymać 1250 gramów 1 molarnego roztworu należy mieszać 1201,92 g wody i 48,08 wodorotlenku sodu.

2.5 Ułamek molowy roztworu

Ułamek molowy roztworu jest to stosunek liczby moli danego składnika roztworu do ogólnej liczby moli wszystkich składników tworzących roztwór. Suma ułamków molowych wszystkich składników roztworu równa jest jedności.

Dla roztworu dwuskładnikowego ułamki molowe obydwu składników wynoszą:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad N_1 + N_2 = 1$$

Ułamek molowy stosuje się do wyrażania stężeń roztworów gazowych, ciekłych i stałych. Wartość ułamka molowego nie zależy od ciśnienia i temperatury jako, że zmiany tych parametrów nie powodują zmian ilości moli składników roztworu.

Przykład 2.5.1. Zmieszano 4 mole kwasu ortofosforowego(V) i 3 mole kwasu chlorowodorowego z 10 molami wody. Obliczyć ułamki molowe składników roztworu.

Rozwiązanie: Ułamki molowe poszczególnych składników roztworu wynoszą:

- ułamek molowy H_3PO_4 $N_1 = \frac{4}{(4+3+10)} = 0,235$

- ułamek molowy HCl $N_2 = \frac{3}{(4+3+10)} = 0,176$

- ułamek molowy H_2O $N_3 = \frac{10}{(4+3+10)} = 0,589$

Otrzymany roztwór składa się z 0,235 ułamka molowego kwasu ortofosforowego(V), 0,176 ułamka molowego kwasu chlorowodorowego i z 0,589 ułamka molowego wody.

Przykład 2.5.2. Zmieszano 10 gramów wodorotlenku potasu i 12,5 grama wody. Obliczyć ułamki molowe składników otrzymanego roztworu.

Rozwiązanie: Masa cząsteczkowa KOH wynosi 56,11, a masa cząsteczkowa wody równa jest 18,02. Tak więc:

Liczba moli KOH $n_1 = \frac{10}{56,11} = 0,178$

Liczba moli H_2O $n_2 = \frac{12,5}{18,02} = 0,694$

stąd:

- ułamek molowy KOH $N_1 = \frac{0,178}{0,178+0,694} = 0,204$

- ułamek molowy H_2O $N_2 = \frac{0,694}{0,178+0,694} = 0,796$

Tak otrzymany roztwór zawiera 0,204 ułamka molowego wodorotlenku potasu i 0,796 ułamka molowego wody.

2.6. Stężenia substancji śladowych

Przy oznaczaniu śladowych ilości substancji zawartych w roztworze, stężenie procentowe lub molowe może okazać się niewygodne. Przyjmujemy wtedy stężenia:

ppm (*parts per million*) - ilość części wagowych substancji w milionie (10^6) części wagowych roztworu, np. 1ppm oznacza 1 mg w 1 kg roztworu

ppb (*parts per billion*) - ilość części wagowych substancji w 10^9 części wagowych roztworu, np. 1 ppb pestycydu oznacza, że 1 mg tego związku znajduje się w 1 tonie wody

ppt (*parts per trillion*) - ilość części wagowych substancji w 10^{12} części wagowych roztworu, np. 1 ppt - 1 μg w 1 tonie roztworu.

W normach, szczególnie dotyczących maksymalnych dopuszczalnych stężeń w środowisku wodnym lub powietrzu, często spotyka się stężenia wyrażane przez ilość substancji w jednostkach masy na jednostkę objętości, np.:

g/dm^3 , mg/cm^3 , $\mu\text{g/dm}^3$, mg/m^3 .

Jest to wyrażenie stężenia oczywiste, zgodne z definicją, nie wymagające wyjaśnienia, ale wymagające umiejętności przeliczania na inne jednostki.

Przykład 2.6.1.

Roztwór zawiera 20 ppm CuSO_4 . Czy możemy wylać go do odbiornika jeśli norma dopuszcza 0,1 mg Cu/dm^3 .

Rozwiązanie:

20 ppm CuSO_4 z definicji oznacza, że roztwór zawiera 20 mg CuSO_4 w 1 dm^3 roztworu.

Masa cząsteczkowa CuSO_4 wynosi $63,54 + 32,064 + 4 \cdot 16 = 159,604$

1 mol $\text{CuSO}_4 = 159,604$ g i zawiera on 63,54 g Cu.

Z proporcji obliczamy masę Cu w 20 mg CuSO_4

w 159,604 g CuSO_4	znajduje się	63,54 g Cu
to w 20 mg CuSO_4	znajduje się	x mg Cu

$$x = \frac{20 \cdot 63,54}{159,604} = 7,96 \text{ mg Cu}$$

Z tego wynika, że w 1 dm^3 znajduje się 7,96 mg Cu co przekracza dopuszczalną normę i roztworu takiego nie można wylać do odbiornika.

Przykład 2.6.2.

Mamy 100 cm^3 roztworu, który zawiera 1,12 $\mu\text{g Fe/dm}^3$. Ile roztworu o stężeniu 1 ppb możemy z niego otrzymać?

Rozwiązanie:

Skoro 1,12 $\mu\text{g Fe}$ znajduje się w 1 dm^3 to w 100 cm^3 znajduje się 0,112 $\mu\text{g Fe}$.

Z definicji: 1 ppb oznacza, że 1 μg znajduje się w 1000 cm^3 .
to 0,112 $\mu\text{g Fe}$ pozwala otrzymać x cm^3 roztworu.

$$x = \frac{0,112 \cdot 1000}{1}$$

Przykład 2.6.3.

Roztwór zawiera 1,98 ppm chlorku miedzi (I). Jakie jest stężenie molowe tego roztworu.

Rozwiązanie:

Z definicji 1,98 ppm oznacza, że 1 dm³ zawiera 1,98 mg CuCl w 1 dm³.

Masa cząsteczkowa CuCl wynosi 63,54 + 35,453 = 98,993

98,993 g stanowi 1 mol CuCl
to 1,98 · 10⁻³ g stanowi x moli CuCl

$$x = \frac{1,98 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{98,993} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mola}$$

Stężenie molowe wynosi 2 · 10⁻⁵ mol/dm³.

2.7. Przeliczanie jednostek stężenia roztworów

Bardzo często z różnych względów zachodzi potrzeba przeliczania stężenia roztworów wyrażonych w jednych jednostkach na stężenia roztworów wyrażone w innych jednostkach. Zamieszczone poniżej przykłady pozwolą na zapoznanie się z tokiem obliczeń niezbędnych w takich wypadkach.

Przykład 2.7.1. Obliczyć stężenie molowe 10,10 procentowego roztworu wodorotlenku sodu, którego gęstość wynosi 1,11 g/cm³.

Rozwiązanie: Ponieważ stężenie molowe odnosi się do 1 dm³ roztworu należy obliczyć ile moli NaOH znajduje się w tej objętości. 1 dm³ roztworu o gęstości 1,11 g/cm³ ma masę:

$$1000 \text{ cm}^3 \cdot 1,11 \text{ g/cm}^3 = 1110 \text{ g.}$$

W tej masie roztworu zgodnie z definicją stężenia procentowego znajduje się

$$(10,10 \cdot 1110) / 100 = 112,11 \text{ g NaOH.}$$

Masa cząsteczkowa NaOH równa jest 40,

skoro w	40 g	to	1 mol	NaOH
to w	112,11 g	stanowi	x moli	NaOH

$$\text{z powyższej proporcji } x = \frac{112,11}{40} = 2,803 \text{ mola NaOH.}$$

Tak więc 10,10 procentowy roztwór wodorotlenku sodu jest roztworem 2,803 molowym.

Przykład 2.7.2. Obliczyć stężenie procentowe 8,9 molowego roztworu wodorotlenku potasu, jeżeli gęstość roztworu wynosi $1,36 \text{ g/cm}^3$.

Rozwiązanie: 1 dm^3 roztworu ma masę:
 $(1000 \text{ cm}^3 \cdot 1,36 \text{ g/cm}^3) = 1360 \text{ g}$ i zawiera 8,9 mola KOH.

Masa cząsteczkowa KOH równa jest 56,11, więc 8,9 mola wodorotlenku potasu to: $8,9 \cdot 56,11 = 499,38 \text{ g}$.

skoro w	1360 g roztworu	znajduje się	499,38 g KOH
to w	100 g roztworu	znajduje się	x g KOH

Stąd:

$$x = \frac{100 \cdot 499,38}{1360} = 36,72 \text{ g KOH}$$

Tak więc 8,9 molowy roztwór wodorotlenku potasu o gęstości $1,36 \text{ g/cm}^3$ jest roztworem 36,72 procentowym.

Przykład 2.7.3. Gęstość 20 procentowego wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) wynosi $1,14 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć stężenie molowe, molarne i normalne tego roztworu oraz wyrazić jego skład w ułamkach molowych.

Rozwiązanie: Masa cząsteczkowa H_2O wynosi 18,02, a masa cząsteczkowa H_2SO_4 równa jest 98,08.

Stężenie molowe:

Masa 1 dm^3 roztworu o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$ wynosi:
 $1000 \text{ cm}^3 \cdot 1,14 \text{ g/cm}^3 = 1140 \text{ g}$,

jeżeli w	100 g wody	znajduje się	20 g H_2SO_4
to w	1140 g wody	znajduje się	x g H_2SO_4

z proporcji: $x = \frac{20 \cdot 1140}{100} = 228 \text{ g H}_2\text{SO}_4$

ponieważ 1 mol kwasu siarkowego(VI) wynosi 98,08 g, więc:

228 g stanowi $228/98,08 = 2,325$ moli H_2SO_4

ta ilość moli znajduje się w 1 dm^3 roztworu więc roztwór jest 2,325 M.

Stężenie normalne:

Ponieważ dla H_2SO_4 1 mol odpowiada dwu gramorównoważnikom, więc:

2,325 mola H_2SO_4 równa się 4,65 wała H_2SO_4 .

ta ilość gramorównoważników znajduje się w 1 dm^3 roztworu więc roztwór jest 4,65N.

Stężenie molarne:

wcześniej już obliczono, że 1140 g roztworu zawiera 228 g kwasu siarkowego(VI), więc w tej ilości roztworu znajduje się:

$(1140 - 228) = 912 \text{ g wody}$

skoro na 912 g wody przypada 228 g H_2SO_4
to na 1000 g wody przypada x g H_2SO_4

stąd: $x = \frac{(1000 \cdot 228)}{912} = 250 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$, co stanowi:

$$\frac{250}{98,08} = 2,549 \text{ mola kwasu siarkowego(VI).}$$

ta ilość moli zawarta jest w roztworze, w którym znajduje się 1000 g H_2O , więc roztwór jest 2,549 molarny.

Ułamek molowy: ze stężenia procentowego wynika, że w 100 gramach roztworu znajduje się 20 g kwasu siarkowego(VI) i 80 g wody, stąd liczba moli:

dla H_2O wynosi $80 / 18,02 = 4,44$ mola,

dla H_2SO_4 wynosi $20 / 98,08 = 0,204$ mola,

Ułamki molowe składników w roztworze równe są:

$$\text{dla } \text{H}_2\text{O}: \frac{4,44}{4,44 + 0,204} = 0,956$$

$$\text{dla } \text{H}_2\text{SO}_4: \frac{0,204}{4,44 + 0,204} = 0,44$$

20% roztwór kwasu siarkowego(VI) jest roztworem 2,325 molowym, 4,65 normalnym, 2,549 molarnym. Ułamek molowy kwasu siarkowego(VI) w tym roztworze wynosi 0,044, a ułamek molowy wody równy jest 0,956.

Przykład 2.7.4.

Rozpuszczono 1,7 mg azotanu(V) sodu i otrzymano 500 cm^3 roztworu.

Jakie jest stężenie molowe, procentowe i wyrażone w ppm tego roztworu.

Rozwiązanie: Masa cząsteczkowa NaNO_3 wynosi $22,9898 + 14,0067 + 3 \cdot 15,9994 = 84,9947$.
1 mol NaNO_3 zawiera 84,997 g.

Stężenie molowe

Skoro w 500 cm^3 znajduje się 1,7 mg to w 1 dm^3 znajduje się 3,4 mg. A to równa się $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

Z proporcji

84,9947 g NaNO_3 stanowi 1 mol
to $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ stanowi x moli

$$x = \frac{3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{84,9947} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mola.}$$

Stężenie molowe równe jest więc $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Stężenie procentowe

Gęstość roztworu w takim przypadku przyjmujemy równą 1 g/cm^3 .

Skoro $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ g } \text{NaNO}_3$ znajduje się w 500 g roztworu
to x g znajduje się w 100 g

$$x = \frac{1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{500} = 3,4 \cdot 10^{-4}$$

Stężenie procentowe roztworu wynosi $3,4 \cdot 10^{-4} \%$.

Stężenie wyrażone w ppm

Skoro 1,7 mg NaNO_3 znajduje się w 500 cm^3 roztworu to 3,4 mg zawarte jest w 1 dm^3 roztworu. Z definicji wynika więc że stężenie to równe jest 3,4 ppm.

Przykład 2.7.5.

Całkowita zawartość chromu w ściekach wynosi 25 ppm. Jaka jest zawartość (w mg/dm^3) chromu(III) czyli jonów Cr^{3+} jeśli zawartość związków chromu(VI) wynosi:

CrO_4^{2-} 0,02 mmol/dm^3

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,035 mmol/dm^3

Rozwiązanie:

0,02 mmol CrO_4^{2-} zawiera 0,02 mmol Cr(VI)

0,035 $\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zawiera $2 \cdot 0,035 \text{ mmol Cr(VI)}$

W sumie więc zawartość Cr (VI) wynosi 0,09 mmol/dm^3 .

Masa atomowa Cr wynosi 51,996.

Skoro 1 mol Cr	wynosi	51,996 g
to $0,09 \cdot 10^{-3}$ mola	zawiera	x g Cr (VI)

$$x = \frac{0,09 \cdot 10^{-3} \cdot 51,996}{1} = 4,67 \cdot 10^{-4} \text{ g a to się równa } 4,67 \text{ mg}$$

Z definicji ppm wynika, że całkowita zawartość chromu w ściekach wynosi 25 mg/dm^3 .

Skoro zawartość Cr (VI) równa jest 4,67 mg/dm^3 to zawartość Cr (III) wynosi:

$$25 - 4,67 = 20,33 \text{ mg/dm}^3.$$

Przykład 2.7.6.

Oblicz stężenie azotu (w mg/dm^3) jeśli w roztworze znajduje się 5 mmoli $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$, 10 mmoli $\text{NO}_3^-/\text{dm}^3$ i 18 $\mu\text{moli NO}_2^-/\text{dm}^3$.

Rozwiązanie:

5 mmoli NH_4^+ odpowiada 5 mmol azotu

10 mmoli NO_3^- odpowiada 10 mmol azotu

18 $\mu\text{moli NO}_2^-$ odpowiada $18 \cdot 10^{-3}$ mmol azotu

Sumaryczna zawartość azotu równa jest $5 + 10 + 18 \cdot 10^{-3} = 15,018 \text{ mmol/dm}^3$.

1 mol azotu w tego typu połączeniach odpowiada	14 g.
to $15,018 \cdot 10^{-3}$ mola	odpowiada x g azotu

$$x = \frac{15,018 \cdot 10^{-3} \cdot 14}{1} = 210,252 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 210,252 \text{ mg}$$

Stężenie azotu w roztworze wynosi 210,252 mg/dm^3 .

2.8 Mieszanie roztworów

Podczas mieszania roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach lub podczas rozcieńczania roztworu rozpuszczalnikiem otrzymuje się nowy roztwór, w którym ilość substancji rozpuszczonej pozostaje nie zmieniona, natomiast stężenie ulega zmianie.

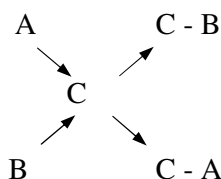
Zmieszanie m_1 jednostek wagowych lub objętościowych roztworu o stężeniu A i m_2 jednostek wagowych lub objętościowych roztworu o stężeniu B prowadzi do powstania $m_1 + m_2$ jednostek wagowych lub objętościowych roztworu o stężeniu C. Jeżeli $A > B$, to $A > C > B$. W czasie mieszania zawartość substancji rozpuszczonej nie zmienia się i jest jednakowa w roztworach wyjściowych i w roztworze końcowym, można więc napisać:

$$m_1 A + m_2 B = (m_1 + m_2) C$$

Wyrażenie powyższe zwane jest **regułą mieszania**.

Korzystając w obliczeniach z reguły mieszania należy pamiętać, że ilość roztworów wyraża się w jednostkach wagowych wtedy tylko, gdy ich stężenia podane są w procentach. Jeżeli stężenie roztworu jest natomiast stężeniem molowym lub stężeniem normalnym wtedy ilość roztworu wyraża się w jednostkach objętościowych. Przy mieszaniu roztworów o stężeniach wyrażonych w różnych jednostkach należy najpierw stężenia roztworów wyjściowych przeliczyć: na te same jednostki, a dopiero później stosować regułę mieszania.

Często w obliczeniach związanych z mieszaniem roztworów o różnych stężeniach wykorzystuje się schemat krzyżowy, który wynika z reguły mieszania i ma następującą postać:



Zapis schematu krzyżowego jest następujący: po lewej stronie zapisuje się stężenia roztworów wyjściowych, w środku żądane stężenie końcowe, a po prawej stronie różnice stężeń, przy czym należy zawsze odejmować wartości mniejsze od wartości większych. Otrzymane różnice przedstawiają ilość mieszanych roztworów.

Przykład 2.8.1. Ile cm^3 wody należy dodać do 50 cm^3 roztworu 5 molowego aby, otrzymać roztwór ściśle 1,3 molowy?

Rozwiązanie: Z reguły krzyża, uwzględniając, że woda jest roztworem 0 molowym otrzymujemy:

$$\begin{array}{ccc} 5 & & (1,3 - 0) = 1,3 \\ & \searrow \quad \nearrow & \\ & 1,3 & \\ & \nearrow \quad \searrow & \\ 0 & & (5 - 1,3) = 3,7 \end{array}$$

$$1,3 \text{ cm}^3 (5 \text{ M roztworu}) + 3,7 \text{ cm}^3 (\text{wody}) = 5 \text{ cm}^3 (\text{roztworu } 1,3 \text{ m}),$$

$$\begin{array}{ccccc} \text{jeżeli na} & 3,7 \text{ cm}^3 \text{ wody potrzeba} & 1,3 \text{ cm}^3 & 5 \text{ molowego roztworu} \\ \text{to na} & x \text{ cm}^3 \text{ wody potrzeba} & 50 \text{ cm}^3 & 5 \text{ molowego roztworu} \end{array}$$

$$\text{Stąd: } x = \frac{3,7 \cdot 50}{1,3} = 142,3 \text{ cm}^3.$$

Do 50 cm^3 5 molowego roztworu należy dodać $142,3 \text{ cm}^3$ wody, aby otrzymać roztwór 1,3 molowy.

Przykład 2.8.2 Ile cm^3 0,1 normalnego roztworu wodorotlenku potasu należy dodać do 250 cm^3 0,4 normalnego roztworu tego wodorotlenku, aby otrzymać roztwór 0,25 normalny?

Rozwiązanie: Z reguły mieszania:

$$x \cdot 0,1 + 250 \cdot 0,4 = (x + 250) 0,25,$$

więc: $0,3x = 37,5$, a $x = 125 \text{ cm}^3$ 0,1 normalnego roztworu.

Należy dodać 125 cm^3 0,1 normalnego roztworu wodorotlenku potasu do 250 cm^3 roztworu 0,4 normalnego, aby otrzymać roztwór 0,25 normalny.

Przykład 2.8.3. Ile gramów wody należy dodać do 520 gramów 35 procentowego roztworu, aby otrzymać roztwór 25 procentowy?

Rozwiązanie: Woda jest roztworem 0 procentowym, więc z reguły mieszania mamy:

$$x \cdot 0 + 520 \cdot 35 = (520 + x) 25$$

jako, że $25x = 5200$, to $x = 208 \text{ g}$ wody.

Aby otrzymać roztwór 25 procentowy, należy do 520 g roztworu 35 procentowego dodać 208 g wody.

Przykład 2.8.4. Ile gramów 40 procentowego roztworu należy dodać do 500 g 2 procentowego roztworu, aby otrzymać roztwór 10 procentowy?

Rozwiązanie: Z reguły mieszania:

$$x \cdot 40 + 500 \cdot 2 = (500 + x) 10$$

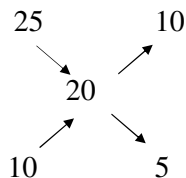
gdzie: x oznacza liczbę gramów roztworu 40 %

$$x = 133,33 \text{ g}.$$

Aby otrzymać roztwór 10 procentowy należy 500 g roztworu 2 procentowego dodać 133,33 roztworu 10 procentowego.

Przykład 2.8.5. Ile gramów 25 procentowego roztworu należy dodać do 250 g 10 procentowego roztworu, aby otrzymać roztwór 20 procentowy?

Rozwiązanie: Z reguły krzyża otrzymujemy:



10 g (25 % roztworu) + 5 g (10 % roztworu) = 15 g (20 % roztworu)

10 g (25 % roztworu) należy dodać do 5 g (10 % roztworu).

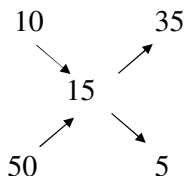
x g (25 % roztworu) należy dodać do 250 g (10 % roztworu)

$$\text{z proporcji: } x = \frac{(10 \cdot 250)}{5} = 500 \text{ g roztworu } 25 \%$$

aby otrzymać roztwór 20 procentowy należy do 250 g roztworu 10 % dodać 500 g roztworu 25 %.

Przykład 2.8.6. W jakim stosunku wagowym należy mieszać 10 procentowy roztwór wodorotlenku sodu z 50 procentowym roztworem tej zasady, aby otrzymać 300 g roztworu 15 procentowego?

Rozwiązanie: Z reguły krzyża otrzymujemy:



35 g (10 % roztworu) + 5 g (50 % roztworu) = 40 g (15 % roztworu)

jeżeli z 35 g 10 % roztworu otrzymuje się 40 g 15 % roztworu

wtedy z x g 10 % roztworu otrzymuje się 300 g 15 % roztworu

$$\text{stad: } x = \frac{(35 \cdot 300)}{40} = 262,5 \text{ g roztworu } 10 \%$$

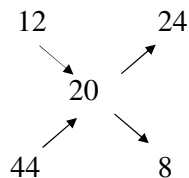
Skoro po zmieszaniu masa roztworu wynosi 300 g, więc potrzebna masa roztworu 50 % równa się:

$$300 - 262,5 = 37,5 \text{ g}$$

Aby otrzymać 300 g 15 procentowego roztworu wodorotlenku sodu należy mieszać 37,5 g roztworu 50 procentowego z 262,5 g roztworu 10 procentowego.

Przykład 2.8.7. Jakie objętości 12 procentowego roztworu wodorotlenku potasu ($d = 1,11 \text{ g/cm}^3$) i 44 procentowego roztworu tej zasady ($d = 1,44 \text{ g/cm}^3$) należy zmieszać, aby otrzymać 500 cm^3 20 procentowego roztworu ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$)?

Rozwiązanie: z reguły krzyża otrzymujemy:



24 g (12 % roztworu) + 8 g (44 % roztworu) = 32 g (20 % roztworu).

Wymagane 500 m^3 roztworu 20 procentowego ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$) waży:
 $500 \text{ cm}^3 \cdot 1,19 \text{ g/cm}^3 = 595 \text{ g}$.

Ponieważ 24 g (12 % roztworu) potrzeba na 32 g (20 % roztworu)
 więc: x g (12 % roztworu) potrzeba na 595 g (20 % roztworu)

Z proporcji: $x = \frac{(24 \cdot 595)}{32} = 446,29$ 12 % roztworu .

Taka masa zajmuje objętość równą: $\frac{446,29}{1,19} = 402 \text{ cm}^3$.

Uzupełnieniem do 500 cm^3 będzie objętość 44 % roztworu równa: $500 - 402 = 98 \text{ cm}^3$

Aby otrzymać 500 cm^3 20 procentowego roztworu wodoru wodorotlenku potasu należy zmieszać 402 cm^3 12 procentowego roztworu i 98 cm^3 44 procentowego roztworu tego wodorotlenku.

2.9. Zadania

- 2.9.1. Zmieszano 20 g soli i 30 g wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
- 2.9.2. W 180 g wody rozpuszczono 20 g jodku potasu. Obliczyć skład procentowy otrzymanego roztworu.
- 2.9.3. Do 200 g wody dodano 350 g 11 procentowego roztworu. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
- 2.9.4. Ile wody należy dodać do 300 g 12 procentowego roztworu, aby otrzymać roztwór 4 procentowy?
- 2.9.5. Ile wody należy odparować z 500 g 1,5 procentowego roztworu, aby otrzymać roztwór 2,5 procentowy?
- 2.9.6. Z 300 g 20 procentowego roztworu odparowano 75 g wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
- 2.9.7. Obliczyć ile gramów chlorku sodu potrzeba na przygotowanie 26 g 10 procentowego roztworu?
- 2.9.8. W 500 g roztworu znajduje się 49,1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Obliczyć stężenie procentowe soli bezwodnej.
- 2.9.9. W 250 g wody rozpuszczono 71 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Podać stężenie procentowe roztworu w przeliczeniu na sól bezwodną.
- 2.9.10. Do 200 g 10 procentowego roztworu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ dodano 50 g wody. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu w przeliczeniu na sól bezwodną.
- 2.9.11. Obliczyć stężenie procentowe bezwodnej soli dla 12 procentowego roztworu $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- 2.9.12. W 100 cm^3 roztworu znajduje się 0,4 g wodorotlenku sodu. Obliczyć stężenie molowe roztworu.
- 2.9.13. Ile gramów chlorku wapnia znajduje się w 200 cm^3 0,1 molowego roztworu?
- 2.9.14. Ile wody należy dodać do 200 cm^3 0,12 molowego roztworu kwasu chlorowodorowego, aby otrzymać roztwór ściśle 0,1 molowy?
- 2.9.15. Do 199 cm^3 wody dodano 1 cm^3 2 molowego roztworu kwasu siarkowego(VI). Obliczyć stężenie molowe otrzymanego roztworu.
- 2.9.16. Jakie jest stężenie normalne roztworu kwasu ortofosforowego(V), jeżeli w 500 cm^3 roztworu znajduje się 4,9 g tego kwasu?
- 2.9.17. Ile gramów węglanu wapnia znajduje się w 300 cm^3 0,1 normalnego roztworu?
- 2.9.18. W 500 g wody rozpuszczono 7,455 g chlorku potasu. Obliczyć stężenie molarne otrzymanego roztworu.
- 2.9.19. Ile gramów KNO_3 znajduje się w 100 g 1 molarnego roztworu?
- 2.9.20. Jakiej ilości wody i siarczanu(VI) sodu należy mieszać, aby otrzymać 600 g 0,2 molarnego roztworu?
- 2.9.21. Zmieszano 6 moli wody i 4 mole chlorku sodu. Obliczyć ułamki molowe składników roztworu.
- 2.9.22. Zmieszano 15 g chlorku żelaza(III) i 125 g wody. Obliczyć ułamki molowe składników otrzymanego roztworu.
- 2.9.23. Zmieszano 20 g chlorku sodu i 30 g chlorku potasu z 250 g wody. Obliczyć ułamki molowe składników roztworu.
- 2.9.24. Obliczyć stężenie molowe 9,259 procentowego roztworu kwasu siarkowego(VI) o gęstości 1,05 g/cm^3 .
- 2.9.25. Obliczyć stężenie procentowe 4 molowego roztworu kwasu azotowego(V), którego gęstość wynosi 1,13 g/cm^3 .

- 2.9.26.** Obliczyć stężenie procentowe 1 normalnego roztworu kwasu siarkowego(VI) o gęstości $1,03 \text{ g/cm}^3$.
- 2.9.27.** Obliczyć stężenie normalne 11 procentowego roztworu wodorotlenku sodu, którego gęstość wynosi $1,12 \text{ g/cm}^3$.
- 2.9.28.** Gęstość $7,53$ procentowego roztworu kwasu azotowego(V) wynosi $1,04 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć stężenie molowe, normalne i molarne roztworu oraz wyrazić skład roztworu w ułamkach molowych.
- 2.9.29.** Ile cm^3 $0,2$ normalnego kwasu chlorowodorowego należy dodać do 500 cm^3 $0,5$ molowego roztworu tego kwasu, aby otrzymać roztwór $0,3$ molowy?
- 2.9.30.** Zmieszano 4 normalny roztwór wodorotlenku potasu z 6 normalnym roztworem tego wodorotlenku w proporcji $1:10$, a następnie otrzymany roztwór zmieszano w proporcji $10:1$ z $0,1$ normalnym roztworem wodorotlenku potasu. Obliczyć stężenie normalne otrzymanego roztworu.
- 2.9.31.** W jakiej proporcji należy mieszać z wodą 10 procentowy roztwór wodorotlenku sodu o gęstości $1,11 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór $0,5$ normalny?
- 2.9.32.** Do jakiej objętości należy rozcieńczyć wodą 100 cm^3 $0,3$ normalnego roztworu, aby otrzymać roztwór $0,05$ normalny?
- 2.9.33.** Ile gramów wody należy dodać do 150 g 15 procentowego roztworu, aby otrzymać roztwór 3 procentowy?
- 2.9.34.** Ile gramów 5 procentowego roztworu należy dodać do 120 g 8 procentowego roztworu, aby otrzymać roztwór 6 procentowy?
- 2.9.35.** W jakim stosunku należy mieszać $0,1$ molowy roztwór kwasu siarkowego(VI) z 3 molowym roztworem tego kwasu, aby otrzymać roztwór 1 molowy?
- 2.9.36.** Ile cm^3 wody należy dodać do 50 cm^3 33 procentowego roztworu wodorotlenku sodu o gęstości $1,36 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać 6 procentowy roztwór tego wodorotlenku o gęstości $1,065 \text{ g/cm}^3$?
- 2.9.37.** Ile cm^3 85 procentowego roztworu kwasu siarkowego(VI) o gęstości $1,78 \text{ g/cm}^3$ należy użyć do przygotowania 1 dm^3 20 procentowego roztworu o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$?
- 2.9.38.** Do 2 objętości 10 procentowego roztworu wodorotlenku potasu o gęstości $1,09 \text{ g/cm}^3$ dodano 3 objętości 40 procentowego roztworu wodorotlenku potasu o gęstości $1,4 \text{ g/cm}^3$ i 4 objętości 15 procentowego roztworu tego wodorotlenku o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
- 2.9.39.** Do 200 g 19 procentowego roztworu wodorotlenku potasu o gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$ dodano 250 cm^3 wody, a następnie otrzymany roztwór zmieszano z 5 -krotnie większą objętością 10 procentowego roztworu wodorotlenku potasu o gęstości $1,09 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć stężenie molowe tak otrzymanego roztworu.
- 2.9.40.** W jakim stosunku objętościowym należy mieszać 10 procentowy roztwór wodorotlenku potasu o gęstości $1,09 \text{ g/cm}^3$ z 40 procentowym roztworem tego wodorotlenku o gęstości $1,4 \text{ g/cm}^3$, aby otrzymać roztwór 19 procentowy o gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$?
- 2.9.41.** Do 5 objętości 20 procentowego kwasu siarkowego(VI) o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$ dodano 2 objętości 35 procentowego roztworu tego kwasu o gęstości $1,25 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć stężenie procentowe otrzymanego roztworu.
- 2.9.42.** Ile wody należy dodać do 750 cm^3 10 procentowego kwasu etanowego, aby otrzymać roztwór 6 procentowy?
- 2.9.43.** Ile cm^3 stężonego 96 procentowego kwasu siarkowego(VI) o gęstości $1,84 \text{ g/cm}^3$ należy użyć do przygotowania 2 dm^3 akumulatorowego roztworu kwasu o gęstości $1,28 \text{ g/cm}^3$?
- 2.9.44.** Roztwór zawiera 20 ppm CuSO_4 . Czy możemy wylać go do odbiornika jeśli norma dopuszcza $0,1 \text{ mg Cu/dm}^3$.

- 2.9.45.** Całkowita zawartość fosforu w ściekach w ściekach wynosi - 2,5 ppm. Jaka jest zawartość (w mg/dm^3) fosforu organicznego, jeśli zawartość PO_4^{3-} - wynosi $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ a $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - $0,02 \text{ mmol/dm}^3$.
- 2.9.46.** Ile należy odważyć azotanu(V) miedzi(II), aby przygotować 150 cm^3 roztworu o stężeniu $0,2 \text{ M}$. Jak będzie stężenie normalne i procentowe tego roztworu
- 2.9.47.** Ile należy odważyć wodorotlenku cezu aby otrzymać 1 dm^3 roztworu o stężeniu 1 M .
- 2.9.47.** Zmieszano $23,4 \text{ g NaCl}$, $14,9 \text{ g KCl}$ i 360 cm^3 wody. Jakie stężenia w ułamkach molowych KCl i NaCl otrzymano. Jakie są stężenie procentowe?
- 2.9.48.** Ile wody należy dodać do 200 cm^3 $0,1$ molowego NaOH aby otrzymać roztwór o stężeniu 25 mM
- 2.9.49.** Ile roztworu 14% należy dodać do 500 cm^3 roztworu 40% , aby otrzymać roztwór 20% .

2.10. Odpowiedzi

- 2.10.1. Otrzymano 40 % roztwór.
- 2.10.2. Roztwór zawiera 10 % KJ i 90 % wody.
- 2.10.3. Otrzymano 7 % roztwór.
- 2.10.4. Należy dodać 600 g wody.
- 2.10.5. Należy odparować 200 g wody.
- 2.10.6. Stężenie otrzymanego roztworu wynosi 26,667 %.
- 2.10.7. Potrzeba 2,6 g NaCl.
- 2.10.8. Stężenie soli bezwodnej wynosi 6,3 %.
- 2.10.9. Stężenie w przeliczeniu na sól bezwodną równe jest 16,5 %.
- 2.10.10. Otrzymano roztwór 3,52 % w przeliczeniu na sól bezwodną.
- 2.10.11. Stężenie bezwodnej soli wynosi 7,2 %.
- 2.10.12. Roztwór wodorotlenku sodu jest 0,1 molowy.
- 2.10.13. W 200 cm³ 0,1 molowego roztworu znajduje się 2,2 g CaCl₂.
- 2.10.14. Należy dodać 40 cm³ wody.
- 2.10.15. Otrzymano 0,01 molowy roztwór kwasu siarkowego(VI).
- 2.10.16. Roztwór kwasu jest 0,3 normalny,
- 2.10.17. W 300 cm³ 0,1 normalnego roztworu znajduje się 1,5 g CaCO₃.
- 2.10.18. Otrzymany roztwór jest 0,2 molarny.
- 2.10.19. W 100 g 1 molarnego roztworu znajduje się 9,18 g KNO₃.
- 2.10.20. Należy mieszać 16,57 g Na₂SO₄ i 583,43 g wody.
- 2.10.21. Ułamki molowe wody i NaCl wynoszą odpowiednio: 0,6 i 0,4.
- 2.10.22. Ułamek molowy wody wynosi 0,987, a ułamek molowy FeCl₃ równy jest 0,013.
- 2.10.23. Ułamki molowe NaCl, KCl i wody odpowiednio wynoszą: 0,234, 0,0275 i 0,949.
- 2.10.24. Roztwór kwasu siarkowego(VI) jest 0,99 molowy.
- 2.10.25. 4 molowy kwas azotowy(V) jest roztworem 22,36 %.
- 2.10.26. Stężenie 1 normalnego kwasu siarkowego(VI) wynosi 4,75%.
- 2.10.27. Roztwór wodorotlenku sodu jest 3,08 normalny.
- 2.10.28. 7,53 % kwas azotowy(V) to roztwór 1,29 molarny, 1,24 molowy i normalny. Ułamku molowe wody i kwasu azotowego(V) wynoszą: 0,9772 i 0,0228.
- 2.10.29. Należy dodać 1000 cm³ roztworu 0,2 normalnego.
- 2.10.30. Otrzymany roztwór jest 5,3 normalny.
- 2.10.31. Należy mieszać 4,45 objętości wody z 1 objętością zasady.
- 2.10.32. Należy rozcieńczyć do objętości 600 cm³.
- 2.10.33. Należy dodać 600 g wody.
- 2.10.34. Należy dodać 240 g 5 procentowego roztworu.
- 2.10.35. 20 objętości roztworu 0,1 molowego należy mieszać z 9 objętościami roztworu 3 molowego.
- 2.10.36. Należy dodać 306 cm³ wody.
- 2.10.37. Należy użyć 150,7 cm³ 85 procentowego roztworu kwasu.
- 2.10.38. Otrzymano 23,6 procentowy roztwór.
- 2.10.39. Otrzymany roztwór jest 1,89 molowy.
- 2.10.40. 10 % roztwór KOH z roztworem 40 procentowym należy mieszać w stosunku tak jak 3:1.
- 2.10.41. Otrzymano 24,57 % roztwór.
- 2.10.42. Należy dodać 500 cm³ wody.
- 2.10.43. Należy użyć 542,5 cm³ stężonego kwasu.

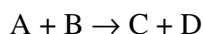
Rozdział 3

RÓWNOWAGI JONOWE W WODNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

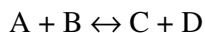
3.1. Prawo działania mas

Reakcje chemiczne mogą być reakcjami odwracalnymi, bądź też reakcjami nieodwracalnymi.

Reakcje nieodwracalne przebiegają praktycznie tylko w jednym kierunku, tzn. substraty reakcji przechodzą całkowicie w produkty reakcji:

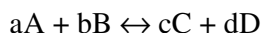


Większość reakcji chemicznych jest reakcjami odwracalnymi. Reakcje te zachodzą w dwu kierunkach, substraty łączą się ze sobą dając produkty i odwrotnie produkty ulegają rozkładowi na substraty:



Zwykle substraty A i B nie łączą się całkowicie ze sobą, tylko częściowo. Powstaje pomiędzy substratami i produktami reakcji pewien stan równowagi. W ciągu jednostki czasu z A + B substratów powstaje określona ilość produktów C + D, które ulegają rozpadowi na substraty A + B. Po pewnym czasie ilość reagujących substratów będzie równa ilości rozpadających się produktów tj. nastąpi równowaga między substratami i produktami reakcji.

Założmy, że w reakcji bierze udział „a” moli substancji A i „b” moli substancji B, z których powstaje „c” moli substancji C i „d” moli substancji D, czyli:



Szybkość łączenia się substratów będzie proporcjonalna do iloczynu stężeń poszczególnych składników:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

Szybkość łączenia się produktów w kierunku powstawania substratów można wyrazić w sposób podobny do poprzedniego:

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

gdzie: k_1 i k_2 – stałe szybkości reakcji.

Gdy szybkości obydwu tych reakcji będą równe, czyli w jednostce czasu będzie powstawało tyle produktów z substratów, ile substratów z produktów, wtedy nastąpi stan równowagi.

Ponieważ w stanie równowagi $v_1 = v_2$ więc:

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

Po przekształceniu otrzymujemy:

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Wyrażenie to jest matematycznym sformułowaniem prawa działania mas i mówi, że stała równowagi reakcji chemicznej w każdej reakcji odwracalnej równa jest iloczynowi stężeń produktów do iloczynu stężeń substratów w stałej temperaturze.

3.2. Stężenie i aktywność

Wzajemne przyciąganie się różnoimiennie naładowanych jonów w roztworach stężonych elektrolitów powoduje takie ich zachowanie się, jak gdyby tych jonów było mniej niż to wynika z wartości stężeń poszczególnych jonów. W takich wypadkach lepiej jest mówić o aktywności jonów, która ze stężeniem związana jest następującym równaniem:

$$a_i = f_i c_i$$

gdzie: f_i jest współczynnikiem aktywności jonu i .

Współczynnik aktywności zależy od rodzaju jonu, jego ładunku, jak również od stężenia i ładunku innych jonów obecnych w roztworze.

Jego wartość zależy od tzw. siły jonowej roztworu, która wyraża się następująco:

$$\mu = 0.5 \sum z_i^2 c_i$$

gdzie: c_i jest stężeniem molowym jonu i o ładunku z_i .

Znając skład roztworu, a zatem jego moc jonową oraz ładunek rozpatrywanego jonu, współczynnik aktywności można obliczyć z wzoru Debye'a – Hückla:

$$\log f_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B d \sqrt{\mu}}$$

w którym A i B są to stałe zależne od temperatury i właściwości rozpuszczalnika; dla wody w temperaturze 25°C wynoszą one odpowiednio 0.51 i $3.3 \cdot 10^7$. Wyraz d w mianowniku odpowiada średnicy uwodnionego jonu i wartość to waha się w zależności od jonu od $3 \cdot 10^{-8}$ do $11 \cdot 10^{-8}$ cm. Korzystając z powyższego wzoru otrzymuje się poprawne wyniki w roztworach rozcieńczonych, których moc jonowa nie przekracza 0.1.

W przypadku wielu roztworów wartość d wynosi w przybliżeniu $3.3 \cdot 10^{-8}$, a jej iloczyn przez stałą B jest praktycznie równy jedności. W takim przypadku wyrażenie na współczynnik aktywności przybiera postać:

$$\log f_i = - \frac{0.5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

W jeszcze bardziej rozcieńczonych roztworach, kiedy $\sqrt{\mu}$ jest tak mały w porównaniu z jednością (przyjmuje się $\mu < 0.02$), że można go zaniedbać w mianowniku, otrzymujemy następujące wyrażenie na współczynnik aktywności:

$$\log f_i = - 0.5 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

Mimo, że aktywność w bardziej precyzyjny sposób pozwala na opis właściwości roztworów, w praktyce bywa używana raczej rzadko. Posługiwanie się we wszelkiego typu rozważaniach i obliczeniach wartościami stężeń doprowadza do wyników obarczonych niewielkimi błędami, nieistotnymi z praktycznego punktu widzenia.

Przykład 3.2.1. Obliczyć wartości liczbowe siły jonowej (μ) następujących roztworów:

- 0.05 molowego wodorotlenku sodu,
- 0.004 molowego kwasu siarkowego(VI),
- Mieszaniny 0.01 molowego kwasu ortofosforowego(V) i 0.02 molowego chlorku sodu,
- Mieszaniny 0.03 molowego chlorku wapnia i 0.001 molowego chlorku żelaza(III).

Rozwiązanie: W obliczeniach stosuje się następującą zależność:

$$\mu = 0.5 \sum z_i^2 c_i$$

Po wstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

- $\mu = 0.5 (1 \cdot 1^2 \cdot 0.05 + 1 \cdot 1^2 \cdot 0.05) = 0.05$
- $\mu = 0.5 (2 \cdot 1^2 \cdot 0.004 + 1 \cdot 2^2 \cdot 0.004) = 0.012$
- $\mu = 0.5 (3 \cdot 1^2 \cdot 0.01 + 1 \cdot 3^2 \cdot 0.01 + 1 \cdot 1^2 \cdot 0.02 + 1 \cdot 1^2 \cdot 0.02) = 0.08$
- $\mu = 0.5 (1 \cdot 2^2 \cdot 0.03 + 2 \cdot 1^2 \cdot 0.03 + 1 \cdot 3^2 \cdot 0.001 + 3 \cdot 1^2 \cdot 0.001) = 0.096$

Przykład 3.2.2. Obliczyć współczynnik aktywności jonów potasowych w 0.008 molowym roztworze węglanu potasu.

Rozwiązanie: Siła jonowa 0.008 molowego roztworu K_2CO_3 wynosi:

$$\mu = 0.5 (2 \cdot 1^2 \cdot 0.008 + 1 \cdot 2^2 \cdot 0.008) = 0.024$$

Współczynnik aktywności jonów potasowych oblicza się z uproszczonej zależności. Po wstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$\log f = - \frac{0.5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0.024}}{1 + \sqrt{0.024}}$$

stąd: $f = 0.857$

Współczynnik aktywności jonów potasowych w 0.008 molowym roztworze węglanu potasu wynosi 0.857.

Przykład 3.2.3. Porównać aktywność jonu żelaza(III) w 0.001 molowym roztworze chlorku żelaza(III) z aktywnością jonu żelaza(III) w roztworze będącym mieszaniną 0.001 molowego roztworu chlorku żelaza(III) i 0.003 molowego kwasu siarkowego(VI).

Rozwiązanie: Siła jonowa 0.001 molowego roztworu FeCl_3 wynosi:

$$\mu = 0.5 (1 \cdot 3^2 \cdot 0.001 + 3 \cdot 1^2 \cdot 0.001) = 0.006$$

Współczynnik aktywności jonów żelaza(III) obliczamy następująco:

$$\log f = - \frac{0.5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0.008}}{1 + \sqrt{0.008}} = - 0.3235$$

stąd: $f = 0.475$

Aktywność jonu żelaza(III) wynosi:

$$a = 0.475 \cdot 0.001 = 4.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Siła jonowa roztworu będącego mieszaniną 0.001 molowego chlorku żelaza(III) i 0.003 molowego kwasu siarkowego(VI) wynosi:

$$\mu = 0.006 + 0.5 (2 \cdot 1^2 \cdot 0.003 + 1 \cdot 2^2 \cdot 0.003) = 0.015$$

Współczynnik aktywności jonu żelaza(III) w roztworze o takiej sile jonowej wynosi:

$$\log f = - \frac{0.5 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0.015}}{1 + \sqrt{0.015}} = - 0.491; \quad f = 0.323$$

a aktywność jonu żelaza(III) równa jest:

$$a = f \cdot c = 0.323 \cdot 0.001 = 3.23 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Aktywność jonu żelaza(III) w 0.001 molowym roztworze chlorku żelaza(III) wynosi $4.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, a w roztworze będącym mieszaniną 0.001 molowego chlorku żelaza(III) i 0.003 molowego kwasu siarkowego(VI) wartość ta równa jest $3.23 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

3.3. Dysocjacja wody i pojęcie pH

Większość reakcji chemicznych przebiega w roztworach wodnych, dlatego też duże znaczenie ma znajomość właściwości wody jako rozpuszczalnika. Woda ulega dysocjacji zgodnie z równaniem:



Mimo, że woda zdysocjowana jest tylko w niewielkim stopniu na jony wodorowe i wodorotlenowe, to jednak ma to istotne znaczenie z punktu widzenia reakcji przebiegających w roztworach wodnych.

Zgodnie z prawem działania mas stała dysocjacji wody równa się:

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

Mnożąc obydwie strony równania przez stężenie wody otrzymujemy:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

Iloczyn stężeń jonów w wodzie, zwany iloczynem jonowym wody, jest wielkością stałą w danej temperaturze. Dla temperatury 25°C wynosi:

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} (\text{mol/dm}^3)^2$$

Ponieważ stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych zmienia się w szerokim zakresie kilkunastu rzędów wielkości, dlatego też ze względów praktycznych posługujemy się najczęściej wartością ujemnego logarytmu stężenia jonów wodorowych, zwaną pH.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

W podobny sposób możemy wyrazić stężenie jonów wodorotlenowych:

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

Uwzględniając powyższe zależności wyrażenie na iloczyn jonowy wody, dla temperatury 22°C, możemy zapisać w następującej postaci:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Ponieważ w chemicznie czystej wodzie stężenie jonów wodorowych równe jest stężeniu jonów wodorotlenowych powyższą zależność można również zapisać następująco:

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

Roztwór, w którym stężenie jonów wodorowych równe jest stężeniu jonów wodorotlenowych nazywamy roztworem obojętnym lub mówimy, że odczyn takiego roztworu jest obojętny. Roztwory, w których stężenie jonów wodorowych jest wyższe od stężenia jonów wodorotlenowych są roztworami kwaśnymi, natomiast roztwory, w których stężenie jonów wodorowych niższe jest od stężenia jonów wodorotlenowych są roztworami alkalicznymi. Zatem ze względu na odczyn roztwory możemy podzielić następująco:

$$\begin{aligned} 0 < \text{pH} < 7 & \text{ roztwór o odczynie kwaśnym} \\ \text{pH} = 7 & \text{ roztwór o odczynie obojętnym} \\ 7 < \text{pH} < 14 & \text{ roztwór o odczynie zasadowym} \end{aligned}$$

Przykład 3.3.1. Obliczyć pH roztworu, w którym stężenie jonów wodorowych wynosi $6.28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

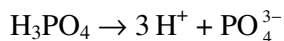
Rozwiązanie: Wykładnik stężenia jonów wodorowych jest równy:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (6.28 \cdot 10^{-3}) = 2.2$$

Wartość pH takiego roztworu wynosi 2.2.

Przykład 3.3.2. Obliczyć pH roztworu kwasu ortofosforowego(V) o stężeniu molowym wynoszącym 0.0025, zakładając 100 procentową dysocjację kwasu.

Rozwiązanie: Kwas ortofosforowy(V) dysocjuje zgodnie z poniższym równaniem:



W wyniku dysocjacji 1 cząsteczki tego kwasu powstają 3 jony wodorowe, więc:

$$[\text{H}^+] = 3 \cdot 0.0025 = 0.0075 \text{ mol/dm}^3$$

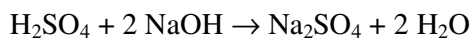
Korzystając z definicji pH otrzymujemy:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.0075 = 2.12$$

0.0025 molowy kwas ortofosforowy(V) wykazuje pH równe 2.12.

Przykład 3.3.3. Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie 250cm³ 0.03 molowego kwasu siarkowego(VI) i 150 cm³ 0.02 molowego wodorotlenku sodu.

Rozwiązanie: Po zmieszaniu obydwu roztworów zajdzie następująca reakcja:



Z reakcji wynika, że 1 mol kwasu siarkowego(VI) reaguje z 2 molami wodorotlenku sodu.

Określamy ilości moli obydwu substratów znajdujące się w roztworach wyjściowych:

dla H_2SO_4 : $0.03 \cdot 250/1000 = 0.0075$ mola

dla NaOH : $0.02 \cdot 150/1000 = 0.003$ mola

skoro w	2 mole NaOH reagują z	1 molem	H_2SO_4
więc	0,003 mola NaOH reaguje z	x molem	H_2SO_4

z proporcji otrzymujemy: $x = \frac{1 \cdot 0,003}{2} = 0.0015$ mola H_2SO_4 .

Powyższa ilość kwasu siarkowego(VI) przereaguje z całą zawartością wodorotlenku sodu. Ponieważ wprowadzono kwas siarkowy(VI) w ilości 0.0075 mola, więc jego nadmiar wynoszący $(0.0075 - 0.0015) = 0.006$ mola pozostanie w roztworze o objętości $(150 + 250) = 400 \text{ cm}^3$.

jeżeli w	400 cm ³	roztworu znajduje się	0,08 mola	H_2SO_4
to w	1000 cm ³	roztworu znajduje się	x moli	H_2SO_4

Stąd stężenie kwasu siarkowego(VI) w roztworze poreakcyjnym wynosi:

$$x = \frac{(1000 \cdot 0,006)}{400} = 0.015 \text{ mol/dm}^3$$

W związku z tym stężenie jonów wodorowych wynosi:

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 0.015 = 0.03 \text{ mol/dm}^3$$

Ostatecznie więc:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.03 = 1.52$$

Roztwór otrzymany przez zmieszanie 150 cm³ 0.02 molowego wodorotlenku sodu i 250 cm³ 0.03 molowego kwasu siarkowego(VI) posiada pH równe 1.52

3.4. Dysocjacja mocnych kwasów i zasad

Pod pojęciem mocnych kwasów i zasad rozumiemy takie kwasy i zasady, które w rozcieńczonych roztworach wodnych ulegają całkowitej dysocjacji. Obliczanie stężenia jonów wodorowych w rozcieńczonych wodnych roztworach mocnego kwasu jest bardzo proste, gdyż stężenie każdego z jonów, a więc i jonu wodorowego równe jest całkowitemu stężeniu kwasu.

W takim przypadku:

$$\text{pH} = -\log c_a$$

gdzie: c_a – oznacza całkowite stężenie kwasu.

Posługiwanie się powyższą zależnością nie prowadzi do poprawnych rezultatów, jeżeli roztwory mocnych kwasów są bardzo rozcieńczone, a ich stężenie jest mniejsze od $10^{-6.35}$, tj. od $4.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

W takich bowiem przypadkach dysocjacja wody dostarcza liczbę jonów wodorowych porównywalną z liczbą jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji kwasu i czynnik ten musi być w obliczeniach uwzględniony. Dla tak rozcieńczonych roztworów kwasów stężenie jonów wodorowych wynosi:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{z wody}} + [\text{H}^+]_{\text{z kwasu}}$$

Ponieważ stężenie jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji mocnego kwasu równe jest całkowitemu stężeniu kwasu, a stężenie jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji wody równe jest stężeniu jonów wodorotlenowych, więc:

$$[\text{H}^+] = c_a + [\text{OH}^-]$$

Korzystając z iloczynu jonowego wody powyższe wyrażenie zapisać można w następującej formie:

$$[\text{H}^+] = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

co można sprowadzić do równania kwadratowego względem stężenia jonów wodorowych:

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot c_a - K_w = 0$$

Rozwiązanie tego równania pozwala w ogólnych przypadkach na obliczenie pH roztworu mocnego kwasu.

Jeżeli jednak stężenie $c_a \leq 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ wtedy wartość wyrażenia $[\text{H}^+] \cdot c_a$ jest znacznie mniejsza od K_w i otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w}$$

co dowodzi, że w tych przypadkach można układ traktować jako czystą wodę, w której wzrost stężenia jonów wodorowych wskutek obecności kwasu jest całkowicie do pominięcia.

Zupełnie analogiczne rozumowanie przeprowadza się dla mocnych to jest całkowicie dysocjowanych zasad.

Dla mocnej zasady stężenie jonów wodorotlenowych jest równe całkowitemu stężeniu zasady, a więc:

$$[\text{OH}^-] = c_b \quad \text{czyli:} \quad \text{pOH} = -\log c_b$$

Z iloczynu jonowego wody wynika, że :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

Uwzględniając powyższe, wyrażenie ma wartość pH roztworu mocnej zasady przyjmie następującą postać:

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log c_b$$

W przypadku roztworów mocnych zasad bardziej rozcieńczonych niż $10^{-6.35}$, czyli o stężeniu poniżej $4.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ należy w obliczeniach pH uwzględnić również jony wodorotlenowe pochodzące z dysocjacji wody.

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{z wody}} + [\text{OH}^-]_{\text{z zasady}}$$

Stężenie jonów wodorotlenowych pochodzących z dysocjacji zasady równe jest stężeniu zasady, a stężenie jonów wodorotlenowych pochodzących z dysocjacji wody równe jest stężeniu jonów wodorowych, więc można zapisać:

$$[\text{OH}^-] = c_b + [\text{H}^+] = c_b + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Równanie to można przekształcić w następujące równanie kwadratowe:

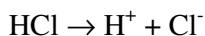
$$[\text{OH}^-]^2 - [\text{OH}^-] \cdot c_b - K_w = 0$$

Po obliczeniu stężenia jonów wodorowych, wartość pH roztworu mocnej zasady oblicza się z wcześniej podanej zależności wynikającej z iloczynu jonowego wody, a mianowicie:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Przykład 3.4.1. Obliczyć pH 0.015 molowego kwasu chlorowodorowego zakładając 100 procentową dysocjację.

Rozwiązanie: Kwas chlorowodorowy dysocjuje zgodnie z równaniem;



Stężenie jonów wodorowych równe jest więc stężeniu kwasu. Z wyrażenia definiującego pH, po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log c_a = -\log 0.015 = 1.82$$

Wartość pH 0.015 molowego kwasu chlorowodorowego wynosi 1.82.

Przykład 3.4.2. Obliczyć pH roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu wynoszącym $2 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³.

Rozwiązanie: Nie uwzględniając dysocjacji wody otrzymamy:

$$\text{pH} = 14 + \log 2 \cdot 10^{-8} = 6.3$$

co oczywiście jest absurdem jako, że roztwór zasady nie może wykazywać odczynu kwaśnego. Dla tak niskich stężeń należy uwzględnić dysocjację wody i wówczas otrzymujemy:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4 \cdot K_w}}{2}$$

Podstawiając wartości liczbowe obliczamy stężenie jonów wodorotlenowych:

$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(2 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1.105 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Podstawiając wyliczoną wartość otrzymujemy:

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log (1.105 \cdot 10^{-7}) = 7.04$$

Roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $2 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³ posiada pH równe 7.04.

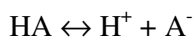
3.5. Dysocjacja słabych kwasów i zasad

W odróżnieniu od mocnych kwasów i zasad, które są w roztworach wodnych całkowicie zdysocjowane, słabe kwasy i zasady całkowitej dysocjacji nie ulegają.

W wodnym roztworze słabego kwasu oprócz kationów wodorowych i anionów reszty kwasowej, pozostaje pewna część niezdisocjowanych cząsteczek kwasu. Stosunek liczny (lub stężenia) cząsteczek dysocjowanych do liczby (lub stężenia) cząsteczek pierwotnie wprowadzonych do roztworu nazywa się **stopniem dysocjacji elektrolitycznej**.

$$\alpha = \frac{c}{c_0} = \frac{\text{stężenie cząsteczek zdysocjowanych}}{\text{stężenie cząsteczek wprowadzonych do roztworu}}$$

Zapisując reakcje dysocjacji słabego kwasu w postaci reakcji odwracalnej:



można z prawa działania mas stan równowagi w roztworze tego kwasu określić wartością równowagi, zwanej w tym przypadku **stałą dysocjacji**:

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

Jeżeli c_a jest całkowitym stężeniem kwasu, zaś przez x oznaczmy stężenie części dysocjowanej wtedy:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = x \quad \text{oraz} \quad [\text{HA}] = c_a - x$$

Po podstawieniu do wyrażenia na stałą dysocjacji otrzymamy:

$$K_a = \frac{x^2}{c_a - x}$$

Uwzględniając stopień dysocjacji możemy zapisać:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c_a \quad \text{stężenie cząsteczek dysocjowanych}$$

$$[\text{HA}] = c_a - \alpha c_a \quad \text{stężenie cząsteczek niedysocjowanych}$$

Podstawiając do wyrażenia na stałą dysocjacji otrzymujemy:

$$K_a = \frac{(\alpha c_a)^2}{(1-\alpha)c_a} = \frac{\alpha^2 c_a}{1-\alpha}$$

Jest to matematyczne wyrażenie **prawa rozcieńczeń Ostwalda**, które mówi, że stopień dysocjacji słabego kwasu wzrasta wraz z rozcieńczeniem.

Po przekształceniu otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$c_a \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$$

które pozwala na obliczenie stopnia dysocjacji, jeżeli znane jest stężenie kwasu i jego stała dysocjacji.

Często spotykanym w praktyce zagadnieniem jest obliczanie pH roztworów słabych kwasów. W najprostszym sposobie zakładamy, że jedynym źródłem jonów wodorowych w roztworze słabego kwasu jest dysocjacja tego kwasu. Wychodząc z wyrażenia na stałą dysocjacji słabego kwasu możemy przyjąć, że $[H^+] = [A^-]$, natomiast stężenie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu równe jest różnicy między stężeniem całkowitym, a stężeniem części dysocjowanej, $[HA] = c_a - [H^+]$. Po podstawieniu otrzymujemy:

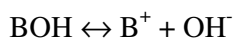
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_a - [H^+]}$$

co po przekształceniu do normalnej postaci równania kwadratowego prowadzi do zależności:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - c_a K_a = 0$$

Obliczone z równania kwadratowego stężenie jonów wodorowych pozwala na bezpośrednie określenie pH roztworu słabego kwasu.

Podobne rozumowanie można przeprowadzić w przypadku słabej zasady BOH, która w wodnym roztworze dysocjuje zgodnie z równaniem:



Z prawa działania mas stała dysocjacji słabej zasady przyjmie postać:

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

lub po uwzględnieniu wyjściowego stężenia zasady, stężenia części dysocjowanej (x) i stopnia dysocjacji następującą postać:

$$K_b = \frac{x^2}{c_b - x} = \frac{\alpha^2 c_b}{1 - \alpha}$$

Do obliczeń pH roztworów słabych zasad, przy założeniu, że jedynym źródłem jonów wodorotlenowych jest dysocjacja zasady, wychodzi się z wyrażenia na stałą dysocjacji. Przyjmując stężenie jonów wodorotlenowych równe stężeniu kationu tzn. $[OH^-] = [B^+]$, a stężenie części niedysocjowanej $[BOH] = c_b - [OH^-]$ otrzymujemy wyrażenie:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b - [OH^-]}$$

Wyrażenie to jako poniższe równanie kwadratowe:

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - c_b K_b = 0$$

Przy znajomości stężenia słabej zasady i jej stałej dysocjacji pozwala na określenie stężenia jonów wodorotlenowych, a tym samym na obliczenie pH roztworu słabej zasady.

W przypadku słabych elektrolitów bardziej szczegółowy sposób rozpatrywania układów powinien również uwzględnić jony wodorowe, bądź też wodorotlenowe pochodzące z dysocjacji wody.

Dla słabego kwasu przyjmujemy, że stężenie jonów wodorowych jest równe sumie stężenia jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji słabego kwasu, które jest równe $[A^-]$ oraz stężenia jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji wody – równego $[OH^-]$.

Wobec tego:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{lub} \quad [A^-] = [H^+] - [OH^-]$$

Jeżeli tak wyznaczone stężenie anionu reszty kwasowej podstawić do wyrażenia na stałą dysocjacji słabego kwasu, to otrzyma się równanie:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{c_a - [A^-]} = \frac{[H^+]([H^+] - [OH^-])}{c_a - ([H^+] - [OH^-])}$$

które po podstawieniu $[OH^-] = K_w / [H^+]$, sprowadza się do równania trzeciego stopnia względem stężenia jonów wodorowych:

$$[H^+]^3 + K_a[H^+] - (K_w + c_a K_a) [H^+] - K_a K_w = 0$$

Natomiast dla słabej zasady przyjmujemy, że stężenie jonów wodorotlenowych jest równe sumie stężenia jonów wodorotlenowych pochodzących z dysocjacji słabej zasady, które jest równe $[B^+]$ oraz stężenia jonów wodorotlenowych pochodzących z dysocjacji wody – równego $[H^+]$, Tak więc:

$$[OH^-] = [B^+] + [H^+] \quad \text{a stąd: } [B^+] = [OH^-] - [H^+]$$

Wyznaczone tym sposobem stężenie jonu $[B^+]$ po podstawieniu do wyrażenia na stałą dysocjacji słabej zasady prowadzi do równania:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{c_b - [B^+]} = \frac{[OH^-]([OH^-] - [H^+])}{c_b - ([OH^-] - [H^+])}$$

Po uwzględnieniu zależności, że $[H^+] = K_w / [OH^-]$ i przekształceniu otrzymujemy następujące równanie trzeciego stopnia, które pozwala na obliczenie stężenia jonów wodorotlenowych w roztworze słabej zasady z uwzględnieniem dysocjacji wody:

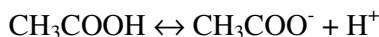
$$[OH^-]^3 + K_b[OH^-]^2 - (K_w + c_b K_b) [OH^-] - K_b K_w = 0$$

Należy zaznaczyć, że w obliczeniach pH roztworów słabych kwasów lub słabych zasad niezwykle rzadko konieczne jest rozwiązanie tego typu równań trzeciego stopnia, wymagających jak wiadomo zastosowania metody kolejnych przybliżeń. Praktycznie postępuje się tak, że obliczeń dokonuje się w oparciu o zależności nie uwzględniające wpływu jonów pochodzących z dysocjacji wody. Jeżeli dla roztworu słabego kwasu obliczona w ten sposób wartość pH mniejsza jest od 6.35, a w przypadku słabej zasady obliczone pH przewyższa 7.65, wtedy przyjmuje się, że wynik obarczony jest pomijalnie małym błędem i uznaje się go za poprawny. Jeżeli zaś otrzymane wartości pH nie spełniają powyższych wymagań, należy w przypadku słabego kwasu obliczoną wartość stężenia jonów wodorowych potraktować jako przybliżoną, podstawiając ją następnie do równania trzeciego stopnia, opisującego roztwór słabego kwasu, a dalej metodą kolejnych przybliżeń dobrać taką wartość która będzie spełniała to równanie.

Analogicznie postępuje się w przypadku obliczeń dotyczących roztworów słabych zasad.

Przykład 3.5.1. Obliczyć stopień dysocjacji elektrolitycznej 0.05 molowego kwasu etanowego, jeżeli wartość stałej dysocjacji tego kwasu wynosi $1.75 \cdot 10^{-5}$.

Rozwiązanie: Kwas etanowy dysocjuje zgodnie z równaniem:



Stężenia jonów wynoszą:

$$[H^+] = \alpha c_a$$

$$[CH_3COO^-] = \alpha c_a$$

Stężenie cząsteczek niezdysocjowanych jest równe:

$$[CH_3COOH] = c_a - \alpha c_a$$

Wstawiając powyższe wartości do wyrażenia na stałą dysocjacji słabego kwasu otrzymujemy:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2 c_a}{1-\alpha}$$

Po przekształceniu:

$$c_a \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$$

a rozwiązanie tego równania kwadratowego względem α ma postać:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c_a K_a}}{2c_a}$$

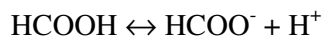
Wstawiając wartości liczbowe otrzymujemy:

$$\alpha = \frac{-1.75 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1.75 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0.05 \cdot 1.75 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0.05} = 1.85 \cdot 10^{-2}$$

Stożenie dysocjacji elektrolitycznej 0.05 molowego roztworu kwasu etanowego wynosi 1.85%.

Przykład 3.5.2. Stożenie dysocjacji elektrolitycznej 0.1 molowego roztworu kwasu metanowego wynosi 4.108 %. Obliczyć stałą dysocjacji tego kwasu.

Rozwiązanie: Kwas metanowy dysocjuje zgodnie z równaniem:



Stężenia jonów wynoszą:

$$[HCOO^-] = [H^+] = \alpha \cdot c_a$$

Stężenie części niezdysocjowanej równe jest:

$$[HCOOH] = c_a - \alpha \cdot c_a$$

Podstawiając powyższe wartości do wyrażenia na stałą dysocjacji kwasu metanowego otrzymujemy:

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{\alpha^2 c_a}{1-\alpha}$$

Z otrzymanej zależności po wstawieniu wartości liczbowych obliczamy stałą dysocjacji:

$$K_a = \frac{(4.108 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0.1}{1 - 4.108 \cdot 10^{-2}} = 1.76 \cdot 10^{-4}$$

Stała dysocjacji kwasu metanowego wynosi $1.76 \cdot 10^{-4}$.

Przykład 3.5.3. Obliczyć pH 3.78 procentowego roztworu wodorotlenku amonu o gęstości 0.982 g/cm^3 . Stała dysocjacji zasady amonowej wynosi $1.77 \cdot 10^{-5}$.

R o z w i ą z a n i e : W pierwszej kolejności obliczamy molowe stężenie roztworu amoniaku:

Masa cząsteczkowa NH_3 równa jest 17.034

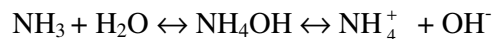
1 dm^3 roztworu odpowiada $(0.982 \cdot 1000) = 982 \text{ g}$ roztworu

skoro w	100 g roztworu znajduje się	3,78 g NH_3
to w	982 g roztworu znajduje się	x g NH_3

Z proporcji otrzymujemy: $x = \frac{(982 \cdot 3,78)}{100} = 37.1196 \text{ g NH}_3/\text{dm}^3$,

co stanowi: $\frac{37,1196}{17,034} = 2.18 \text{ mol/dm}^3$

Roztwór amoniaku w wodzie jest słabą zasadą i dysocjuje zgodnie z równaniem:



Z prawa działania mas otrzymujemy:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

Ponieważ wartość $[\text{H}_2\text{O}]$ jest stała można więc zapisać:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Oznaczając stężenie jonów przez x otrzymujemy:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \quad [\text{NH}_3] = c_b - x$$

Po wstawieniu powyższych wartości do wyrażenia na stałą dysocjacji, przyjmie ona postać:

$$K_b = \frac{x^2}{c_b - x}$$

Rozwiązaniem równania kwadratowego względem x jest:

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_c}}{2}$$

Po wstawieniu wartości liczbowych obliczamy stężenie jonów wodorotlenowych:

$$x = [\text{OH}^-] = \frac{-1,77 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,77 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 2,18}}{2} = 6,203 \cdot 10^{-3}$$

Wykładnik stężenia jonów wodorotlenowych będzie równy:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (6,203 \cdot 10^{-3}) = 2,22$$

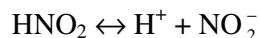
ponieważ: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, więc ostatecznie:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,22 = 11,78$$

Roztwór amoniaku w wodzie o stężeniu 3.78% i gęstości 0.982 g/cm^3 posiada pH wynoszące 11,78.

Przykład 3.5.4. Jakie jest stężenie molowe kwasu azotowego(III), jeżeli stopień dysocjacji równa się 15%, a stała dysocjacji kwasu wynosi $4 \cdot 10^{-4}$?

R o z w i ą z a n i e : Kwas azotowy(III) dysocjuje zgodnie z równaniem:



Stała dysocjacji tego kwasu przyjmuje postać:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Stężenie jonów i części niezdisocjowanej wynoszą:

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = \alpha \cdot c_a$$

$$[\text{HNO}_2] = c - \alpha \cdot c_a$$

Po podstawieniu tych wartości otrzymujemy następujące wyrażenie na stałą dysocjacji:

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

Przekształcając względem c_a i podstawiając wartości liczbowe otrzymujemy:

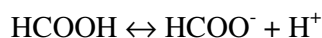
$$c_a = \frac{K(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{4 \cdot 10^{-4}(1 - 0.15)}{(0.15)^2} = 0.015 \text{ mol/dm}^3$$

Stężenie kwasu azotowego(III) przy 15% dysocjacji wynosi 0.015 mol/dm^3 .

Przykład 3.5.5. Ile cm^3 wody należy dodać do 1 dm^3 0.03 molowego roztworu kwasu metanowego, aby wartość stopnia dysocjacji wzrosła 2.5-krotnie? Stała dysocjacji kwasu metanowego wynosi $1.78 \cdot 10^{-4}$.

Rozwiązanie: W pierwszej kolejności obliczamy stopień dysocjacji 0.03 molowego roztworu kwasu metanowego.

Kwas metanowy dysocjuje następująco:



Stężenia jonów i części niezdisocjowanej wynoszą:

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot c_a$$

$$[\text{HCOOH}] = c_a - \alpha \cdot c_a$$

Wyrażenie na stałą dysocjacji możemy więc zapisać następująco:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_a}{1 - \alpha}$$

Przekształcając względem α otrzymujemy:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2c_a}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych wyliczona wartość stopnia dysocjacji wynosi:

$$\alpha = 0,0737$$

Zgodnie z treścią zadania, po rozcieńczeniu, stopień dysocjacji powinien wzrosnąć 2,5-krotnie, czyli powinien wynosić:

$$\alpha = 0,184$$

Przekształcając otrzymane wcześniej wyrażenie na stałą dysocjacji względem stężenia (c_a) i podstawiając wartości liczbowe otrzymujemy:

$$c_a = \frac{K_a(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{1,76 \cdot 10^{-4}(1-0,184)}{(0,184)^2} = 0,00424 \text{ mol/dm}^3$$

Tak więc, 0,03 molowy roztwór kwasu metanowego należy rozcieńczyć, aby otrzymać roztwór 0,00424 molowy i wówczas stopień dysocjacji tego kwasu wzrośnie 2,5-krotnie.

Niezbędna do rozcieńczenia ilość wody obliczamy z reguły mieszania:

$$1000 \cdot 0.03 + V \cdot 0 = (1000 + V) 0.00424$$

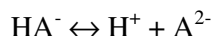
$$V = 6075 \text{ cm}^3$$

Ażby stopień dysocjacji kwasu metanowego wzrósł 2,5-krotnie należy do 1 dm³ 0.03 molowego roztworu dodać 6075 cm³ wody.

3.6. Dysocjacja wieloprotonowych kwasów i zasad

Wieloprotonowe kwasy i zasady dysocjują w wodzie wielostopniowo. Z tego też względu obliczanie pH tego typu roztworów jest w ogólnym przypadku znacznie bardziej skomplikowane od obliczeń pH roztworów jednoprotowych kwasów i zasad.

Zagadnienie powyższe zostanie omówione na przykładzie słabego kwasu dwuprotonowego. Dwustopniową dysocjacją takiego kwasu możemy zapisać następująco:



Kolejne stopnie dysocjacji opisywane są stałymi dysocjacji:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{oraz} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Aby wprowadzić praktycznie użyteczne zależności, zakłada się, że stężenie jonów wodorowych pochodzących z pierwszego i drugiego stopnia dysocjacji równe jest odpowiednio x_1 i x_2 , a początkowo stężenie kwasu wynosi c . Pomijając tę część jonów wodorowych, która pochodzi z dysocjacji wody, otrzymuje się następujące wartości dla stężeń jonów i cząsteczek niedysocjowanych:

$$[\text{H}_2\text{A}] = c - x_1$$

$$[\text{H}^+] = x_1 + x_2$$

$$[\text{HA}^-] = x_1 - x_2$$

$$[\text{A}^{2-}] = x_2$$

Po wstawieniu powyższych wartości do wyrażeń na stałe dysocjacji pierwszego i drugiego stopnia otrzymujemy układ dwu równań kwadratowych o dwu niewiadomych:

$$K_1 = \frac{(x_1 + x_2)(x_1 - x_2)}{c - x_1}$$

$$K_2 = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{x_1 - x_2}$$

Korzystając z powyższych równań można co prawda dokładnie obliczyć stężenie jonów wodorowych lecz byłoby to po pierwsze trudne, a po drugie w dominującej większości przypadków niepotrzebne. Uwzględniając ponad to fakt, że zazwyczaj wartość stałej dysocjacji pierwszego stopnia jest o wiele wyższa od wartości stałej dysocjacji drugiego stopnia można wprowadzić w powyższych równaniach pewne uproszczenia, nie popełniając przy tym większego błędu.

Ponieważ K_1 jest znacznie większe od K_2 , a tym samym x_1 jest znacznie większe od x_2 można więc przyjąć, że $x_1 \pm x_2 \cong x_1$. Uwzględniając powyższe uproszczenia otrzymujemy przybliżone wyrażenia na wartości stałych dysocjacji pierwszego i drugiego stopnia:

$$K_1 \cong \frac{x_1^2}{c - x_1} \quad \text{i} \quad K_2 \cong \frac{x_1 \cdot x_2}{x_1} = x_2$$

Po przekształceniu względem x mamy następujące wyrażenia:

$$x_1 \cong \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1c}}{2} \quad \text{i} \quad x_2 \cong K_2$$

W związku z powyższym sumaryczne stężenie jonów wodorowych w roztworze słabego kwasu dwuprotonowego w przybliżeniu wynosi:

$$[H^+] = \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1c}}{2} + K_2$$

W podobny sposób ogólne wzory algebraiczne można wyprowadzić dla dowolnego słabego elektrolitu wieloprotonowego.

Przykład 3.6.1. Obliczyć pH 0.02 molowego roztworu kwasu siarkowodorowego, jeżeli stałe dysocjacji tego kwasu wynoszą:

$$K_1 = 9 \cdot 10^{-8}; \quad K_2 = 1 \cdot 10^{-15}.$$

Rozwiązanie: Kwas siarkowodorowy dysocjuje zgodnie z równaniami:



Wyrażenia na stałe dysocjacji pierwszego i drugiego stopnia są następujące:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \qquad ; \qquad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

Zakładając, że stężenia jonów wodorowych z pierwszego i drugiego stopnia dysocjacji wynoszą odpowiednio x_1 i x_2 , a stężenie wyjściowe kwasu równe jest c , możemy stężenia jonów i części niedysocjowanej wyrazić następująco:

$$[\text{H}_2\text{S}] = c - x_1; \qquad [\text{H}^+] = x_1 + x_2; \qquad [\text{HS}^-] = x_1 - x_2; \qquad [\text{S}^{2-}] = x_2$$

Podstawiając powyższe do wyrażen na stałe dysocjacji otrzymujemy:

$$K_1 = \frac{(x_1 + x_2)(x_1 - x_2)}{c - x_1} \qquad ; \qquad K_2 = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{x_1 - x_2}$$

Ponieważ K_1 jest znacznie większe od K_2 możemy przyjąć, że x_1 jest również dużo większe od x_2 . wobec tego $x_1 \pm x_2 \approx x_1$ i wyrażenia na stałe dysocjacji są w przybliżeniu równe:

$$K_1 \cong \frac{x_1^2}{c - x_1} \qquad ; \qquad K_2 \cong x_2$$

Po przekształceniu:

$$x_1 \cong \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1c}}{2} \qquad ; \qquad x_2 \cong K_2$$

podstawiając wartości liczbowe i wyliczając otrzymujemy:

$$x_1 \cong 4.238 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \qquad ; \qquad x_2 \cong 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$$

Jak widać sumaryczne stężenie jonów wodorowych będzie praktycznie równe:

$$[\text{H}^+] = 4.238 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Stąd ostatecznie wartość pH roztworu wyniesie:

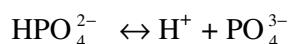
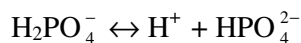
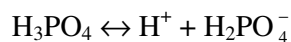
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (4.238 \cdot 10^{-5}) = 4.37$$

Roztwór kwasu siarkowodorowego o stężeniu 0.02 mol/dm^3 posiada pH wynoszące 4.37

Przykład 3.6.2. Obliczyć pH 0.005 molowego roztworu kwasu ortofosforowego(V). Wartości kolejnych stałych dysocjacji wynoszą:

$$K_1 = 7.5 \cdot 10^{-3}, \quad K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}, \quad K_3 = 4.8 \cdot 10^{-13}.$$

Rozwiązanie: Kwas ortofosforowy(V), jako kwas trójprotonowy, dysocjuje w trzech stadiach:



Wyrażenia na stałe dysocjacji poszczególnych stopni mają postać:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}; \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Sumaryczne stężenie jonów wodorowych równe jest sumie stężeń jonów wodorowych pochodzących z kolejnych stopni dysocjacji:

$$[\text{H}^+] = x_1 + x_2 + x_3$$

Ponieważ K_1 jest znacznie większe od pozostałych stałych dysocjacji, więc udział stężenia jonów wodorowych pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji jest największy. Stężenie jonów wodorowych pochodzących z pierwszego stopnia dysocjacji obliczamy tak jak dla kwasu jednoprotowego, korzystając z poniższej zależności:

$$K_1 = \frac{x_1^2}{c - x_1}$$

Po przekształceniu względem x_1 , podstawieniu wartości liczbowych za x_1 i K_1 oraz po wyliczeniu otrzymujemy:

$$x_1 = 3.43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Stężenie jonów wodorowych pochodzących z drugiego stopnia dysocjacji jest równe w przybliżeniu wartości stałej dysocjacji drugiego stopnia, czyli;

$$x_2 \approx K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

Jak widać wartość stężenia jonów wodorowych pochodzących z drugiego stopnia dysocjacji jest na tyle mała w porównaniu z wartością stężenia jonów wodorowych pochodzących z pierwszego

stopnia dysocjacji, że można ją zaniedba. Tym bardziej można pominąć wartość stężenia jonów wodorowych pochodzących z trzeciego stopnia dysocjacji. Tak więc, nie popełniając większego błędu można przyjąć, że:

$$[H^+] \approx x_1 \approx 3.43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Stąd ostatecznie pH roztworu będzie równe:

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (3.43 \cdot 10^{-3}) = 2.46$$

0.005 molowy roztwór kwasu ortofosforowego(V) posiada pH równe 2.46.

3.7. Hydroliza soli

Hydroliza to reakcja chemiczna polegająca na rozpadzie cząsteczek związku chemicznego na kilka mniejszych fragmentów w reakcji z wodą. Ulega jej wiele substancji w środowisku. Zjawisko hydrolizy soli w roztworach wodnych to reakcja chemiczna jonów soli z wodą. Ponieważ wszystkie sole ulegają dysocjacji czyli rozpadowi na jony, hydroliza to reakcja jonów słabych elektrolitów z wodą w wyniku czego powstają słabo zdysocjowane na jony słabe kwasy i/lub słabe zasady.

Hydroliza zachodzi przy działaniu wody na sole słabych kwasów lub słabych zasad połączonych z dowolnymi kwasami lub zasadami. Reakcje hydrolizy powszechnie uważa się za reakcje odwrotne w stosunku do reakcji zobojętnienia:



Podczas procesu rozpuszczania soli w wodzie ustala się pewna równowaga dla której szybkość reakcji zobojętnienia i szybkość hydrolizy są takie same. Miarą procesu hydrolizy jest **stopień hydrolizy (β)**, określany stosunkiem liczby (stężenia) cząsteczek zhydrolizowanych do liczby (stężenia) wszystkich cząsteczek soli wprowadzanych pierwotnie do roztworu (c):

$$\beta = \frac{c_h}{c}$$

Drugą wielkością, która charakteryzuje hydrolizującą w roztworze sól jest **stałą hydrolizy**. Stosując prawo działania mas stałą równowagi reakcji hydrolizy możemy zapisać w postaci:

$$K = \frac{[HA][BOH]}{[BA][H_2O]}$$

Ponieważ wartość $[H_2O]$ jest wielkością stałą można więc zapisać:

$$K \cdot [H_2O] = \frac{[HA][BOH]}{[BA]} = K_h$$

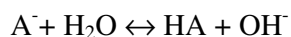
i wyrażenie to jest ogólnym wyrażeniem na stałą hydrolizy.

W zależności od mocy kwasu i zasady z jakich powstała sól rozróżniamy trzy rodzaje reakcji hydrolizy:

- a) hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady,
- b) hydroliza soli mocnego kwasu i słabej zasady,
- c) hydroliza soli słabego kwasu i słabej zasady.

Ad. a) hydroliza soli słabych kwasów i mocnych zasad

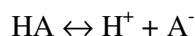
Reakcję hydrolizy soli słabego kwasu i mocnej zasady przedstawiają poniższe równania:



Stała hydrolizy w tym wypadku otrzymuje postać:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Równocześnie z równowagą reakcji hydrolizy ustala się w roztworze równowaga reakcji dysocjacji, powstającego w czasie hydrolizy kwasu:



którą opisuje stała dysocjacji:

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

Mnożąc przez siebie równania na stałą dysocjacji i stałą hydrolizy otrzymujemy:

$$K_a \cdot K_h = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = K_w$$

a po przekształceniu:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Stała hydrolizy soli słabego kwasu i mocnej zasady jest równa ilorazowi iloczynu jonowego wody i stałej dysocjacji słabego kwasu. Z równania hydrolizy soli słabego kwasu i mocnej zasady wynika, że:

$$[HA] = [OH^-]$$

Stężenie jonów wodorotlenowych możemy określić z iloczynu jonowego wody:

$$[HA] [OH^-] = K_w \quad \text{czyli:} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Stąd możemy zapisać, że:

$$[HA] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Podstawiając powyższe wyrażenie do równania klasycznej stałej dysocjacji słabego kwasu otrzymujemy:

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

Ponieważ sole są z reguły mocnymi elektrolitami dysocjującymi całkowicie na jony, możemy więc przyjąć, że:

$$[A^-] = c_s$$

gdzie: c_s - wyjściowe stężenie soli.

Po podstawieniu do poprzedniego równania i rozwiązaniu go względem stężenia jonów wodorowych otrzymujemy:

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

Logarytmując i zmieniając znaki otrzymujemy ostateczne wyrażenie na pH roztworu soli słabego kwasu i mocnej zasady:

$$pH = 0.5 (\log c_s - \log K_w - \log K_a)$$

Ad. b) **hydroliza soli mocnych kwasów i słabych zasad**

Analogiczne rozumowanie możemy przeprowadzić dla wodnego roztworu soli mocnego kwasu i słabej zasady. Z równania hydrolizy tego typu soli:



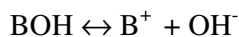
Wynika, że stężenie niezdisocjowanej cząsteczki zasady równe jest stężeniu jonów, czyli:

$$[BOH] = [H^+]$$

Wyrażenie na stałą hydrolizy soli mocnego kwasu i słabej zasady przyjmuje postać:

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]}$$

Powstająca w wyniku hydrolizy słaba zasada ulega dysocjacji:



A stała dysocjacji w tym przypadku równa jest:

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

Iloczyn stałej dysocjacji i stałej hydrolizy równy jest:

$$K_h \cdot K_b = \frac{[\text{BOH}][\text{H}^+]}{[\text{B}^+]} \cdot \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

czyli:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Stała hydrolizy soli mocnego kwasu i słabej zasady równa jest ilorazowi iloczynu jonowego wody i stałej dysocjacji słabej zasady. Podstawiając do wyrażenia na stałą dysocjacji słabej zasady wartość stężenia jonów wodorotlenowych wynoszącą:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

i przyjmując, że $[\text{BOH}] = [\text{H}^+]$ otrzymujemy:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+]K_w}{[\text{H}^+]^2}$$

Ponieważ stężenie jonów słabej zasady, równe jest stężeniu soli, czyli: $[\text{B}^+] = c_s$, równanie na stałą dysocjacji przyjmuje postać:

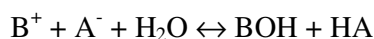
$$K_b = \frac{c_s K_w}{[\text{H}^+]^2}$$

Przekształcając i logarytmując powyższą zależność otrzymujemy wyrażenie na pH roztworu soli mocnego kwasu i słabej zasady:

$$\text{pH} = 0.5 (\log K_b - \log K_w - \log c_s)$$

Ad. c) **hydroliza soli słabych kwasów i słabych zasad**

Reakcja hydrolizy soli słabego kwasu i słabej zasady przebiega zgodnie z równaniem:



Stała hydrolizy ma w tym wypadku postać:

$$K_h = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]}$$

Mnożąc licznik i mianownik przez iloczyn jonowy wody otrzymujemy:

$$K_h = \frac{[BOH][HA][H^+][OH^-]}{[B^+][A^-][H^+][OH^-]} = \frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} \cdot K_w$$

Ponieważ:

$$\frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} = \frac{1}{K_b}, \quad \text{zaś:} \quad \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{1}{K_a}$$

Zatem stałą hydrolizy soli słabej zasady i słabego kwasu można obliczyć z następującej zależności:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

W wodnym roztworze soli słabego kwasu i słabej zasady stosunek stężenia jonów wodorowych do stężenia jonów wodorotlenowych jest proporcjonalny do stałych dysocjacji słabego kwasu i słabej zasady:

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a}{K_b}$$

Z iloczynu jonowego wody wynika, że $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$

Po podstawieniu powyższej zależności otrzymujemy:

$$\frac{[H^+]^2}{K_w} = \frac{K_a}{K_b}$$

Rozwiązując względem stężenia jonów wodorowych, a następnie logarytmując i zmieniając znaki dochodzimy do ostatecznej postaci:

$$pH = 0.5 ((\log K_w + \log K_a - \log K_b))$$

Z równania tego wynika, że pH roztworu soli powstałej ze słabego kwasu i słabej zasady nie zależy od stężenia soli w roztworze, a jedynie zależy od iloczynu jonowego wody i stałych dysocjacji słabego kwasu i słabej zasady.

Przykład 3.7.1. Obliczyć pH i stopień hydrolizy 0.01 molowego roztworu etanianu sodu. Stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1.75 \cdot 10^{-5}$.

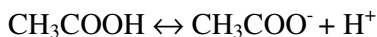
Rozwiązanie: Etanian sodu, będący solą słabego kwasu i mocnej zasady hydrolizuje zgodnie z równaniem:



Wyrażenie na stałą hydrolizy ma postać:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Powstający w wyniku hydrolizy kwas etanowy ulega dysocjacji zgodnie z równaniem:



A stała dysocjacji kwasu równa jest::

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

Mnożąc licznik i mianownik w wyrażeniu na stałą hydrolizy przez stężenie jonów wodorowych otrzymujemy:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][H^+][OH^-]}{[CH_3COO^-][H^+]}$$

Pamiętając, że $[H^+][OH^-] = K_w$ dochodzimy do następującej zależności:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

z której obliczamy wartość stałej hydrolizy etanianu sodu:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{(1.75 \cdot 10^{-5})} = 5.714 \cdot 10^{-10}$$

Jeżeli przez c oznaczmy wyjściowe stężenie etananu sodu, a przez β jego stopień hydrolizy, wtedy z równania hydrolizy wynika, że:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \beta \cdot c$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c - \beta \cdot c$$

Po wstawieniu tych wartości na stałą hydrolizy otrzymujemy:

$$K_h = \frac{\beta^2 \cdot c}{1 - \beta}$$

Rozwiązanie tego równania względem β przyjmuje postać:

$$\beta = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4K_h c}}{2c}$$

Po wstawieniu wartości liczbowych i obliczeniu otrzymujemy:

$$\beta = 2.39 \cdot 10^{-4}$$

Stężenie jonów wodorotlenowych równe jest:

$$[\text{OH}^-] = \beta \cdot c = 2.39 \cdot 10^{-4} \cdot 0.01 = 2.39 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

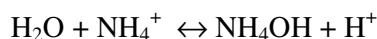
Z iloczynu jonowego wody obliczamy wartość pH roztworu etananu sodu:

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log (2.39 \cdot 10^{-8}) = 8.38$$

Stopień hydrolizy 0.01 molowego etanianu sodu wynosi $2.39 \cdot 10^{-4}$, a pH tego roztworu równe jest 8.38.

Przykład 3.7.2. Obliczyć stężenie roztworu chlorku amonu, w którym stopień hydrolizy wynosi $1.5 \cdot 10^{-3}$. Stała dysocjacji zasady amonowej wynosi $1.77 \cdot 10^{-8}$.

Rozwiązanie: Chlorek amonu hydrolizuje zgodnie z równaniem;



Stała hydrolizy tej soli przyjmuje postać:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Dla soli słabych zasad i mocnych kwasów pomiędzy stałą hydrolizy i stałą dysocjacji zachodzi następująca zależność:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych za K_w i K_b otrzymujemy:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{(1,77 \cdot 10^{-5})} = 5,65 \cdot 10^{-10}$$

Z równania hydrolizy wynika, że:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+] = \beta \cdot c \qquad [\text{NH}_4^+] = c - \beta \cdot c$$

Uwzględniając powyższe, wyrażenie na stałą hydrolizy przyjmuje postać:

$$K_h = \frac{\beta^2 \cdot c}{1 - \beta}$$

Po przekształceniu względem c i podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$c = \frac{K_h(1 - \beta)}{\beta^2} = \frac{5,65 \cdot 10^{-10}(1 - 1,5 \cdot 10^{-3})}{(1,5 \cdot 10^{-3})^2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

Stężenie roztworu chlorku amonu, w którym stopień hydrolizy wynosi $1,5 \cdot 10^{-3}$ równe jest $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Przykład 3.7.3. obliczyć stopień hydrolizy i wartość pH 0.01 molowego roztworu metanianu amonu. Stała dysocjacji kwasu metanowego równa jest $1,76 \cdot 10^{-4}$, a stała dysocjacji zasady amonowej wynosi $1,77 \cdot 10^{-5}$.

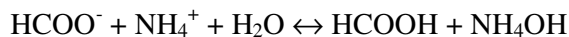
R o z w i ą z a n i e : Stała hydrolizy dla soli słabego kwasu i słabej zasady równa jest:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$K_h = 10^{-14} / (1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-4}) = 3,21 \cdot 10^{-6}$$

Metanian amonu hydrolizuje zgodnie z równaniem:



Stała hydrolizy przyjmuje w tym wypadku postać:

$$K_h = \frac{[HCOOH][NH_4OH]}{[HCOO^-][NH_4^+]}$$

Stężenia produktów hydrolizy soli wynoszą:

$$[HCOOH] = [NH_4OH] = \beta \cdot c$$

Stężenia niezhydrolizowanych jonów są równe:

$$[NH_4^+] = [HCOO^-] = c - \beta \cdot c$$

Po wstawieniu powyższych wartości do wyrażenia na stałą hydrolizy otrzymujemy:

$$K_h = \frac{\beta^2 \cdot c^2}{(c - \beta \cdot c)^2} = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2}$$

Stąd po przekształceniu:

$$\beta = \frac{-K_h + \sqrt{K_h}}{1 - K_h}$$

Wstawiając wcześniej obliczoną wartość liczbową stałej hydrolizy otrzymujemy:

$$\beta = 1,79 \cdot 10^{-3}$$

Z równania hydrolizy wynika, że:

$$[NH_4OH] = [HCOOH]$$

Ponieważ stopień hydrolizy jest mały można przyjąć, że:

$$[NH_4^+] = [HCOO^-] = c$$

Korzystając z powyższych założeń otrzymujemy:

$$K_h = \frac{[HCOOH]^2}{c^2} = \frac{[NH_4OH]}{c^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

czyli:

$$[\text{HCOOH}] = [\text{NH}_4\text{OH}] = c \sqrt{K_w / K_a \cdot K_b}$$

Podstawiając do tego równania wartość $[\text{NH}_4\text{OH}]$ wynikającą z wyrażenia na stałą hydrolizy soli słabej zasady:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{czyli,} \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{c}{[\text{H}^+]}$$

otrzymujemy:

$$\frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{c}{[\text{H}^+]} = c \sqrt{K_w / K_a \cdot K_b}$$

Rozwiązanie powyższego równania względem $[\text{H}^+]$ przybiera postać:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(K_w \cdot K_a) / K_b}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = 3.15 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Stąd:

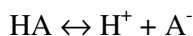
$$\text{pH} = -\log (3.15 \cdot 10^{-7}) = 6.50$$

Stopień hydrolizy 0.01 molowego roztworu metanianu amonu wynosi $1.79 \cdot 10^{-3}$, a pH tego roztworu równe jest 6.50.

3.8. Roztwory buforowe

Bufory są to roztwory stanowiące mieszaniny słabego kwasu i jego soli, albo też słabej zasady i jej soli. Rolę mieszanin buforowych spełniają również roztwory wodorosoli np. NaHCO_3 , NaH_2PO_4 lub Na_2HPO_4 . Charakterystyczną cechą mieszanin buforowych jest ich zdolność przeciwdziałania zmianom pH, zarówno podczas ich rozcieńczania, jak i podczas dodawania do nich niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady.

Mechanizm działania mieszanin buforowych na przykładzie słabego kwasu (HA) i jego soli z mocną zasadą (BA) można wyjaśnić w sposób następujący. Roztwór słabego kwasu dysocjuje zgodnie z równaniem:



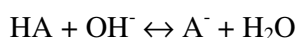
Stan równowagi tej reakcji opisuje stała dysocjacji słabego kwasu, która w danej temperaturze jest wielkością stałą.

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

Po dodaniu do roztworu słabego kwasu soli tego kwasu z mocną zasadą BA, która jako sól jest całkowicie zdysocjowana, wzrasta stężenie jonów $[A^-]$ w roztworze. Ponieważ stała dysocjacji nie ulega zmianie następuje spadek stężenia jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji słabego kwasu, czyli następuje cofnięcie dysocjacji tego kwasu.

Zatem w roztworze słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą, słaby kwas praktycznie rzecz biorąc występuje w postaci cząsteczek niezdisocjowanych, a sól tego kwasu w postaci jonów.

Obecność niezdisocjowanych cząsteczek kwasu chroni układ przed zmianami pH podczas dodawania zasady, ponieważ jest ona zubożniana przez słaby kwas zgodnie z równaniem:



W procesie tym powstaje co prawda słaba zasada, lecz pH roztworu zmienia się w związku z tym bardzo nieznacznie. Z drugiej zaś strony obecność w roztworze buforowym jonów A^- chroni roztwór przed zmianą pH podczas dodawania niewielkich ilości kwasu, gdyż w tym wypadku zachodzi reakcja:



W reakcji tej powstaje bardzo słabo zdysocjowany kwas i pH roztworu praktycznie nie ulega zmianie. W ten sposób układ składający się z roztworu słabego kwasu i jego soli buforowany jest dwustronnie, czyli jest chroniony przed zmianą pH zarówno podczas dodawania kwasu jak i zasady.

Wartość pH roztworu buforowego można obliczyć, jeżeli znana jest stała dysocjacji słabego kwasu i stosunek stężenia kwasu do stężenia jego soli w buforze. Jak wcześniej wspomniano stała dysocjacji słabego kwasu ma postać:

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

Ponieważ obecność całkowicie dysocjowanej soli BA cofa dysocjację słabego kwasu można przyjąć, że stężenie niezdisocjowanej części tego kwasu jest równe całkowitemu stężeniu słabego kwasu w roztworze, czyli:

$$[HA] = c_a$$

a stężenie anionów A^- jest równe stężeniu soli w roztworze, czyli:

$$[A^-] = c_s$$

Uwzględniając te fakty, wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu przyjmuje postać:

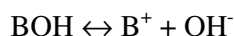
$$K_a = \frac{[H^+]c_s}{c_a}$$

Rozwiązując to równanie względem stężenia jonów wodorowych otrzymujemy wyrażenia na wartość pH roztworu buforowego będącego mieszaniną słabego kwasu o stężeniu c_a i jego soli z mocną zasadą o stężeniu c_s :

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{c_a}{c_s}$$

Jeżeli stosunek stężenia kwasu do stężenia soli równy jest jedności, wtedy stężenie jonów wodorowych równa się wartości stałej dysocjacji słabego kwasu.

Rozpatrując roztwór buforowy składający się ze słabej zasady i jej soli możemy na podstawie analogicznych rozważań dojść do wyrażenia na wartość pH takiego roztworu buforowego. Obecna w roztworze słaba zasada BOH dysocjuje zgodnie z równaniem:



a równowagę tej reakcji opisuje stała dysocjacji słabej zasady:

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

Obecność w roztworze soli BA, całkowicie dysocjowanej na jony, cofa dysocjację słabej zasady i w związku z tym możemy przyjąć, że:

$[\text{BOH}] = c_b$ – wyjściowemu stężeniu słabej zasady,

natomiast: $[\text{B}^+] = c_s$ – czyli stężeniu soli.

Po podstawieniu otrzymujemy:

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

Ponieważ z iloczynu jonowego wody wynika, że:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

więc wyrażenie na stałą dysocjacji możemy zapisać następująco:

$$K_b = \frac{K_w c_s}{[\text{H}^+]c_b}$$

Rozwiązując względem stężenia jonów wodorowych i logarytmując otrzymujemy następujące wyrażenie na wartość pH roztworu buforowego składającego się ze słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem:

$$\text{pH} = 14 + \log K_b + \log \frac{c_b}{c_s}$$

Cechą charakterystyczną roztworów buforowych jest pojemność buforowa, czyli zdolność do przeciwstawiania się zmianom pH po wprowadzeniu kwasu lub zasady. Wzrasta ona wraz ze wzrostem stężenia buforu i maleje wraz z jego rozcieńczeniem. Stąd rozcieńczenie roztworu buforowego, jakkolwiek prawie nie wpływa na zmiany pH, wywiera ujemny wpływ, ponieważ znacznie zmniejsza pojemność buforową roztworu.

Miarą pojemności buforowej jest stosunek liczby dodanych moli kwasu lub zasady do zmiany pH roztworu (ΔpH) w przeliczeniu na 1 dm³ roztworu buforowego.

$$\text{pojemność buforowa} = \frac{\text{liczba moli } H^+ \text{ lub } OH^-}{\Delta \text{pH}}$$

Największą pojemność buforową mają roztwory, w których stosunek stężeń soli i kwasu (ewentualnie zasady) jest równy jedności.

Przykład 3.8.1. Obliczyć pH buforu zawierającego 0.01 mola wodorotlenku amonu i 0.3 mola chlorku amonu w 1 dm³ roztworu. Wartość stałej dysocjacji wodorotlenku amonu równa jest $1.77 \cdot 10^{-5}$.

Rozwiązanie: Roztwór buforowy jest roztworem słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem. W takim przypadku pH roztworu buforowego wyraża się wzorem:

$$\text{pH} = 14 + \log K_b + \log \frac{c_b}{c_s}$$

podstawiając odpowiednie wartości liczbowe otrzymujemy:

$$\text{pH} = 14 + \log (1.77 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0.01}{0.3} = 7.77$$

Wartość pH takiego roztworu buforowego wynosi 7.77.

Przykład 3.8.2. Obliczyć pH roztworu buforowego otrzymanego przez zmieszanie 500 cm³ 0.02 molowego kwasu etanowego i 500 cm³ 0.03 molowego roztworu etanianu sodu. Stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1.75 \cdot 10^{-5}$.

Rozwiązanie: Po zmieszaniu 500 cm³ roztworu kwasu etanowego i 500 cm³ roztworu etanianu sodu stężenie tych substancji zmaleją dwukrotnie.

stężenie	kwasu etanowego	będzie równe	0.01 mol/dm ³
stężenie	etanianu sodu	wyniesie	0.015 mol/dm ³

Otrzymany roztwór jest roztworem buforowym słabego kwasu i soli tego kwasu z mocną zasadą. W takim przypadku pH buforu wyraża się wzorem:

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{c_a}{c_s}$$

podstawiając wartości liczbowe otrzymujemy:

$$\text{pH} = -\log (1.75 \cdot 10^{-5}) - \log \frac{0,01}{0,015} = 4.93$$

Wartość pH otrzymanego w ten sposób roztworu buforowego wynosi 4.93.

Przykład 3.8.3. w roztworze buforowym stężenie kwasu etanowego równe jest 0.05 mol/dm^3 , a stężenie etanatu sodu wynosi 0.1 mol/dm^3 . Obliczyć pH roztworu buforowego po dodaniu:

- a) $0.01 \text{ mola HCl/dm}^3$,
- b) $0.03 \text{ mola NaOH/dm}^3$.

Stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1.75 \cdot 10^{-5}$.

Rozwiązanie: Roztwór buforowy jest roztworem słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą, więc w tym przypadku pH buforu wyraża się wzorem:

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{c_a}{c_s}$$

- a) dodatek 0.01 mola HCl do 1 dm^3 roztworu buforowego sprawi, że jony wodorowe tego kwasu przereagują z jonami etanowymi z utworzeniem słabo dysocjowanego kwasu etanowego, co spowoduje spadek stężenia soli, a wzrost stężenia kwasu. Uwzględniając powyższe otrzymujemy:

$$\text{pH} = -\log (1.75 \cdot 10^{-5}) - \log \frac{0.05+0.01}{0.1-0.01} = 4.93$$

- b) dodatek 0.03 mola NaOH do 1 dm^3 roztworu buforowego spowoduje utworzenie dodatkowo 0.03 mola soli w reakcji kwasu etanowego z zasadą, a tym samym spadek stężenia kwasu o 0.03 mola .

$$\text{pH} = -\log \frac{0.05-0.03}{0.1+0.03} = 5.57$$

Wartość pH takiego roztworu buforowego po dodaniu $0.01 \text{ mola HCl/dm}^3$ wynosi 4.93, a po dodaniu $0.03 \text{ mola NaOH/dm}^3$ równa jest 5.57.

Przykład 3.8.4. Do 1 dm³ roztworu buforowego o pH wynoszącym 4.7 dodano 10 milimoli kwasu chlorowodorowego i wówczas pH tego roztworu spadło do wartości 4.52. Obliczyć pojemność buforową takiego roztworu.

Rozwiązanie: Zmiana wartości pH roztworu buforowego spowodowana dodatkiem kwasu w ilości 10 mmol/dm³, czyli 0.01 mol/dm³ wynosi:

$$\Delta \text{pH} = 4.70 - 4.52 = 0.18$$

Zgodnie z definicją:

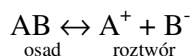
$$\text{pojemność buforowa} = \frac{0.01}{0.18} = 0.055$$

Pojemność buforowa takiego roztworu równa jest 0.055.

3.9. Iloczyn rozpuszczalności

W każdym nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnej substancji istnieje stan równowagi pomiędzy jonami tej substancji w roztworze, a nadmiarem fazy stałej pozostającej z nim w kontakcie. Ponieważ substancja jest w wodzie trudno rozpuszczalna, zatem jej nasycony roztwór jest bardzo rozcieńczony. W takim roztworze znajdują się wyłącznie jony substancji, natomiast nie są w nim obecne cząsteczki niezdysocjowane.

Dla trudno rozpuszczalnej substancji o wzorze ogólnym AB, pozostającej w kontakcie z osadem ustala się stan równowagi dynamicznej:



Zgodnie z prawem działania mas stała równowagi tego typu reakcji ma postać:

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]_{\text{osad}}}$$

Ponieważ w stałej temperaturze ilość substancji rozpuszczonej w roztworze nasyconym nie ulega zmianie, więc stężenie osadu jest wielkością stałą. Z tego względu stałą K oraz stałą wartość $[\text{AB}]_{\text{osad}}$ można wyrazić za pomocą wspólnej stałej K_s zwanej iloczynem rozpuszczalności:

$$K_s = [\text{A}^+][\text{B}^-]$$

Iloczyn rozpuszczalności – wartość stała dla danej temperatury, jest to iloczyn stężeń jonów substancji trudno rozpuszczalnej w roztworze nasyconym pozostającym w równowadze z nadmiarem fazy stałej.

Jeżeli trudno rozpuszczalny związek o wzorze ogólnym A_nB_m dysocjuje według równania:



To wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności w tym wypadku przybiera postać:

$$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

Iloczyn rozpuszczalności charakteryzuje rozpuszczalność danej trudno rozpuszczalnej substancji w określonej temperaturze, a jej miarą jest stężenie substancji w roztworze nasyconym.

Założmy, że s jest rozpuszczalnością substancji AB . Znaczy to, że stężenie substancji AB w nasyconym roztworze, pozostającym w równowadze z osadem tej substancji równe jest s .

$$[AB] = s$$

W wyniku dysocjacji 1 cząsteczki substancji AB powstaje 1 jon A^+ i 1 jon B^- , więc ich stężenia w roztworze nasyconym wyniosą:

$$[A^+] = s, \quad [B^-] = s$$

Wstawiając powyższe wartości do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności otrzymujemy:

$$K_s = s^2$$

Z powyższego rozpuszczalność s substancji typu AB będzie równa:

$$s = \sqrt{K_s}$$

Dla bardziej ogólnego przypadku, kiedy substancja trudno rozpuszczalna posiada wzór A_nB_m , a jej rozpuszczalność oznaczamy przez s , stężenia poszczególnych jonów w roztworze nasyconym będą równe:

$$[A^{m+}] = s \quad ; \quad [B^{n-}] = s$$

w takim przypadku wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności przyjmie postać:

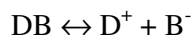
$$K_s = (ns)^n (ms)^m = (n^n \cdot m^m) s^{n+m}$$

Znając iloczyn rozpuszczalności K_s dla trudno rozpuszczalnej substancji A_nB_m można określić rozpuszczalność tej substancji oraz stężenia jonów A^{m+} i B^{n-} w roztworze nasyconym z następującej zależności:

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{(n^n \cdot m^m)}}$$

Odrębnym zagadnieniem dotyczącym rozważań związanych z iloczynem rozpuszczalności stają się przypadki, kiedy roztwór oprócz substancji trudno rozpuszczalnej zawiera inną substancję posiadającą jon wspólny (jednoimienny) z jonami trudno rozpuszczalnego osadu.

Założmy, że w nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnej substancji AB znajduje się substancja DB, stężenie której wynosi c , dysocjująca zgodnie z równaniem:



Wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności substancji trudno rozpuszczalnej AB powinno więc uwzględniać dodatkową ilość jonów B^- pochodząca z dysocjacji substancji DB. Jeżeli oznaczmy, że:

$$[A^+] = s \quad \text{wtedy: } [B^-] = x + c$$

i wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności przyjmie postać:

$$K_s = s(s + c)$$

gdzie: s – wartość rozpuszczalności substancji trudno rozpuszczalnej w obecności c moli substancji o jonie wspólnym.

Ponieważ dla substancji trudno rozpuszczalnej wartości s , czyli rozpuszczalności są bardzo małe i jednocześnie $s \ll c$, więc do obliczeń stosuje się wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności w następującej postaci przybliżonej:

$$K_s = s \cdot c$$

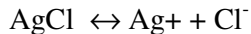
Jako, że wartość iloczynu rozpuszczalności dla danej substancji trudno rozpuszczalnej jest wielkością stałą w stałej temperaturze, więc obecność jonu wspólnego (jednoimiennego) z jonami trudno rozpuszczalnego osadu powoduje obniżenie rozpuszczalności tego osadu.

Przykład 3.9.1. Obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności AgCl, jeżeli w 200 cm^3 roztworu rozpuszcza się 0.3 mg soli.

R o z w i ą z a n i e : Masa cząsteczkowa AgCl wynosi 143.32. Rozpuszczalność AgCl równa jest:

$$\frac{0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 5}{143,32} = 1,047 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl/dm}^3$$

Sól dysocjuje zgodnie z równaniem:



zatem stężenia jonów wynoszą:

$$[Ag^+] = 1,047 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[Cl^-] = 1,047 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Iloczyn rozpuszczalności AgCl ma postać:

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

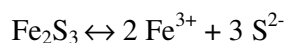
Po wstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Iloczyn rozpuszczalności AgCl równy jest $1,1 \cdot 10^{-10}$

Przykład 3.9.2. Obliczyć rozpuszczalność (w g/dm³) Fe₂S₃, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tej soli wynosi $1,0 \cdot 10^{-88}$.

Rozwiązanie: Sól dysocjuje zgodnie z równaniem:



Iloczyn rozpuszczalności równy jest:

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$$

Zastępując stężenia jonów rozpuszczalnością s mamy;

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2s \qquad [\text{S}^{2-}]^3 = 3s$$

Podstawiając do wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności otrzymujemy;

$$K_s = 108 s^5$$

Stąd rozpuszczalność równa się:

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

Wstawiając za K_s wartość liczbową otrzymujemy:

$$s = 9,847 \cdot 10^{-19} \text{ mol/dm}^3$$

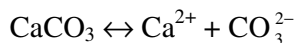
Masa cząsteczkowa Fe₂S₃ wynosi 207.886, stąd rozpuszczalność wyrażona w g/dm³ równa się:

$$s = 9,847 \cdot 10^{-19} \cdot 207,886 = 2,047 \cdot 10^{-16} \text{ g Fe}_2\text{S}_3/\text{dm}^3$$

Rozpuszczalność Fe₂S₃ wynosi $2,047 \cdot 10^{-16} \text{ g/dm}^3$

Przykład 3.9.3. Która z soli jest lepiej rozpuszczalna w wodzie; CaCO_3 (iloczyn rozpuszczalności $4,7 \cdot 10^{-9}$) czy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (iloczyn rozpuszczalności $6,8 \cdot 10^{-19}$)?

Rozwiązanie: CaCO_3 dysocjuje zgodnie z równaniem:



Iloczyn rozpuszczalności tej soli równy jest:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

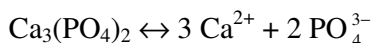
Oznaczając przez s_1 rozpuszczalność węglanu wapnia otrzymujemy:

$$K_s = s_1^2$$

Po podstawieniu wartości liczbowej iloczynu rozpuszczalności mamy:

$$s_1 = 6.856 \cdot 10^{-5} \text{ mola } \text{CaCO}_3/\text{dm}^3$$

Ortofosforan(V) wapnia dysocjuje następująco:



Oznaczając rozpuszczalność tej soli przez s_2 otrzymujemy:

$$K_s = 108 s_2^5$$

Po wyliczeniu wartość rozpuszczalności ortofosofranu(V) wapnia wynosi:

$$s_2 = 9.12 \cdot 10^{-5} \text{ mola } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{dm}^3$$

Porównując wyliczone wartości rozpuszczalności zauważamy, że;

$$s_2 > s_1$$

Ortofosforan(V) wapnia lepiej rozpuszcza się w wodzie aniżeli węglan wapnia.

Przykład 3.9.4. Zmieszano 150 cm^3 0.0015 molowego KJ i 100 cm^3 0.01 molowego AgNO_3 . Czy wytrąci się osad AgJ, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tej soli wynosi $8.3 \cdot 10^{-17}$?

Rozwiązanie: Po wzajemnym zmieszaniu obydwu roztworów stężenia będą równe:
dla KJ:

$$150 \cdot 0.0015 + 0 \cdot 100 = 250 \cdot [\text{KJ}]$$

$$[\text{KJ}] = 0.0009 \text{ mol/dm}^3 = [\text{J}]$$

dla AgNO_3 :

$$150 \cdot 0 + 100 \cdot 0.01 = 250 \cdot [\text{AgNO}_3]$$

$$[\text{AgNO}_3] = 0.004 \text{ mol/dm}^3 = [\text{Ag}^+]$$

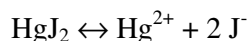
Iloczyn ze stężeń jonów Ag^+ i J^- w tak otrzymanym roztworze równy jest:

$$[\text{Ag}^+][\text{J}^-] = 0.004 \cdot 0.0009 = 3.6 \cdot 10^{-6}$$

Otrzymana wartość iloczynu jonowego wyższa jest od iloczynu rozpuszczalności. W takich przypadkach mówimy, że nastąpiło przekroczenie iloczynu rozpuszczalności i z roztworu wytrącił się osad.

Przykład 3.9.5. Porównać rozpuszczalność HgJ_2 w wodzie i w 0.01 molowym roztworze KJ. Wartość iloczynu rozpuszczalności HgJ_2 równa jest $4 \cdot 10^{-29}$.

Rozwiązanie: Jodek rtęci(II) dysocjuje zgodnie z równaniem:



Iloczyn rozpuszczalności tej soli równy jest:

$$K_s = [\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]^2$$

Jeżeli poprzez s oznaczmy rozpuszczalność jodku rtęci(II) w czystej wodzie wtedy:

$$K_s = 4 \cdot s^3$$

Po wstawieniu wartości liczbowej za K_s i wyliczeniu otrzymujemy:

$$s = 2.15 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3 \text{ wody}$$

W 0.01 molowym roztworze KJ stężenia interesujących nas jonów wynoszą:

$$[\text{Hg}^{2+}] = s \quad \text{zaś} \quad [\text{J}^-] = 2s + 0.01$$

Dla takiego przypadku iloczyn rozpuszczalności równy jest:

$$K_s = s(2s + 0.010)^2$$

Ponieważ $2s \ll 0.01$ możemy więc zapisać, że:

$$K_s = s \cdot 0.01^2$$

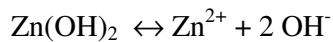
Wstawiając za K_s wartość liczbową otrzymujemy:

$$s = 4 \cdot 10^{-25} \text{ mol/dm}^3 \text{ 0.01 M KJ}$$

Rozpuszczalność HgJ_2 w czystej wodzie wynosi $2.15 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$, natomiast w 0.01 molowym roztworze KJ rozpuszczalność HgJ_2 jest równa $4 \cdot 10^{-25} \text{ mol/dm}^3$.

Przykład 3.9.6. Obliczyć pH przy jakim z 0.00001 molowego roztworu chlorku cynku zacznie wytrącać się osad $\text{Zn}(\text{OH})_2$, jeżeli wiadomo, że iloczyn rozpuszczalności tego wodorotlenku wynosi $7.0 \cdot 10^{-18}$.

Rozwiązanie: Wodorotlenek cynku dysocjuje zgodnie z równaniem:



Iloczyn rozpuszczalności tego wodorotlenku równy jest:

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Stąd po przekształceniu możemy otrzymać:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}}$$

Wstawiając za K_s i $[\text{Zn}^{2+}]$ wartości liczbowe po wyliczeniu otrzymujemy;

$$[\text{OH}^-] = 8.367 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Takiej wartości stężenia jonów wodorotlenowych odpowiada następująca wartość pH:

$$\text{pH} = 14 - \log (8.367 \cdot 10^{-7}) = 7.93$$

Osad wodorotlenku cynku zacznie się wytrącać przy pH równym 7.93.

3.10. Zadania

- 3.10.1. Obliczyć siłę jonową 0,003 molowego roztworu siarczynu(VI) glinu.
- 3.10.2. Obliczyć siłę jonową roztworu będącego mieszaniną 0,01 molowego wodorotlenku sodu i 0,005 molowego chlorku wapnia.
- 3.10.3. Obliczyć współczynnik aktywności jonów wapniowych w 0,05 molowym roztworze węglanu wapnia.
- 3.10.4. Obliczyć współczynnik aktywności jonów srebra w 0,002 molowym roztworze azotanu(V) srebra.
- 3.10.5. Obliczyć aktywność jonu żelaza(III) w 0,004 molowym roztworze chlorku żelaza(III).
- 3.10.6. Porównać aktywność jonu magnezu w 0,02 molowym roztworze chlorku magnezu i w roztworze będącym mieszaniną 0,02 molowego roztworu chlorku magnezu i 0,005 molowego siarczynu(VI) sodu.
- 3.10.7. Obliczyć pH roztworu, w którym stężenie jonów wodorowych wynosi $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.10.8. Obliczyć pH roztworu, w którym stężenie jonów wodorowych wynosi $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.10.9. Jakie jest pH roztworu, w którym stężenie jonów wodorotlenowych wynosi $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.10.10. Obliczyć pH 0,003 molowego roztworu wodorotlenku sodu.
- 3.10.11. Obliczyć pH 0,015 molowego roztworu kwasu siarkowego(VI).
- 3.10.12. Obliczyć pH roztworu otrzymanego w wyniku zmieszania 100 cm^3 0,2 molowego wodorotlenku sodu z 200 cm^3 0,01 molowego kwasu siarkowego(VI).
- 3.10.13. Zmieszano 50 cm^3 0,1 normalnego roztworu wodorotlenku potasu i 450 cm^3 0,05 normalnego roztworu kwasu chlorowodorowego. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
- 3.10.14. Obliczyć pH roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu wynoszącym $6,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.10.15. Jakie pH wykazuje roztwór wodorotlenku potasu o stężeniu równym $8,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$?
- 3.10.16. Do 100 cm^3 roztworu zawierającego 112 mg wodorotlenku potasu dodano 150 cm^3 0,05 molowego roztworu kwasu siarkowego(VI). Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
- 3.10.17. Do 498 cm^3 wody dodano po 1 cm^3 10 procentowego roztworu wodorotlenku sodu o gęstości $1,11 \text{ g/cm}^3$ i 30 procentowego roztworu kwasu chlorowodorowego o gęstości $1,15 \text{ g/cm}^3$. Obliczyć pH otrzymanego roztworu.
- 3.10.18. Jaka objętość 1 procentowego roztworu kwasu siarkowego(VI) o gęstości $1,0 \text{ g/cm}^3$ należy dodać do 300 cm^3 0,5 molowego roztworu wodorotlenku potasu, aby otrzymać roztwór wykazujący pH równe 7,0?
- 3.10.19. Obliczyć stopień dysocjacji 0,0005 molowego roztworu kwasu cyjanowodorowego, jeżeli stała dysocjacji tego kwasu wynosi $7,2 \cdot 10^{-10}$.
- 3.10.20. W jakim stopniu zdysocjowany jest 0,01 molowy roztwór kwasu etanowego, jeżeli stała dysocjacji tego kwasu wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$?
- 3.10.21. Obliczyć stężenie molowe roztworu kwasu azotowego(III), jeżeli stopień dysocjacji wynosi 25 %, a stała dysocjacji tego kwasu równa jest $4,0 \cdot 10^{-4}$.
- 3.10.22. Obliczyć stałą dysocjacji kwasu metanowego, jeżeli stopień dysocjacji w 0,2 molowym roztworze wynosi 2,92 %.
- 3.10.23. Obliczyć pH 1,89 % roztworu amoniaku o gęstości $0,99 \text{ g/cm}^3$, jeżeli stała dysocjacji wodorotlenku amonu wynosi $1,77 \cdot 10^{-5}$.

- 3.10.24.** Obliczyć pH 0.1 molowego roztworu kwasu metalowego, jeżeli stała dysocjacji tego kwasu wynosi $1,76 \cdot 10^{-4}$.
- 3.10.25.** Obliczyć stężenie molowe roztworu kwasu azotowego (III), jeżeli pH tego roztworu wynosi 5,2, a stała dysocjacji kwasu równa jest $4,0 \cdot 10^{-4}$.
- 3.10.26.** Roztwór kwasu etanowego posiada pH równe 5,7. Obliczyć stężenie molowe roztworu tego kwasu, jeżeli jego stała dysocjacji wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.27.** Ile cm^3 wody należy dodać do 250 cm^3 roztworu kwasu etanowego dysocjowanego w 5 procentach, aby otrzymać roztwór zdysocjowany w 15 procentach? Stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.28.** Ile cm^3 należy dodać do 150 cm^3 0,01 molowego roztworu kwasu etanowego, aby wartość stopnia dysocjacji wzrosła 2-krotnie? Stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.29.** Obliczyć różnicę pH pomiędzy 0,01 molowym roztworem kwasu metalowego i 0,25 molowym roztworem tego kwasu, jeżeli stała dysocjacji kwasu metalowego wynosi $1,76 \cdot 10^{-4}$.
- 3.10.30.** Ile cm^3 wody należy dodać do 20 cm^3 roztworu kwasu etanowego w którym stopień dysocjacji wynosi 5 %, aby pH po dodaniu wody wzrosło o 0,5 jednostki ? Stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.31.** Obliczyć pH 0,1 molowego kwasu siarkowodorowego. Stałe dysocjacji kwasu wynoszą: $K_1=9,0 \cdot 10^{-8}$, $K_2=1,0 \cdot 10^{-15}$.
- 3.10.32.** Obliczyć pH 0,0125 molowego roztworu kwasu węglowego. Stałe dysocjacji pierwszego i drugiego stopnia tego kwasu wynoszą odpowiednio: $k_1=4,31 \cdot 10^{-7}$, $k_2=4,40 \cdot 10^{-11}$.
- 3.10.33.** Obliczyć stałą hydrolizy azotanu(III) sodu, jeżeli stała dysocjacji kwasu azotowego(III) wynosi $4,0 \cdot 10^{-4}$.
- 3.10.34.** Obliczyć stałą hydrolizy chlorku amonu. Jeżeli stała dysocjacji zasady amonowej wynosi $1,77 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.35.** Obliczyć stałą hydrolizy etananu amonu wiedząc, że stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$, a stała dysocjacji wodorotlenku amonu równa jest $1,77 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.36.** W jakim stopniu zhydrolizowanym jest 0,015 molowy roztwór metanalu sodu, jeżeli stała dysocjacji kwasu metanowego wynosi $1,76 \cdot 10^{-4}$?
- 3.10.37.** Obliczyć stopień hydrolizy 0,05 molowego roztworu azotanu(V) amonu, jeżeli stała dysocjacji wodorotlenku amonu wynosi $1,77 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.38.** Obliczyć stopień hydrolizy i pH 0,01 molowego roztworu metanalu amonu, jeżeli stała dysocjacji kwasu metanowego wynosi $1,76 \cdot 10^{-4}$, a stała dysocjacji wodorotlenku amonu równa jest $1,77 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.39.** Obliczyć pH 0,03 molowego roztworu fluorku sodu, jeżeli stała dysocjacji kwasu fluorowodorowego wynosi $6,7 \cdot 10^{-4}$.
- 3.10.40.** Obliczyć pH 0,005 molowego roztworu etananu potasu, jeżeli stała dysocjacji kwasu etanowego równa jest $1,75 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.41.** Obliczyć stężenie molowe roztworu cyjanku sodu w którym stopień hydrolizy wynosi 0,5 % wiedząc, że stała dysocjacji kwasu cyjanowodorowego wynosi $7,2 \cdot 10^{-10}$.
- 3.10.42.** Obliczyć stężenie molowe roztworu chlorku amonu w którym stopień hydrolizy wynosi 2,3 % wiedząc, że stała dysocjacji wodorotlenku amonu wynosi $1,77 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.43.** Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego w 1 dm^3 0,03 mola kwasu etanowego i 0,5 mola etananu sodu. Stała dysocjacji kwasu etanowego wynosi $1,75 \cdot 10^{-5}$.

- 3.10.44.** Obliczyć pH roztworu buforowego otrzymanego przez zmieszanie 100 cm^3 0,2 molowego roztworu wodorotlenku amonu i 400 cm^3 0,01 molowego roztworu chlorku amonu. Stała dysocjacji wodorotlenku amonu wynosi $1,77 \cdot 10^{-5}$.
- 3.10.45.** W roztworze buforowym stężenie kwasu metanowego równe jest $0,04\text{ mol/dm}^3$, a stężenie metanalu sodu wynosi $0,2\text{ mol/dm}^3$. Obliczyć pH roztworu buforowego po dodaniu:
- $0,001\text{ mola HNO}_3/\text{dm}^3$,
 - $0,002\text{ mola KOH/dm}^3$.
- Stała dysocjacji kwasu metanowego wynosi $1,76 \cdot 10^{-4}$.
- 3.10.46.** Obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności CuCO_3 , jeżeli w 20 cm^3 wody rozpuszcza się $0,039\text{ mg}$ tej soli.
- 3.10.47.** W 4 dm^3 rozpuszcza się $14,15\text{ mg}$ CuCN . Obliczyć iloczyn rozpuszczalności tego związku.
- 3.10.48.** W 10 cm^3 wody rozpuszcza się $1,68 \cdot 10^{-8}\text{ mg}$ ZnS . Obliczyć iloczyn rozpuszczalności tego siarczku.
- 3.10.49.** Obliczyć iloczyn rozpuszczalności PbSO_4 , jeżeli w 500 cm^3 wody rozpuszcza się $17,27\text{ mg}$ tej soli.
- 3.10.50.** Obliczyć iloczyn rozpuszczalności MgCO_3 , jeżeli w 125 cm^3 wody rozpuszcza się $33,2\text{ mg}$ tej soli.
- 3.10.51.** Obliczyć iloczyn rozpuszczalności Ca_2O_4 , jeżeli w 600 cm^3 wody rozpuszcza się $3,408\text{ mg}$ tego związku.
- 3.10.52.** Ile gramów ZnCO_3 rozpuszcza się w 950 cm^3 wody, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tej soli wynosi $2,1 \cdot 10^{-11}$?
- 3.10.53.** Ile gramów Al(OH)_3 rozpuszcza się w 5 cm^3 wody, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego wodorotlenku wynosi $2,0 \cdot 10^{-32}$?
- 3.10.54.** Ile gramów CaCrO_4 rozpuszcza się w 100 dm^3 wody, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego związku wynosi $7,1 \cdot 10^{-14}$?
- 3.10.55.** Ile gramów CuCl rozpuszcza się w 825 cm^3 wody, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego chlorku wynosi $3,2 \cdot 10^{-7}$?
- 3.10.56.** Ile gramów $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ rozpuszcza się w 20 cm^3 wody, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego związku wynosi $4,1 \cdot 10^{-36}$?
- 3.10.57.** Ile gramów Ag_2SO_4 rozpuszcza się w 10 cm^3 wody, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tej soli wynosi $1,7 \cdot 10^{-5}$?
- 3.10.58.** W jakiej objętości wody rozpuszcza się $0,024\text{ g}$ Ag_2CrO_4 , jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego związku równy jest $2,4 \cdot 10^{-12}$?
- 3.10.59.** W jakiej objętości wody rozpuszcza się 10^{-5} g Fe_2S_3 , jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego siarczku wynosi $1,0 \cdot 10^{-88}$?
- 3.10.60.** W jakiej objętości wody rozpuszcza się $3 \cdot 10^{-4}\text{ g}$ BaC_2O_4 , jeżeli jego iloczyn rozpuszczalności równy jest $1,5 \cdot 10^{-8}$?
- 3.10.61.** W jakiej objętości wody rozpuszcza się $6,8 \cdot 10^{-4}\text{ g}$ Ag_3AsO_4 , jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego związku wynosi $1,0 \cdot 10^{-22}$?
- 3.10.62.** W jakiej objętości wody rozpuszcza się $0,025\text{ g}$ $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego związku wynosi $3,2 \cdot 10^{-10}$?
- 3.10.63.** W jakiej objętości wody rozpuszcza się $0,5\text{ g}$ MgNH_4PO_4 , jeżeli iloczyn rozpuszczalności tej soli wynosi $2,5 \cdot 10^{-13}$?
- 3.10.64.** Obliczyć rozpuszczalność Fe(OH)_2 w $0,0005$ molowym roztworze FeCl_2 . Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku żelaza(II) wynosi $8 \cdot 10^{-16}$?
- 3.10.65.** Obliczyć rozpuszczalność AgSO_4 w $0,0001$ molowym roztworze Na_2SO_4 . Iloczyn rozpuszczalności siarczynu(VI) srebra wynosi $1,7 \cdot 10^{-5}$?
- 3.10.66.** Obliczyć rozpuszczalność CuCO_3 w $0,05$ molowym roztworze Na_2CO_3 wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności tej soli miedzi wynosi $2,5 \cdot 10^{-10}$?

- 3.10.67.** Ile gramów Zn(OH)_2 rozpuszcza się w $0,5 \text{ dm}^3$ $0,0001$ molowego roztworu wodorotlenku sodu? Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku cynku wynosi $7,0 \cdot 10^{-18}$?
- 3.10.68.** Ile gramów BaC_2O_4 rozpuszcza się w 50 cm^3 $0,01$ molowego roztworu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$? Iloczyn rozpuszczalności BaC_2O_4 wynosi $1,5 \cdot 10^{-8}$?
- 3.10.69.** Ile cm^3 $0,001$ molowego roztworu AgNO_3 należy dodać do 750 cm^3 nasyconego roztworu AgCN , tak aby jego rozpuszczalność zmalała 10-krotnie? Iloczyn rozpuszczalności cyjanku srebra równy jest $2,0 \cdot 10^{-14}$?
- 3.10.70.** Ile cm^3 $0,01$ molowego roztworu wodorotlenku potasu należy dodać do 150 cm^3 nasyconego roztworu Cd(OH)_2 , tak aby rozpuszczalność wodorotlenku kadmu zmalała 50-krotnie? Iloczyn rozpuszczalności Cd(OH)_2 wynosi $2,8 \cdot 10^{-14}$?
- 3.10.71.** Obliczyć stężenie molowe roztworu KCN , w którym rozpuszczalność AgCN równa jest $2 \cdot 10^{-5}$ g. Iloczyn rozpuszczalności cyjanku srebra wynosi $2,0 \cdot 10^{-16}$?
- 3.10.72.** Ile gramów SnS_2 rozpuszcza się w 200 cm^3 nasyconego roztworu CdS ? Iloczyn rozpuszczalności SnS_2 i CdS wynoszą odpowiednio: $1,0 \cdot 10^{-70}$ i $7,0 \cdot 10^{-27}$.
- 3.10.73.** Ile gramów $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ rozpuszcza się w 750 cm^3 nasyconego roztworu $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$? Iloczyn rozpuszczalności ortofosforanu(V) baru i ortofosforanu(V) magnezu wynoszą odpowiednio: $6,0 \cdot 10^{-39}$ i $1,0 \cdot 10^{-13}$.
- 3.10.74.** Przy jakiej wartości pH z $0,00005$ molowego roztworu azotanu(V) kadmu zacznie wytrącać się osad Cd(OH)_2 , jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego wodorotlenku równy jest $2,8 \cdot 10^{-14}$.
- 3.10.75.** Iloczyn rozpuszczalności Fe(OH)_2 wynosi $8 \cdot 10^{-16}$. Do jakiej wartości pH należy doprowadzić $0,00001$ molowy roztwór FeSO_4 , aby 80% jonów żelaza(II) wytrąciło się w postaci wodorotlenku?

3.11. Odpowiedzi

- 3.11.1. Siła jonowa wynosi 0,045.
- 3.11.2. Wartość siły jonowej równa jest 0,025.
- 3.11.3. Współczynnik aktywności jonów wapnia wynosi 0,241.
- 3.11.4. Współczynnik aktywności jonów srebra wynosi 0,952.
- 3.11.5. Aktywność jonu żelaza(III) równa jest $0,001 \text{ mol/dm}^3$.
- 3.11.6. Aktywność jonu magnezu odpowiednio wynoszą: $7,44 \cdot 10^{-3}$ i $7,43 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$.
- 3.11.7. pH roztworu równe jest 4,538.
- 3.11.8. pH roztworu wynosi 1,42.
- 3.11.9. Roztwór wykazuje pH równe 10,56.
- 3.11.10. pH roztworu wynosi 11,48.
- 3.11.11. Roztwór posiada pH równe 1,523.
- 3.11.12. pH tak otrzymanego roztworu wynosi 12,73.
- 3.11.13. Otrzymany w wyniku zmieszania roztwór posiada pH równe 1,456.
- 3.11.14. Roztwór posiada pH równe 6,985.
- 3.11.15. Roztwór wykazuje pH równe 7,175.
- 3.11.16. Otrzymany roztwór posiada pH równe 1,28.
- 3.11.17. Roztwór wykazuje pH równe 1,87.
- 3.11.18. Należy dodać 735 cm^3 .
- 3.11.19. Stopień dysocjacji wynosi 0,038%.
- 3.11.20. Kwas zdysocjowany jest w 4,18%.
- 3.11.21. Stężenie molowe wynosi $0,0048 \text{ mol/dm}^3$.
- 3.11.22. Stała dysocjacji kwasu metanowego wynosi $1,756 \cdot 10^{-4}$.
- 3.11.23. Roztwór amoniaku posiada pH równe 11,64.
- 3.11.24. Roztwór kwasu metanowego wykazuje pH równe 2,386.
- 3.11.25. Stężenie molowe kwasu równe jest $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.11.26. Jest to roztwór $1,228 \cdot 10^{-6}$ molowy.
- 3.11.27. Należy dodać $2264,75 \text{ cm}^3$ wody.
- 3.11.28. Należy dodać $477,6 \text{ cm}^3$ wody.
- 3.11.29. Roztwory odpowiednio wykazują pH: 2,906 i 2,184. Różnica wynosi więc 0,722 jednostki.
- 3.11.30. Należy dodać $167,3 \text{ cm}^3$ wody.
- 3.11.31. Roztwór kwasu posiada pH równe 4,02.
- 3.11.32. Roztwór kwasu wykazuje pH równe 6,11.
- 3.11.33. Stała hydrolizy azotanu (III) sodu wynosi $2,5 \cdot 10^{-11}$.
- 3.11.34. Stała hydrolizy chlorku amonu wynosi $5,65 \cdot 10^{-10}$.
- 3.11.35. Stała hydrolizy etanianu amonu wynosi $3,23 \cdot 10^{-5}$.
- 3.11.36. Stopień hydrolizy równy jest $6,15 \cdot 10^{-5}$.
- 3.11.37. Stopień hydrolizy wynosi $1,06 \cdot 10^{-4}$.
- 3.11.38. Stopień hydrolizy wynosi $1,788 \cdot 10^{-3}$, a pH roztworu równe jest 6,50.
- 3.11.39. Roztwór posiada pH równe 7,83.
- 3.11.40. pH roztworu równe 10,53.
- 3.11.41. Stężenie molowe roztworu równe jest 0,553.
- 3.11.42. Stężenie roztworu wynosi $1,043 \cdot 10^{-6}$.
- 3.11.43. Roztwór buforowy posiada pH równe 5,98.
- 3.11.44. Roztwór buforowy wykazuje pH wynoszące 10,95.
- 3.11.45. Roztwór buforowy będzie miał pH: a) 3,086, b) 3,029.

- 3.11.46. Iloczyn rozpuszczalności CuCO_3 wynosi $2,5 \cdot 10^{-10}$.
- 3.11.47. Iloczyn rozpuszczalności CuCN wynosi $9,998 \cdot 10^{-10}$.
- 3.11.48. Iloczyn rozpuszczalności ZnS wynosi $3 \cdot 10^{-22}$.
- 3.11.49. Iloczyn rozpuszczalności PbSO_4 wynosi $1,3 \cdot 10^{-8}$.
- 3.11.50. Iloczyn rozpuszczalności MgCO_3 wynosi $9,998 \cdot 10^{-6}$.
- 3.11.51. Iloczyn rozpuszczalności CaC_2O_4 wynosi $1,969 \cdot 10^{-9}$.
- 3.11.52. W 950 cm^3 wody rozpuszcza się $5,44 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ ZnCO_3 .
- 3.11.53. W 5 cm^3 wody rozpuszcza się $2,035 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ Al(OH)_3 .
- 3.11.54. W 100 dm^3 wody rozpuszcza się $415,67 \text{ g}$ CaCrO_4 .
- 3.11.55. W 825 cm^3 wody rozpuszcza się $0,0462 \text{ g}$ CuCl .
- 3.11.56. W 20 cm^3 wody rozpuszcza się $5,897 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$.
- 3.11.57. W 10 cm^3 wody rozpuszcza się $5,05 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ Ag_2SO_4 .
- 3.11.58. $0,024 \text{ g}$ Ag_2CrO_4 rozpuszcza się w 857 cm^3 wody.
- 3.11.59. $1 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ Fe_2S_3 rozpuszcza się w $4,883 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3$ wody.
- 3.11.60. $3 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ BaC_2O_4 rozpuszcza się w $10,88 \text{ cm}^3$ wody.
- 3.11.61. $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ Ag_3AsO_4 rozpuszcza się w $1,059 \text{ dm}^3$ wody.
- 3.11.62. $0,025 \text{ g}$ $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ rozpuszcza się w 202 cm^3 wody.
- 3.11.63. $0,5 \text{ g}$ MgNH_4PO_4 rozpuszcza się w $57,94 \text{ dm}^3$ wody.
- 3.11.64. Rozpuszczalność równa jest $6,325 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.11.65. Rozpuszczalność wynosi $2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.11.66. Rozpuszczalność równa jest $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$.
- 3.11.67. Rozpuszcza się $3,465 \cdot 10^{-8} \text{ g}$ Zn(OH)_2 .
- 3.11.68. Rozpuszcza się $1,6875 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ BaC_2O_4 .
- 3.11.69. Należy dodać $0,1 \text{ cm}^3$ roztworu.
- 3.11.70. Należy dodać $4,162 \text{ cm}^3$ roztworu.
- 3.11.71. Stężenie molowe roztworu KCN równe jest $1,34 \cdot 10^{-9}$.
- 3.11.72. Rozpuszcza się $5,23 \cdot 10^{-43} \text{ g}$ SnS_2 .
- 3.11.73. Rozpuszcza się $1,74 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 3.11.74. Osad zaczyna się wytrąca przy pH 9,37.
- 3.11.75. pH roztworu powinno być równe 9,0.

Układ okresowy pierwiastków

	1																	18
1	1 H Wodór 1,00797	2																2 He Hel 4,0026
2	3 Li Lit 6,941	4 Be Beryl 9,0122																
3	11 Na Sód 22,9898	12 Mg Magnez 24,312																
4	19 K Potas 39,102	20 Ca Wapń 40,08	21 Sc Skand 44,956	22 Ti Tytan 47,90	23 V Wanad 50,942	24 Cr Chrom 51,996	25 Mn Mangan 54,938	26 Fe Żelazo 55,847	27 Co Kobalt 58,933	28 Ni Nikiel 58,71	29 Cu Miedź 63,54	30 Zn Cynk 65,37	31 Ga Gal 69,72	32 Ge German 72,59	33 As Arsen 74,992	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,909	36 Kr Krypton 83,80
5	37 Rb Rubid 85,4678	38 Sr Stront 87,62	39 Y Itr 88,905	40 Zr Cyrkon 91,22	41 Nb Niob 92,906	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technet (99)	44 Ru Ruten 101,07	45 Rh Rod 102,905	46 Pd Pallad 106,4	47 Ag Srebro 107,870	48 Cd Kadm 112,40	49 In Ind 114,82	50 Sn Cyna 118,69	51 Sb Antymon 121,75	52 Te Tellur 127,60	53 I Jod 126,9045	54 Xe Ksenon 131,30
6	55 Cs Cez 132,905	56 Ba Bar 137,34	*	72 Hf Hafn 178,49	73 Ta Tantal 180,948	74 W Wolfram 183,85	75 Re Ren 186,2	76 Os Osm 190,2	77 Ir Iryd 192,2	78 Pt Platyna 195,09	79 Au Złoto 196,9665	80 Hg Rtęć 200,59	81 Tl Tal 204,37	82 Pb Ołów 207,2	83 Bi Bismut 208,9806	84 Po Polon 207,2	85 At Astat (210)	86 Rn Radon 222
7	87 Fr Frans (223)	88 Ra Rad 226	*	104 Rf Rutherford (267)	105 Db Dubn (268)	106 Sg Seaborg (271)	107 Bh Bohr (272)	108 Hs Has (270)	109 Mt Meitner (276)	110 Ds Darmstadt (281)	111 Rg Roentgen (286)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (293)	117 Uus	118 Uuo (294)

* Lantanowce	57 La Lantan 138,90	58 Ce Cer 140,12	59 Pr Prazeodym 140,907	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promet (145,8)	62 Sm Samar 150,35	63 Eu Europ 151,96	64 Gd Gadolin 157,25	65 Tb Terb 158,925	66 Dy Dysproz 162,50	67 Ho Holm 164,93	68 Er Erb 167,26	69 Tm Tul 168,934	70 Yb Iterb 173,04	71 Lu Lutet 174,97
** Aktynowce	89 Ac Aktyn (227)	90 Th Tor 232,038	91 Pa Protaktyn (231)	92 U Uran 238,03	93 Np Neptun (237)	94 Pu Pluton (242)	95 Am Ameryk (243)	96 Cm Kiur (247)	97 Bk Bekerel (249)	98 Cf Kaliforn (251)	99 Es Einstein (254)	100 Fm Ferm (253)	101 Md Mendelew 144,24	102 No Nobel	103 Lr Lorens